

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Кафедра металлургии тяжелых цветных
металлов

Допустить к защите _____

Зав.кафедрой д.т.н., проф. С.С.Набойченко

«_____» _____ 2016 г.

**«Исследование восстановительной способности
расплавов Ca – CaCl₂ и Na – NaCl»**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Пояснительная записка

22.04.02 179170 013 ПЗ

Руководитель

Проф., д.х.н.

(подпись)

Лебедев В.А.

(расшифровка подписи)

Нормоконтролер

Ст.преп., к.т.н.

(подпись)

Письмак В.Н.

(расшифровка подписи)

Студент

МТ-240301

(подпись)

Поляков В.В.

(расшифровка подписи)

Екатеринбург 2016

РЕФЕРАТ

В состав диссертации входит:

– Пояснительная записка: 72 с., 22 рис., 4 табл., 18 источников.

ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ, КАЛЬЦИЙ, ТИТАН, НАТРИЙ, РАСТВОРИМОСТЬ, ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ, ХЛОРИД НАТРИЯ, ДИХЛОРИД ЖЕЛЕЗА, ДИХЛОРИД ТИТАНА, НАСЫЩЕНИЕ.

Целью работы являлось разработка интенсивных способов получения порошкообразных железа или титана, при смешении расплавов содержащих их хлориды с расплавленными солевыми восстановителями Ca-CaCl_2 и Na-NaCl .

В результате проведенной работы была показана возможность получения порошкообразного металлического железа и продукта, содержащего недовосстановленные соединения титана. Проведены микроскопические, рентгенофазовые, микрорентгеноскопические и гранулометрические анализы полученных порошков. Вскрыты причины недовосстановления титана, которые необходимо устранить в будущем. Разрабатываемый способ позволяет увеличить производительность по сравнению с методом Кролла благодаря тому, что процесс восстановления протекает в объеме расплава, а не только на границе раздела солевой и металлической фаз.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ТИТАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	9
2 СВОЙСТВА ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ.....	12
3 ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИТАНА.....	14
3.1 Титан в авиации, ракетостроении и космической технике.....	14
3.2 Титан в судостроении.....	15
4 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНА.....	16
4.1 Восстановительная рудотермическая электроплавка.....	18
4.2 Производство тетрахлорида титана.....	19
4.3 Восстановление тетрахлорида титана магнием в атмосфере гелия или аргона.....	20
4.4 Вакуумная дистилляция.....	20
4.5 Плавка слитков в электродуговых печах.....	21
5 ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТИТАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	23
5.1 Процесс FFC.....	23
5.2 Разрабатываемые процессы электролитического получения титана.....	29
6 ИССЛЕДОВАНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ РАСПЛАВОВ Ca – CaCl ₂	32
6.1 Материалы, используемые в наших экспериментах.....	32
6.2 Подготовка материалов.....	33
6.2.1 Подготовка аргона.....	33
6.2.2 Обезвоживание хлорида кальция и хлорида бария.....	34
6.2.3 Подготовка расплава Ca – CaCl ₂	35
6.2.4 Приготовление расплава BaCl ₂ – CaCl ₂ – FeCl ₂	39
6.3 Восстановление железа из расплава BaCl ₂ –CaCl ₂ –FeCl ₂ расплавом Ca– CaCl ₂	43
6.4 Результаты опытов и их обсуждение.....	44

7 ИССЛЕДОВАНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ	
РАСПЛАВОВ Na–NaCl.....	51
7.1 Материалы, используемые в наших экспериментах.....	51
7.2 Сушка и переплав NaCl.....	52
7.3 Насыщение расплава NaCl натрием, растворение титанового стержня и восстановление $TiCl_2$	53
7.4 Приготовление расплава Na–NaCl.....	54
7.5 Растворение титанового стержня.....	56
7.6 Результаты и выводы.....	57
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	69
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	70

ВВЕДЕНИЕ

Ни один конструкционный металл не знал такой длительной истории исследований, как титан. Первые попытки выделить чистый материал заканчивались неудачно. Исследователи получали металл с высоким содержанием примесей кислорода, азота, серы, фосфора, водорода и др., в результате чего, выделенный металл был весьма хрупким и признавался бесполезным для дальнейшего использования. Чистый титан (содержание примесей менее 0,1%) впервые был получен в 1875 году русским ученым Д.К. Кирилловым, но его работа осталась незамеченной. Полученный в 1925 г. Ван Аркелем и де Буром иодидным методом чистейший титан оказался пластичным и технологичным металлом со многими ценными свойствами, которые привлекли к нему внимание широкого круга конструкторов и инженеров. В 1940 г. Кролль предложил магниетермический способ извлечения титана из руд, который является основным и в настоящее время.

Исследования физико-химических свойств металлического титана приводили к почти фантастическим результатам. Оказалось, что титан, будучи почти вдвое легче железа (плотность титана 4,5 г/см³), по прочности превосходит многие стали. Титан всего в полтора раза тяжелее алюминия, но зато в шесть раз прочнее и он сохраняет свою прочность при температурах до 500°C (а при добавке легирующих элементов—до 650°C), в то время как прочность алюминиевых и магниевых сплавов резко падает уже при 300°C.

Титан обладает значительной твердостью: он в 12 раз тверже алюминия, в 4 раза—железа и меди. Еще одна важная характеристика металла—предел текучести, который почти в 18 раз выше, чем у алюминия.

Титан обладает значительным электросопротивлением: если электропроводность серебра принять за 100, то электропроводность меди равна 94, алюминия—60, железа и платины—15, а титана—всего 3,8. Это свойство, как и немагнитность титана, представляет интерес для радиоэлектроники и электротехники.

Замечательна устойчивость титана против коррозии. На пластинке из этого металла за 10 лет пребывания в морской воде не появилось и следов коррозии. Поэтому не случаен интерес к титану авиаконструкторов, судостроителей и гидростроителей.

Титан относится к числу наиболее распространённых в природе элементов, его содержание в земной коре составляет 0,6% (весовых). Встречается главным образом в виде двуокиси или её соединений - титанатов. Известно свыше 60 минералов, в состав которых входит титан. Основным сырьём для получения титана являются ильменит и рутил.

Магнийтермический способ производства титана (способ Кролла) позволяет получать высококачественный металл, но многостадийность процесса и периодичность вносит существенный вклад в повышение себестоимости получаемого титана. По этим причинам в настоящее время ведется разработка альтернативных процессу Кролля более эффективных и экономичных способов производства титана.

Из исследующихся электрохимических процессов наиболее проработанным и перспективным представлялся процесс FFC, предусматривающий восстановление титана, изготовленного из диоксида титана катода в солевом расплаве CaCl_2 с выделением смеси CO и CO_2 на графитовом аноде—процесс FFC.

В процессе реализуется электрохимическое обескислороживание твердого диоксида титана, изначально применявшаяся Окабе и др. для рафинирования металлического титана. Авторами процесса доложено, что фиксируя определенный электродный потенциал катода, возможно удалять кислород из диоксида титана, получая при этом металл высокой чистоты, сходный по морфологии с полученной магнийтермическим способом губкой. В лабораторных условиях авторы продемонстрировали протекание реакции восстановления на выполненном из твердого TiO_2 катоде при температуре 950°C , окисление анионов кислорода с выделением CO_2 на графитовом аноде.

В процессе FFC имеются некоторые проблемы которые не позволяют применить процесс в промышленных масштабах: образование перовскитов; выделение CO_2 , CO в процессе электролиза, которые могут реагировать с CaO и образовывать карбонаты; высокие затраты электроэнергии; низкое качество порошка.

В настоящее время разрабатывается непрерывный метод восстановления титана из TiCl_4 растворами Ca в его расплавленном хлориде.

В начале XX в. многие исследователи пытались получить в чистом виде соль CaCl , но все их попытки не были успешными. Позднее стало ясно, что структура электронной оболочки иона Ca^+ ($4s^1$) устойчива только при высоких температурах и даже в этих условиях ион Ca^+ стремится отдать свой валентный электрон с $4s$ -уровня любому окислителю, чтобы обрести устойчивую электронную оболочку аргона, которой обладает ион Ca^{2+} . По этой причине реакция ($\text{Ca} + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Ca}^+$) легко может идти в обратном направлении, а расплавы $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$ обладают мощными восстановительными свойствами. Если в эти расплавы ввести какие-либо окислители, например, ионы Me^{2n+} или оксид MeO_n , они будут восстановлены до металла в объеме электролита.

1 ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ТИТАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В 1950–е годы в СССР началось бурное развитие авиационной и ракетной техники, создание отечественного подводного флота и атомной промышленности. Всё это требовало применения новых материалов, соответствующих жёстким требованиям эксплуатационных характеристик, одним из таких материалов стал титан. 9 марта 1954 года Совет Министров СССР принял постановление № 407—177 «О мерах по реализации производства титана» для нужд реактивной техники, в котором ставилась задача разработки и внедрения в производство технологии изготовления листов из технического титана и его сплавов из слитков весом 100—500 кг. Организация подобного производства была начата в Верхней Салде на заводе № 519 МЦМ в октябре 1954 года [1].

Решением Совета Министров СССР от 21 июня 1956 года перед заводом в Верхней Салде была поставлена задача: начать крупносерийное производство слитков и полуфабрикатов из титановых сплавов, с выпуска 5,5 тыс. т в 1957 году до 25 тыс. т в 1960 [2]. На базе Березниковского магниевого завода (БМЗ) предполагалось построить новый титано-магниевый комбинат с производством 8 тысяч тонн титана в слитках в год.

В 1956 году на Берёзовском магниевом заводе № 95 началось освоение технологии производства труб, титановых профилей, производства штамповок и поковок из титановых сплавов [3]. С 1958 года на предприятии началось серийное производство слитков, с 1959 года — штампованных и прессованных изделий из титановых сплавов, а в 1960-м разработана и внедрена технология производства высокопроцентного (70 %) ферротитана.

С 1957 по 1990 годы ВСМПО являлось крупнейшим поставщиком полуфабрикатов из титана для аэрокосмической и военной промышленности, судостроения. В 1960—1980-е годы здесь вступают в строй мощные специализированные цехи: кузнечно-прессовый, оснащенный уникальным оборудованием (в том числе один из крупнейших в мире вертикальный

гидравлический пресс усилием 75 тыс. тс), плавильный (в 1976 году здесь был выплавлен крупнейший в мире титановый слиток массой 15 т), листо- и сортопрокатный, осваиваются технологии выпуска широкой номенклатуры продукции ответственного назначения [4].

В начале 1990–х гг. СССР был самым крупным в мире производителем титана. На предприятиях страны в год изготавливалось около 90 тыс. т титановой губки и 100 тыс. т слитков.

Это было в полтора раза больше, чем тогда производилось на всех предприятиях США, Европы и Японии.

В Советском Союзе был единый комплекс по производству титана. Он состоял из четырех заводов. Три предприятия производили титановую губку —Березниковский (Урал), Запорожский (Украина), Каменогорский (Казахстан). Произведенная губка поступала на завод в г. Верхняя Салда (Урал), где полуфабрикат перерабатывали в слитки и заготовки. После этого эти изделия поступали на авиационные, моторостроительные и судостроительные заводы.

Объемы производства титановой губки в России (на Урале) и в странах СНГ в 1992–2005 гг. демонстрирует таблица 1.1.

Таблица 1.1- Производство титановой губки в странах СНГ в 1992–2005 гг., тыс. т.

Страны	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2003	2004	2005
Всего в СНГ	62,4	38,3	20,0	24,5	21,4	36,3	35,9	31,7	42,3	49,7	54,0
Россия (Урал)	33,4	23,3	10,0	14,7	9,3	23,2	21,9	16,2	23	26	27,0
Казахстан	17,0	15,0	10,0	9,8	12,1	13,1	12,8	13,0	12,5	16,5	19,0
Украина	12,0	6,0	5,0	–	–	–	1,2	2,5	6,8	7,2	8,0
Всего в мире	94,1	67,0	46,7	52,5	56,3	70,8	70,5	60,6	65,3	78,0	102,5
Доля Урала в%	34,5	34,8	21,4	28,0	16,5	32,8	31,1	26,7	35,2	33,3	26,3

В 1998 г. Было создано ОАО «Корпорация ВСМПО–АВИСМА». Ныне эта корпорация является крупнейшей в мире интегрированным производителем титановой продукции, в первую очередь аэрокосмического назначения. В начале XXI в. корпорация производила 25% губчатого титана и около 21% полуфабрикатов из титановых сплавов от общего объема мирового выпуска.

АВИСМА (Березниковский титаномагниевого комбинат) является филиалом ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА». В начале 1990–х гг., обеспечив свою продукцию сертификатами качества, АВИСМА уверенно вышла на внешний рынок. Сейчас на ее долю на мировом рынке приходится до 30% объема выпуска титановой продукции, 25% титановых полуфабрикатов и до 10% магния. Титановая продукция Березниковского комбината признана одной из лучших в мире.

В 1998 г. удалось структурно объединить производство титановой губки и глубокую переработку титана.

АВИСМА расширяет сырьевую базу, используя конъюнктуру, покупает ильменитовый концентрат из Вьетнама, Индии, Казахстана, титановый шлак из Норвегии. В 2003 г. АВИСМА и крупнейшая американская компания по производству спецматериалов «Allegheny Technologies Incorporated (ATI)» создали совместное предприятие Uniti с целью расширения производства и сбыта продукции из технического титана для так называемых «неаэрокосмических» потребителей.

В 1994 г. список потребителей продукции составили 33 фирмы США, Японии и Европы. Важнейшим событием стало начало сотрудничества с мировой аэрокосмической фирмой США «Боинг». В результате усилий объединения Россия вышла в 1996 г. на второе, а в 1997 г. на первое место в мире по экспорту титановой продукции.

ВСМПО сотрудничает с более чем с 1500 организациями в России и странах СНГ, с 260 фирмами из 40 стран мира.

2 СВОЙСТВА ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Титан и его сплавы обладают прочностью до 140 кг/мм^2 . В этом отношении они стоят в одном ряду с большинством марок легированных сталей. Удельный вес титана составляет 56% удельного веса стали, а по коррозионной стойкости он не уступает платине. По распространенности в земной коре титан занимает среди всех элементов девятое место.

Объемноцентрированная кубическая решетка представляет собой куб, в каждом углу и центре которого находится по одному атому. Для титана сторона элементарной ячейки равна $3,3065 \text{ \AA}$.

Температура плавления. Температура плавления титана равна 1668°C . Она превышает температуру плавления стали приблизительно на 200°C и температуру плавления алюминия на 1100°C .

Удельная теплоемкость. Удельная теплоемкость титана равна $0,142 \text{ кал/г град}$ (значения удельной теплоемкости для нержавеющей стали и алюминия соответственно равны $0,11$ и $0,214 \text{ кал/г град}$).

У титана два электрона находятся на третьей оболочке и два на четвертой. Если в металлах электроны начинают размещаться на внешних оболочках еще до окончательного заполнения внутренних оболочек, то такие металлы называют переходными. Необычные физические свойства титана объясняются подобным расположением электронов. Из других переходных металлов можно назвать хром, марганец, железо, кобальт и никель.

Атомный вес титана равен $47,88$, тогда как для алюминия он составляет $26,97$, а для железа— $55,84$.

Структура кристаллической решетки. Кристаллическую структуру можно представить себе как физически однородное тело, в котором атомы располагаются в периодическом порядке. Подобное расположение атомов определяет физические свойства металлов. Металлы кристаллизуются по большей части в кубической объемно–центрированной или гранецентрированной и в гексагональной плотно упакованной решетках.

Рентгеновское исследование титана показало, что до температуры около 882 °С титан имеет плотно упакованную гексагональную структуру, известную под названием α -модификации.

Коэффициент линейного расширения. Титан имеет незначительный коэффициент линейного расширения, равный $9 \cdot 10^{-6}$ (для нержавеющей стали, меди и алюминия значения этого коэффициента соответственно равны 14; 29,7 и $25,2 \cdot 10^{-6}$).

Теплота сгорания. При сжигании или окислении металлов происходит выделение тепла. Количество теплоты, выделяемое при полном окислении единицы массы металла, называется его теплотворной способностью. Для титана эта характеристика составляет 218 ккал/моль.

Электропроводность и удельное электросопротивление. Движение электронов в металле, вызываемое разностью потенциалов, известно под названием электропроводности. На эту электрическую характеристику большое влияние оказывает атомная структура металла. Титан—плохой проводник электричества. Если электропроводность меди считать равной 100%, то электропроводность титана составит 3,1%. Отсюда следует, что титан нельзя применять в тех случаях, когда проводимость является фактором первостепенной важности. В целях сопоставления можно указать, например, что электропроводность нержавеющей стали составляет 3,5% (электропроводности меди), а алюминиевого сплава 75ST 30%.

Электрическое сопротивление материала есть сопротивление потоку электронов. Поскольку титан принадлежит к числу плохих проводников, он должен обладать высоким электрическим сопротивлением. Удельное электросопротивление титана при 20°С равно $42 \cdot 10^{-6}$ ом·см (для нержавеющей стали и алюминия соответствующие значения составляют 49,5 и $3,96 \cdot 10^{-6}$ ом·см).

3 ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИТАНА

При существующих высоких ценах на титан его применяют преимущественно для производства военного оборудования, где главная роль принадлежит не стоимости, а техническим характеристикам. Тем не менее известны случаи использования уникальных свойств титана для гражданских нужд. Титан применяют: в авиации, судостроении, в цветной металлургии, целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, энергомашиностроении, медицинской промышленности, лакокрасочной промышленности, бумажной промышленности, в производстве пластмасс, производстве химических волокон, производство искусственных кож, атомной энергетики, приборостроении, электронике, экспедиционном и спортивном снаряжении, бытовой техники, монументальном искусстве.

Перспективной областью применения сплавов титана является глубокое и сверхглубокое бурение.

По мере снижения цен на титан и роста его производства применение этого металла в военных и гражданских целях будет все больше расширяться.

3.1 Титан в авиации, ракетостроении и космической технике

Большую потребность в титане и его сплавах, обусловленную чрезвычайно высокими физико-механическими свойствами этого металла, впервые испытала авиационная промышленность. Сегодня авиационная и космическая техника в основном определяет потребность в титане и диктует темпы развития производства этого металла.

Вплоть до конца 60-х гг. титан в авиационной технике шел главным образом на изготовление газовых турбин. В 70–80-х гг. титановые сплавы широко применяются для изготовления различных деталей планерной части самолетов: лонжеронов, балок, шпангоутов, деталей шасси и т. п. По сравнению с деталями из стали выигрыш почти 40% по массе.

Очень широко стал применяться жаропрочный листовой титан для обшивки корпусов новейших сверхзвуковых самолетов. Например, в американском сверхзвуковом истребителе F-14 использовано более 3 т (или 30% массы планера) титана, в лайнере "Боинг-2707", берущем на борт 300 пассажиров и летящем с двойной звуковой скоростью, – 47 т титана (90% массы), в истребителе-перехватчике F-12A – 3,3 т (95% массы).

Широко используется титан в пассажирских сверхзвуковых и сверхместительных самолетах-аэробусах. В советском аэробусе Ту-144 – несколько тысяч деталей из литого титана. Наиболее нагревающиеся части его (мотогондолы двигателей, элероны, рули поворота и др.) выполнены полностью из титана. Во французском "Конкорде" титан широко использован в конструкциях двигателя. В наиболее крупных аэробусах типа "Боинг-747" и Ил-86 в конструкциях и турбореактивных двигателях используется более 20 т титана в каждом. В аэробусах применено более 2,5 млн штук титановых заклепок, только они одни облегчили вес гигантских самолетов на несколько тонн.

Практически незаменим, стал титан в ракетостроении и космической технике.

3.2 Титан в судостроении

Стойкость титана и его сплавов при воздействии морской воды делает их незаменимыми материалами для обшивки судов, производства деталей насосов, трубопроводов и для других целей морского судостроения.

Главные свойства титана, которые открывают ему большие перспективы в морском судостроении – это малая плотность, феноменальная коррозионная стойкость металла в морской воде, стойкость к эрозии и кавитации.

4 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНА

Магнийтермическое производство титана (процесс Кролла). Губчатый титан, являющийся первичным продуктом в производстве титана, производится мировой промышленностью магнийтермическим способом, изобретенным Вильгельмом Юстином Кроллем и запатентованным в 1940 г. Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рисунке 4.1.

Титан выпускают в виде губки или слитков, которые затем перерабатывают на лист, профили, трубы, поковки и другие полуфабрикаты. Технологическая схема производства титана состоит из шести основных переделов.

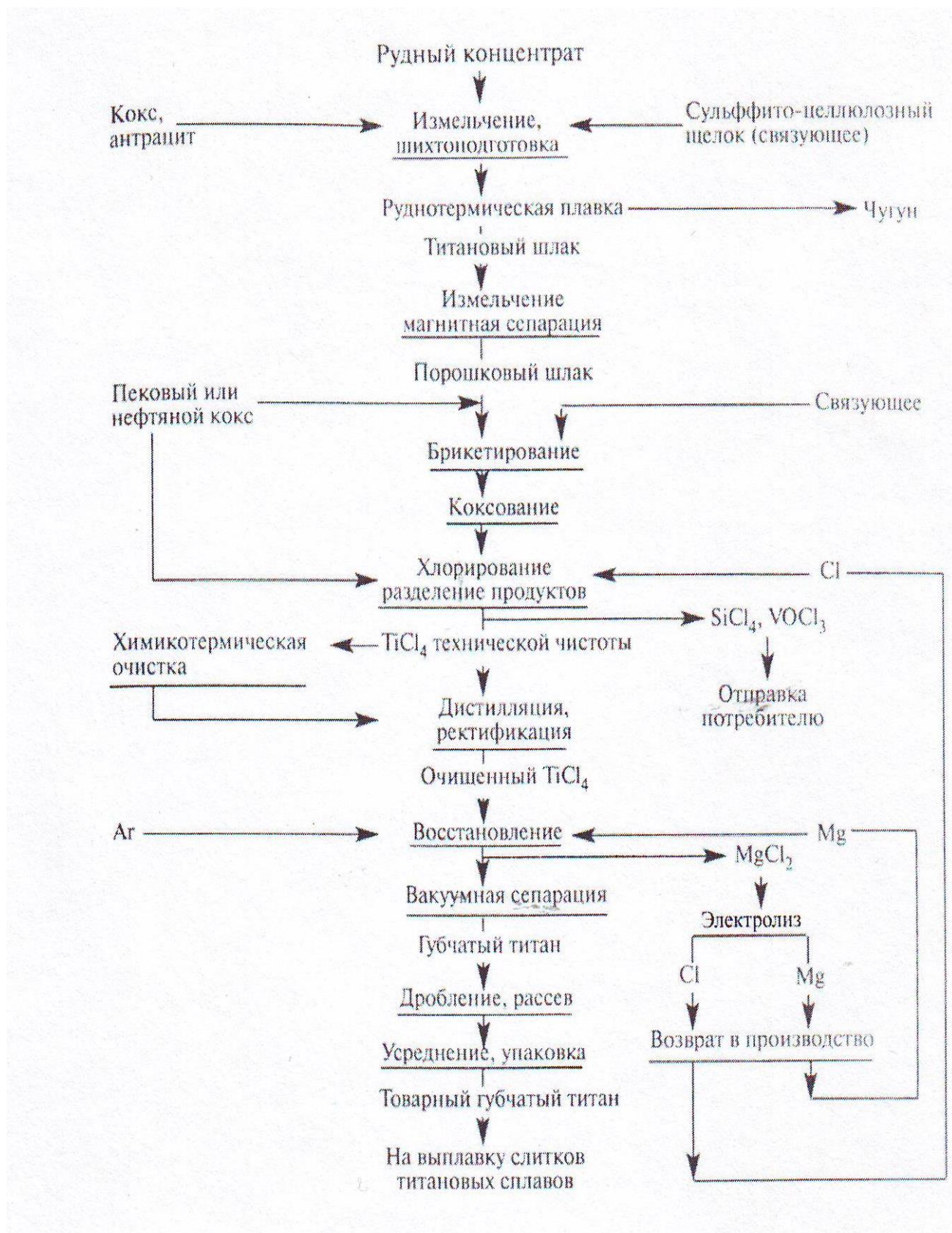


Рисунок 4.1 - Принципиальная технологическая схема производства титана методом Кролла.

4.1 Восстановительная рудотермическая электроплавка.

Для разделения оксидов титана, железа и других элементов, входящих в состав ильменитовых концентратов в промышленном масштабе используют восстановительную рудотермическую электроплавку. Основной процесс плавки описывается в общем виде уравнением:

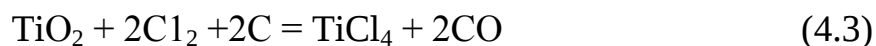


Цель плавки—избирательное восстановление оксидов железа, которые восстанавливаются до металлического состояния с получением чугуна, а титан в виде TiO_2 переходит в шлак.

Плавку стремятся вести с минимальной добавкой флюсов или совсем без них, чтобы не снижать содержания TiO_2 в шлаках меньше 82–87%. Титановые шлаки имеют высокую температуру плавления (выше 1500 °С) и значительную вязкость, что обуславливает применение для восстановительной плавки электрических печей. В качестве восстановителя при плавке используют антрацит, нефтяной или пековый кокс. Шлак и чугун периодически сливают в общую изложницу. Температура шлака на выпуске составляет 1570–1650 °С. Чугун и титансодержащие шлаки после соответствующей подготовки поступают на следующий передел. Извлечение титана в шлак составляет ~ 96–96,5 %. Преимуществом рудотермической плавки по сравнению с термомеханическими способами переработки концентратов является возможность осуществления процесса в агрегатах большой единичной мощности и производительности с получением двух товарных продуктов—высокотитанового шлака и попутно получаемого металла. Для некоторых видов коллективных титановых концентратов данная плавка является по сей день единственным эффективным способом разделения оксидов титана и железа.

4.2 Производство тетрахлорида титана

Производство тетрахлорида титана включает пять основных переделов: подготовки сырья, хлорирования, конденсации, очистки тетрахлорида титана и переработки отходов. Титановые шлаки дробят в щековой и конусных дробилках, измельчают в шаровых мельницах до содержания фракции крупностью более 0,1 мм не более 10 %. Нефтяной кокс дробят в щековой и молотковой дробилках до крупности более 0,2 мм. Металлическое железо из шлака удаляют магнитной сепарацией до содержания менее 4 %, после чего шлак подают на хлорирование. Цель хлорирования – разделение образующегося при хлорировании тетрахлорида титана и сопутствующих хлоридов. Процесс хлорирования титановых шлаков с коксом в солевых хлораторах или аппаратах кипящего слоя с образованием тетрахлорида титана при 700–900°C описывается реакциями:

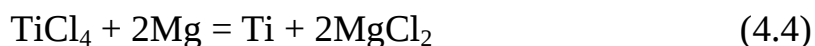


Хлор для хлорирования шлаков поступает в виде анодного газа из магниевых электролизеров. Получаемый в результате конденсации технический тетрахлорид титана содержит, %: 97–99 TiCl_4 ; 1,5–2,5 SiCl_4 ; 0,02–0,003 FeCl_3 и до 0,2 V. Степень извлечения титана в этот продукт – 92–93%. Очистка тетрахлорида титана от примесей Fe, Cr, Ni, Mg, Mn производится методом дистилляции, основанным на различии летучестей присутствующих хлоридов, т. е. на различии температур их кипения, °C: 136– TiCl_4 ; 319– FeCl_3 ; 164– VC1_4 ; 127– VOC1_3 ; 57– SiCl_4 . Очищенный тетрахлорид титана содержит примеси Al, V, Cr, Cu, Si, Mn, Ta, Nb, Zr в количествах 10^3 – 10^5 %. Степень извлечения титана в очищенный продукт из технического

тетрахлорида составляет около 96%. Чистый TiCl_4 является сырьем для получения металлического титана.

4.3 Восстановление тетрахлорида титана магнием в атмосфере гелия или аргона

В заполненную аргоном стальную реторту, где находится расплавленный магний, поступает тетрахлорид титана, пары которого взаимодействуют с магнием по реакции:



Процесс ведут в интервале температур 720–970 °С. Нижний предел ограничен температурой плавления MgCl_2 (714 °С), а верхний – началом взаимодействия титана с железом реторты, которое сопровождается образованием эвтектики титан–железо. Оптимальную температуру (850-900 °С) поддерживают регулированием скорости подачи хлорида титана. При температурах процесса, теоретически, материалы в реторте должны расслаиваться на три слоя: жидкий магний, хлорид магния и губчатый титан. В процессе восстановления большая часть жидких фаз впитывается образующимся губчатым металлом, что замедляет реакцию восстановления. Для обнажения поверхности губки и более эффективного использования рабочего объема реторты хлористый магний периодически выпускают, затем направляют в магниевое производство. Образованная реакционная масса, содержащая в среднем 55–65%Ti, 25–35% MgCl_2 и 9–12% Mg направляется на вакуумную дистилляцию.

4.4 Вакуумная дистилляция

Процесс основан на относительно высокой упругости паров магния и его хлорида при 850-950°С по сравнению с титаном. Так, при 900°С

упругость пара для Mg составляет 97 мм рт.ст., для $MgCl_2$ —7 мм рт. ст., для титана это значение близко к нулю. Температура дистилляции обычно 950–1000°C, вакуум внутри реторты—порядка 0,01 Па. При нагреве в вакууме из реакционной массы возгоняют магний и его хлорид, пары которых образуют в конденсаторе кристаллическую друзу, которую отправляют в цех производства магния. Процесс вакуумной очистки губчатого титана продолжается 50–60 ч для аппарата вместимостью 2 т губки.

4.5 Плавка слитков в электродуговых печах

Титановая губка в чистом виде или в смеси с легирующими добавками переплавляется на слитки.

Процесс Кролла имеет несколько недостатков:

1. Процесс периодически, ведется в жестких условиях дозированной загрузки, которые ведут к дорогостоящим простоям оборудования.
2. Низкая реакционная кинетика магнитермии т.к. процесс реализуется лишь на границе раздела магния с солевым расплавом.
3. Процесс требует приготовления, очистки и использования быстроиспаряющегося и едкого тетрахлорида титана, используемого в качестве основного сырья, и связанных с ним вопросов здравоохранения и безопасности.
4. Для получения тетрахлорида титана используют только дорогостоящий рутил или титановый шлак.
5. Необходимо регенерировать магний и хлор из продуктов реакции электролизом расплавленных солей.
6. Дорогостоящие мероприятия по очистке губчатого титана
7. В процессе получают титановая губка—сросшиеся дендритные кристаллы, требующие дальнейшей доработки.

Способ Кролла позволяет получать высококачественный металл, но многостадийность процесса вносит существенный вклад в повышение себестоимости получаемого титана.

5 ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Несмотря на уникальное сочетание свойств, широкое применение титана ограничивается высокой стоимостью. Используемый в промышленности магнийтермический способ производства титана позволяет получать высококачественный металл, но многостадийность процесса вносит существенный вклад в повышение себестоимости получаемого титана. Из исследующихся процессов наиболее проработанным представлялся процесс FFC.

5.1 Процесс FFC

В 2000 г. Фрэм, Фартингом и Ченом на факультете материаловедения Кембриджского университета предложен процесс прямого электролитического восстановления TiO_2 до титана в расплавленной соли CaCl_2 . Для внедрения данного процесса, который в научной литературе получил название Кембриджский или процесс FFC, была создана новая компания «British Titanium». [5]

В процессе реализуется электрохимическое обескислороживание твердого диоксида титана, изначально применявшаяся Окабе и др. для рафинирования металлического титана. Авторами процесса доложено, что фиксируя определенный электродный потенциал катода, возможно удалять кислород из диоксида титана, получая при этом металл высокой чистоты, сходный по морфологии с полученной магнийтермическим способом губкой. В лабораторных условиях авторы продемонстрировали протекание реакции восстановления на выполненном из твердого TiO_2 катоде при температуре 950°C , окисление анионов кислорода с выделением CO_2 на графитовом аноде. Схема процесса показана на рис. 5.1 и устройство электролизера на рисунке 5.2.



Рисунок 5.1 – Схематическое описание FFC - Кембридж процесса

Чистый хлорид кальция $CaCl_2$ выбран в качестве расплавленного солевого электролита из-за высокой растворимости в нем CaO , и отличных свойств миграционного переноса анионов кислорода. Изготовление катода состояло из операций смешения чистого диоксида титана со связующим, придании формы катоду и обжигу изделия.

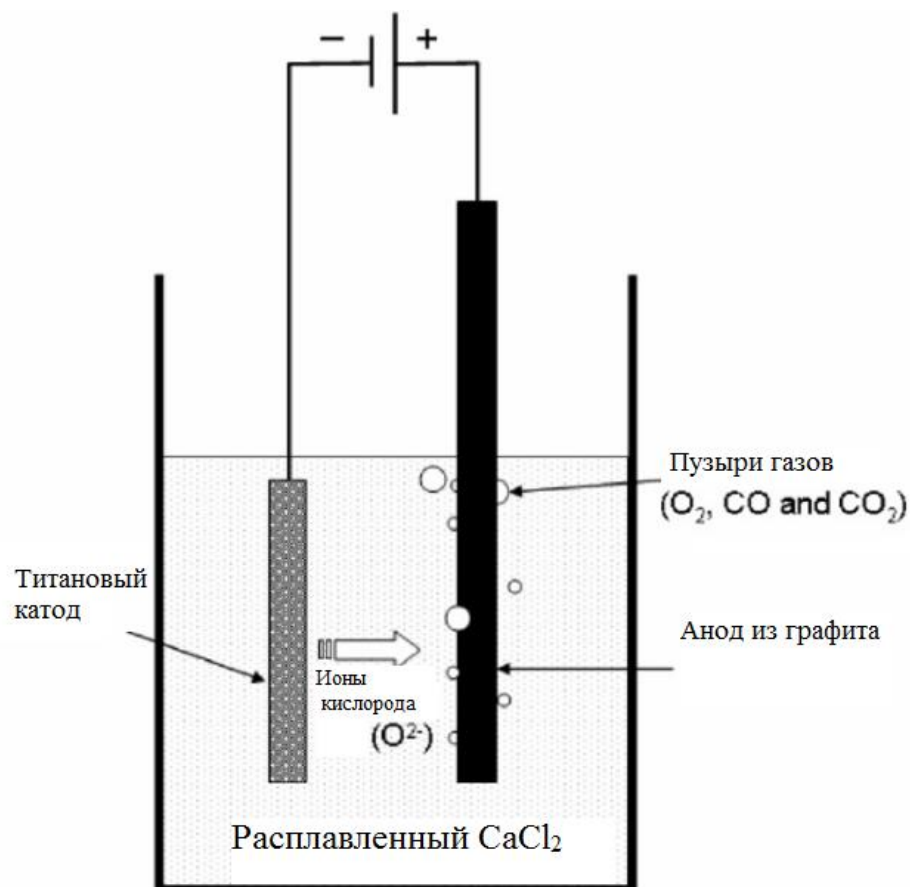


Рисунок 5.2 – Схематическое описание восстановительной стадии процесса

Восстановление титана вели в закрытом электролизере в атмосфере инертного газа. Электролизер спроектирован для непрерывной работы с катодами, устанавливаемыми и вынимаемыми на разных этапах по ходу процесса, через герметичные шлюзы. Электролиз вели в потенциостатическом режиме, при потенциале катода 3В относительно хлорного электрода сравнения, что ниже напряжения разложения CaCl₂ (3,25 В при 950°C), но выше напряжения разложения CaO (1,85В при 950°C), вследствие чего, в зависимости от плотности тока, на аноде образуется смесь газов CO и CO₂, а газообразный хлор не образуется. Процесс был продемонстрирован в опытном реакторе (мощность 1 кг в день).

Авторами показано, что для снижения содержания кислорода в титане необходимо достаточное перенапряжение.

Отмечено, что стехиометрический состав смеси других оксидов металлов с TiO_2 в исходном катоде также восстанавливается до металлов, обеспечивая возможность производства титановых сплавов, несмотря на различную микроструктуру.

Процесс FFC являлся перспективным процессом электролитического получения Ti из оксидного сырья. Однако выполненные исследования, в том числе на кафедре МТЦМ УрФУ показали, что он имеет ряд проблем, которые не позволяют применить процесс в промышленных масштабах.

1) Во-первых, достаточно низка удельная производительность за один цикл в единицу времени, т.е. объем титана, полученного за единицу времени и на определенной площади поверхности катода. Это объясняется низкой диффузионной кинетикой кислорода в слое твердого металлического титана к границе раздела катода и электролита. Так, требуется несколько часов для полного восстановления пористых гранул спеченного TiO_2 , и необходима большая площадь поверхности катода, для обеспечения производительности. Невысокая производительность ограничивает потенциал снижения себестоимости.

2) Отработанный CaCl_2 удаляют из титановой губки с помощью водного выщелачивания после завершения реакции, этот процесс ведется только в периодическом режиме (после заполнения реактора проводится реакция с определенным количеством материала, после чего реактор опустошается).

3) Требуется дорогостоящий процесс подготовки гранул диоксида титана, используемых в качестве исходного материала, и предварительная обработка исходного материала для придания ему свойств электропроводности.

4) Проведены опыты по изучению взаимодействия TiO_2 с расплавленными CaCl_2 , $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ при $820\text{--}870^\circ\text{C}$. Увеличение массы отфильтрованного и прокаленного осадка, а также его количественный рентгенофазовый анализ подтверждают протекание реакций взаимодействия TiO_2

с расплавленным CaCl_2 с образованием перовскита. Степень взаимодействия растёт с повышением температуры, времени выдержки, ростом содержания CaO в исходном расплаве. Наиболее вероятной при взаимодействии TiO_2 с расплавом CaCl_2 является реакция.



5) Связывание TiO_2 в титанаты кальция существенно осложняет процесс электролитического получения титана из оксидного сырья, поскольку активность TiO_2 в титанатах значительно понижена, а вывод CaO из таблеток TiO_2 в расплав CaCl_2 затруднен.

6) Получение титана электрохимическим восстановлением диоксида титана в расплаве $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ с использованием графитового анода осложнено образованием CO_2 на аноде, который взаимодействует с CaO , имеющимся (либо появляющимся в результате электролиза) в расплаве солей с образованием CaCO_3 дисоциирующего на ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} с последующим восстановлением ионов CO_3^{2-} растворенным в электролите кальцием до аморфного углерода. Это неизбежно приводит к науглероживанию электролита, карбидазации титана. Получить в этих условиях качественный металл не представляется возможным. Применение диафрагм и биполярного Ca--Ni электрода [6], разделяющих катодное и анодное пространства (рисунок 5.3) позволяют устранить этот недостаток, но приводят к дополнительным эксплуатационным и энергетическим затратам.

7) Высокие затраты электроэнергии, так как для снижения содержания кислорода в титане необходимо значительное перенапряжение.

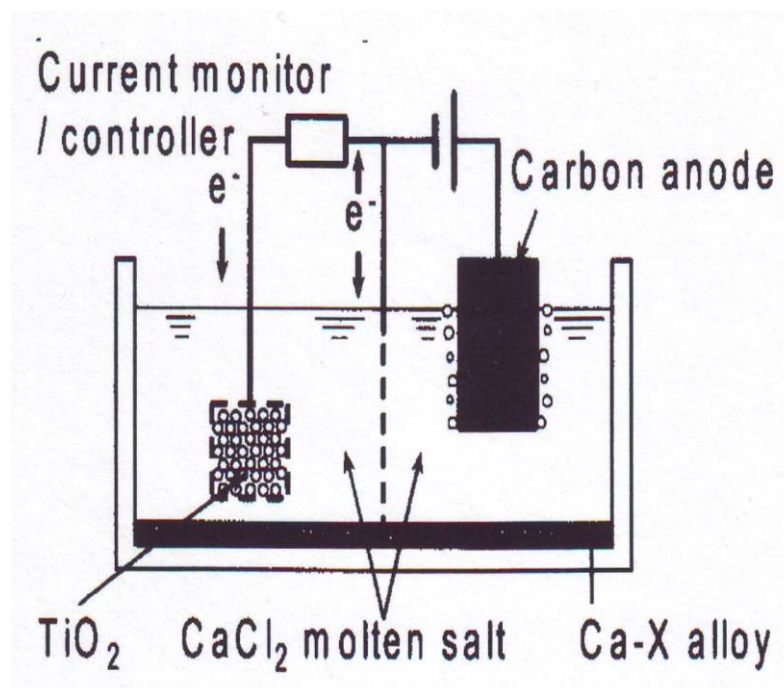


Рисунок 5.3 - Схема Okabe EMR/MSE процесса

Использование в качестве диафрагмы кислородпроводящего оксида циркония, стабилизированного иттрием, (рис 5.4) [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 . [8]

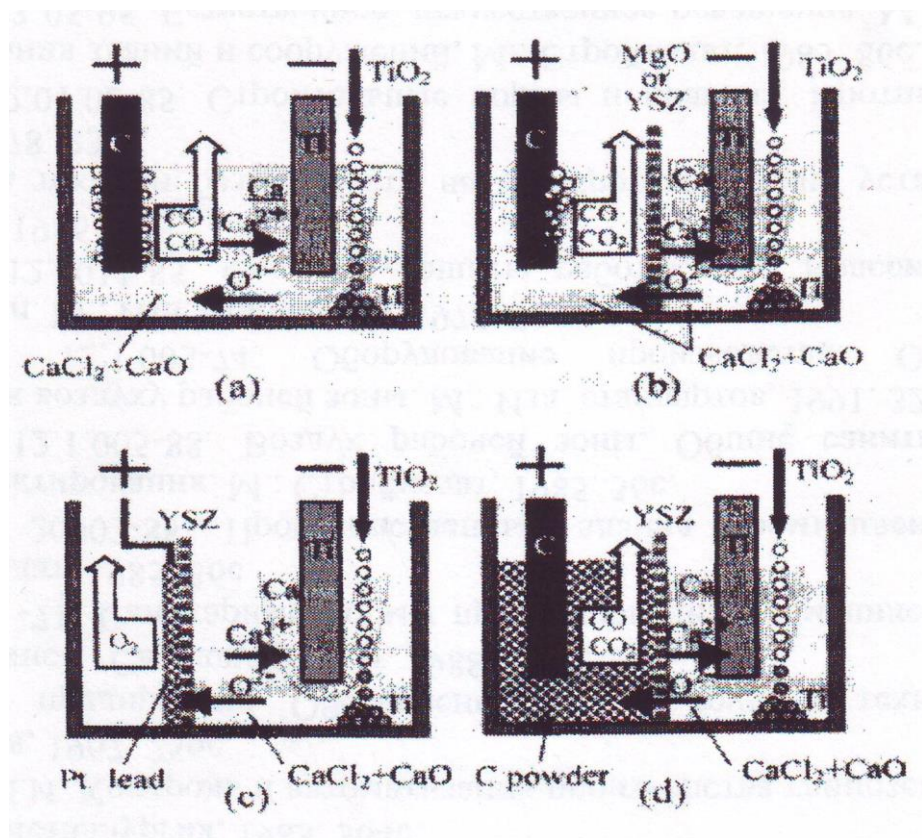


Рисунок 5.4 – Использование диафрагмы из оксида циркония, стабилизированного иттрием, для получения качественного титана: а - без диафрагмы, б - с диафрагмой и графитовым анодом, в - с диафрагмой и Pt анодом, г - с диафрагмой и порошкообразным анодом

5.2 Разрабатываемые процессы электролитического получения титана

Привлекательным для разработки непрерывной технологии получения титана является реанимируемый процесс восстановления тетрахлорида титана растворенным в своем галогениде щелочноземельным металлом (рисунок 5.5) с последующим отделением солевого расплава от гранул металлического титана и переплавом их в слиток [9]. 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 [9] показано, что для получения этим методом в тигле из MgO

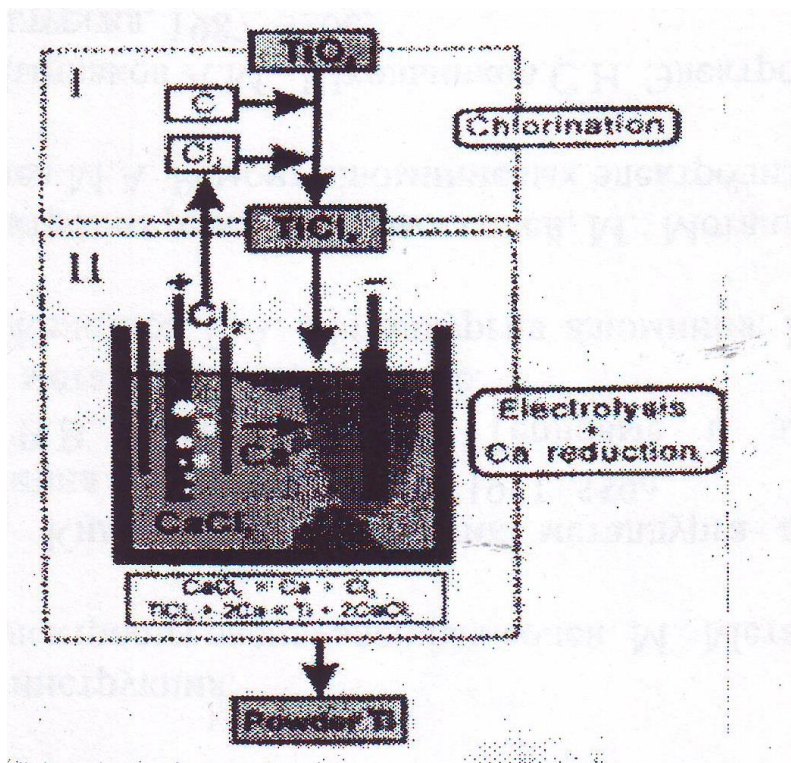
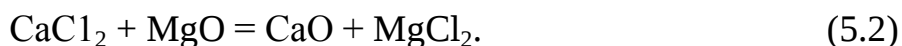


Рисунок 5.5 Двухступенчатый процесс электролитического получения титана

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 смещающего равновесие реакции (5.2) в правую сторону.

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 величинах 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.

В Патенте US [10], 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 .

В приведенных выше работах наиболее привлекательным для разработки является–реанимируемый процесс восстановления тетрахлорида титана растворенным в своем галогениде щелочноземельным металлом. Большой положительный момент в этой технологии заключается в том, что технология и оборудование получения качественного тетрахлорида титана хорошо отработаны. Однако в работе отсутствуют четкие параметры ведения процесса, в связи с этим были намечены работы по уточнению ряда параметров.

6 ИССЛЕДОВАНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ РАСПЛАВОВ Ca-CaCl₂

6.1 Материалы, используемые в наших экспериментах

Кальций хлористый - бесцветные кристаллы плотностью 2,512 г/см³ при 25°C, $t_{\text{пл}}$ 772°C, $t_{\text{кип.}}$ 1935 °C. Обладает высокими гигроскопическими свойствами. Вследствие частичного разложения плавленый CaCl₂ всегда содержит некоторое количество CaO и поэтому имеет щелочную реакцию, очень хорошо растворяется в воде (42,7% при 20°C) со значительным выделением тепла, хуже в этиловом спирте и ацетоне.

Кальций – типичный щёлочноземельный металл. Химическая активность кальция высока, но ниже, чем более тяжёлых щёлочноземельных металлов. Он легко взаимодействует с кислородом, углекислым газом и влагой воздуха, из-за чего поверхность металлического кальция обычно тускло-серая, поэтому в лаборатории кальций обычно хранят, как и другие щёлочноземельные металлы, в плотно закрытой банке под слоем керосина, либо в инертной атмосфере.

Бария хлорид безводный (гранулированный) – соль, при обычных условиях существует в виде бесцветных кристаллов дигидрата BaCl₂ * 2H₂O с плотностью 3,1 г/см³. При нагревании до 100 °C теряет воду. Безводный хлорид бария плавится при 960°C. Хорошо растворим в воде (35,7 г в 100 г H₂O при 20°C).

Железа хлорид (FeCl₂) - Бесцветные кристаллы плотностью 3,162 г/см³, желтеющие на воздухе. Плавится при 677 °C, кипит — при 1026 °C. Хорошо растворим в воде, этаноле, ацетоне. Не растворяется в диэтиловом эфире. При растворении в воде слабо гидролизуются. Сухой хлорид железа(II) при нагревании на воздухе легко окисляется до хлорида железа(III).

FeCl₃ – температура плавления – 309 °C, температура кипения – 320 °C, плотность 2,898 г/см³.

Аргон - инертный одноатомный газ без цвета, вкуса и запаха. Аргон - одноатомный газ с температурой кипения (при нормальном давлении) $-185,9^{\circ}\text{C}$. В 100 мл воды при 20°C растворяется 3,3 мл аргона, в некоторых органических растворителях аргон растворяется значительно лучше, чем в воде. Плотность при нормальных условиях составляет $1,7839\text{ кг/м}^3$.

6.2 Подготовка материалов

6.2.2 Подготовка аргона

Для обеспечения чистоты эксперимента, баллонный аргон подвергался дополнительной очистке, пропусканием его последовательно через силикагель, а затем, через предварительно нагретую до температуры 800°C титановую стружку. Силикагель улавливает пары воды, а титановая стружка адсорбирует газообразные примеси (O_2 , CO , CO_2 , N_2 , H_2).

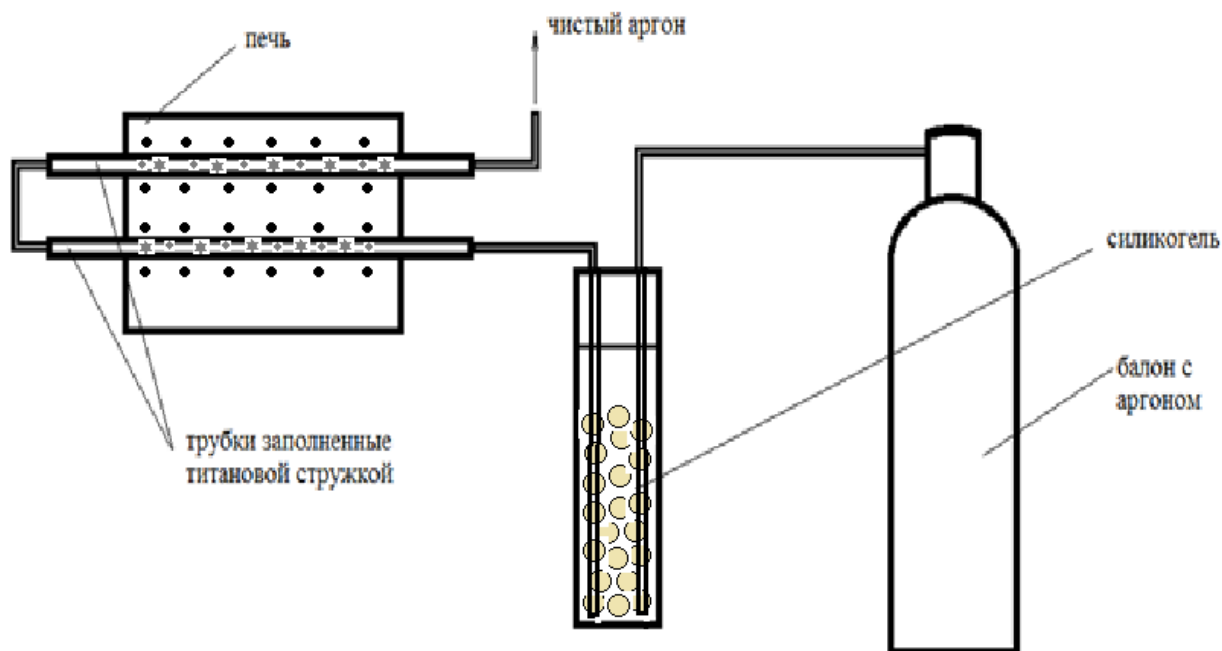


Рисунок 6.2 - Линия очистки аргона

6.2.2 Обезвоживание хлорида кальция и хлорида бария

Индивидуальные хлориды бария и кальция предварительно сушили в несколько этапов:

- 1) При температуре 150 °С в течение 2 ч.
- 2) При температуре 200 °С – 1,5ч.
- 3) При температуре 300 °С – 1,5 ч.
- 4) При температуре 400 °С – 1ч.
- 5) При температуре 500 °С – 1ч.

Схема ячейки для подготовки CaCl_2 и $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показана на рисунке 6.3. После сушки CaCl_2 переплавляли при температуре 850 °С. Прокаленную смесь $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2$ (эвтектическая смесь (36 мол.% $\text{BaCl}_2 - 64$ мол.% CaCl_2 с температурой плавления – 598 °С)) переплавляли при температуре 850 °С и, в дальнейшем, использовали в качестве легкоплавкого электролита для анодного растворения железа. Сушку и сплавление солей производили в шахтной печи на воздухе. Остаточное содержание продуктов гидролиза в CaCl_2 - менее 0,05%.

До сушки $m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 232$ г.

$$M_{\text{BaCl}_2} = 208,3 \text{ г/М}$$

$$M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 244,3 \text{ г/М}$$

Составляем пропорцию:

$$244,3 - 100\%$$

$$208,3 - X \quad X = 85,3\% - \text{BaCl}_2 \text{ в } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$100 - 85,3 = 14,7\% - \text{содержание воды в } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Тогда, содержание влаги в 232 г. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет:

$$232 \cdot 0,147 = 34,1 \text{ г.}$$

Вес сухого BaCl_2 равен:

$$232 - 34,1 = 197,9 \text{ г.}$$

После сушки $m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 198$ г.

$$198 - 197,9 = 0,1 \text{ г.} - \text{остаточное содержание воды в } \text{BaCl}_2$$

$0,1/198 \cdot 100 = 0,05\%$ - остаточное содержание воды в BaCl_2 в процентах.

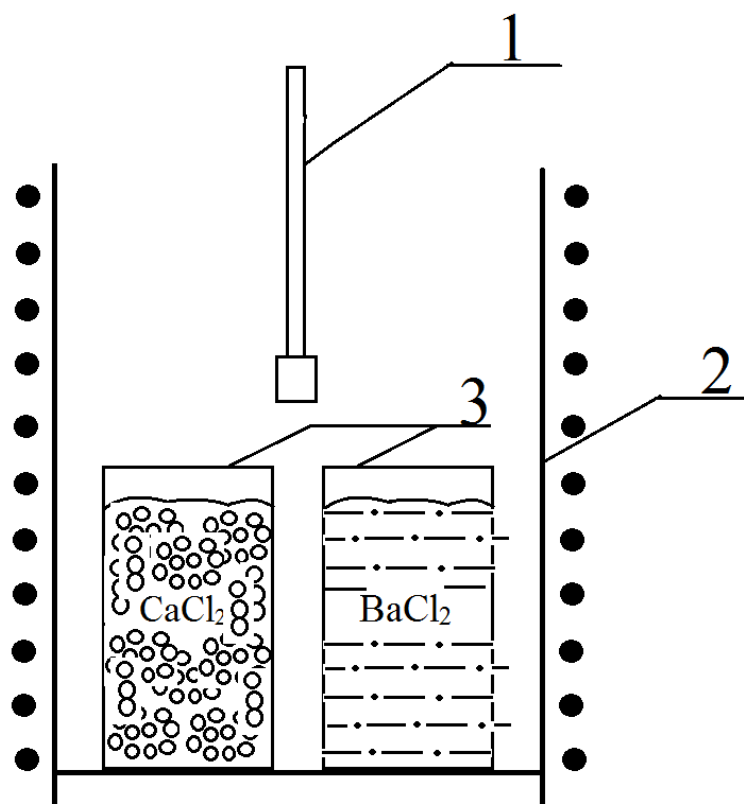


Рисунок 6.3 - Схема ячейки для подготовки солей

1 – хромель-алюмелевая термопара.

2 – шахтная печь.

3 – алундовые тигли с солями (гранулированный CaCl_2 , порошкообразный $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

6.2.3 Подготовка расплава $\text{Ca} - \text{CaCl}_2$

Принципиальным для суждения о возможности реализации рассматриваемой технологии является вопрос о величинах растворимости металлического кальция в его расплавленном хлориде. В большинстве современных работ приводятся значения, близкие к опубликованным в

работе [10]. Растворимость кальция в хорошо очищенной от следов влаги расплавленной соли CaCl_2 в зависимости от температуры (Т, К) можно вычислить из данных Шарма по уравнению:

$$\lg S_{\text{Ca}} = 2,29 - 2100 \cdot T^{-1} \quad (1073 - 1213 \text{ К}) \quad (6.1)$$

Рассчитанная по уравнению (6.1) растворимость кальция при 1073 и 1173 К равна 1,96 и 3,16 мол.%, соответственно. Так для 900°C авторы работы [11] дают значение растворимости кальция в CaCl_2 3,9 мол.%, авторы работы [12] 3,2 мол.%. Растворимость кальция в CaCl_2 и хлоридно-фторидных расплавах изучена так же в работе [13] Результаты представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 Растворимость кальция в расплавах согласно работе [24]

Расплав	Содержание кальция в соли, мол.% при Т, К		
	1073	1123	1173
CaCl_2	3,23 $\pm$ 0,07	4,26 $\pm$ 0,12	5,33 $\pm$ 0,07
$\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% CaF}_2$	4,11 $\pm$ 0,08	4,95 $\pm$ 0,12	5,94 $\pm$ 0,19
$\text{CaCl}_2 + 8 \text{ мас. \% CaF}_2$	4,18 $\pm$ 0,19	5,11 $\pm$ 0,02	6,08 $\pm$ 0,17
$\text{CaCl}_2 + 15 \text{ мас. \% CaF}_2$	4,25 $\pm$ 0,10	5,20 $\pm$ 0,28	6,27 $\pm$ 0,13

Согласно источнику [14] при 800°C в расплавленном CaCl_2 растворяется до 13 масс.% (29,3 мол.%) кальция, что почти на порядок больше приводимых выше значений.

Близкие результаты определения растворимости кальция в CaCl_2 опубликованы в монографии [15]. Согласно приводимой авторами диаграммы состояния (рисунок 6.1) максимальная растворимость кальция в CaCl_2 достигается при 830°C и составляет 20 мол.%. При снижении температуры до температуры плавления CaCl_2 растворимость кальция в нем снижается практически до нуля.

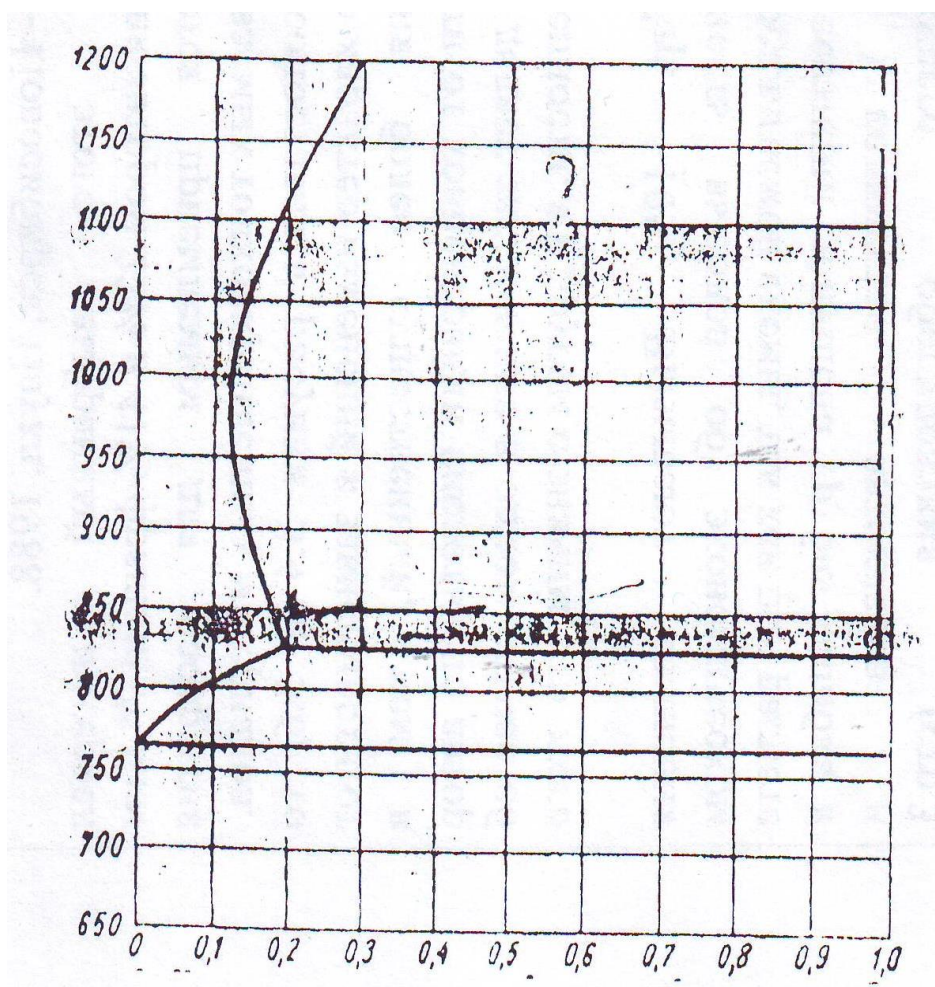


Рисунок 6.1 Диаграмма плавкости системы Ca - CaCl₂ согласно работе [16]

Литературные данные работ [10-13,18] по растворимости кальция в его хлориде, как было показано выше, значительно отличаются друг от друга., и не могут дать четкого понятия значения растворимости. В связи с этим нами было решено:

1) Провести ряд экспериментов для уточнения данных по взаимодействию кальций – магниевых сплавов с расплавом хлорида кальция при температурах выше температуры плавления соли.

2) Проверить на практике восстановительную способность кальция, растворенного в CaCl₂.

Растворимость кальция в расплавах CaCl₂ изученная в наших работах представлена в таблице 6.2.

Таблица 6.2 Результаты взаимодействия Ca-Mg сплавов с расплавленным CaCl_2

№	t, °C	Начальный состав Ca-Mg сплава, масс. %	Начальная масса Ca-Mg сплава масс. %	Конечный состав Ca-Mg сплава масс. %	Конечная масса Ca-Mg сплава масс. %	Растворимость Ca в мол. %	Растворимость Ca в масс. %
1	825		28,167	69,3-29,7	27,691	18,41	7,52
2	800	76,72-17,46	18,742	77,67-18,25	18,741	18,064	7,37
3	800	74,12-25,1	19,81	70,7-25,6	19,673	10,668	4,13

Расплав Ca – CaCl_2 получили в результате двухчасовой выдержки кальция в его хлориде в стальном тигле при температуре 860 °C в атмосфере очищенного аргона. Стальной тигель находился в металлической пробирке в которой при необходимости создавали либо вакуум, либо заполняли очищенным аргоном.

До насыщения:

$$m_{\text{Ca}} = 5,299 \text{ г.}$$

$$m_{\text{CaCl}_2} = 40,643 \text{ г.}$$

$$m_{\text{тигля}} = 21,865 \text{ г.}$$

$$\text{Итого: } m_{\text{общ}} = 45,942 \text{ г.}$$

После насыщения:

$$m_{\text{сод.тигля}} = 46,04 \text{ г.}$$

Невязка общего материального баланса:

$$w = \frac{m_{\text{сод.тигля}} - m_{\text{общ}}}{m_{\text{общ}}}, \quad (6.2)$$

где $m_{\text{сод.тигля}}$ – масса содержимого тигля после насыщения;

$m_{\text{общ}}$ - масса содержимого тигля до насыщения.

$$w = \frac{46,04 - 45,942}{45,942} = 0,2$$

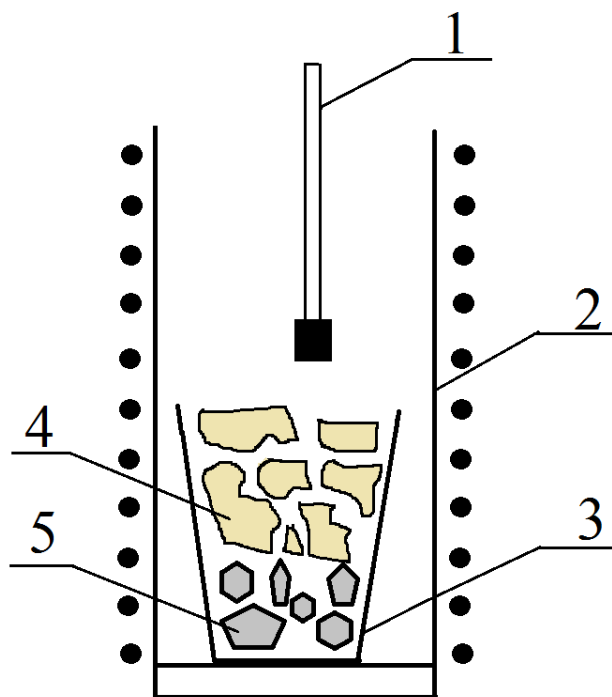


Рисунок 6.4 - Схема ячейки для приготовления кальцийсодержащего расплав

1 – хромель – алюмелевая термопара, 2 – стальная ячейка,
3 – металлический тигель, 4 – CaCl_2 5 – кальций металлический. 6 –
нагреватели шахтной печи

6.2.4 Приготовление расплава $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{FeCl}_2$

Железный анод изготовили в виде трубы, внутри которой размещали катодное устройство, представляющее собой алундовую трубку (5) с эвтектической смесью хлоридов бария и кальция. Асбестовая диафрагма в нижней части катодной трубки обеспечивала разделение католита и анолита.

В процессе электролиза происходило накопление ионов железа в электролите $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2$ (8) и выделение кальция из расплава CaCl_2 на железном токоподводе (3) в катодном устройстве. Использование эвтектической смеси хлоридов бария и кальция позволило значительно снизить рабочую температуру расплава до $650 - 630^\circ\text{C}$ по сравнению с

температурой плавления CaCl_2 (772°C) и уменьшить испарение хлоридов железа. Температуру контролировали хромель - алюмелевой термопарой (1). Устройство электролитической ячейки для получения Fe – содержащего расплава показано на рис. 6.4. Для предотвращения гидролиза солей анодное растворение железа вели в атмосфере очищенного аргона.. Конечную концентрацию железа в расплаве равную 6,5 мас.% рассчитывали по убыли массы анода. Она совпадала по рассчитанной по количеству пропущенного электричества, если принять, что растворение металла идет с образованием FeCl_2 . В расплавленных хлоридах стабилизируется состояние двухвалентного железа и появляется небольшое количество одновалентного железа по реакции:



По данным М.В.Смирнова [17] при растворении железа в расплавленных хлоридах средняя валентность образующихся ионов составляет при 950К – 1,96; 1200К – 1,88.

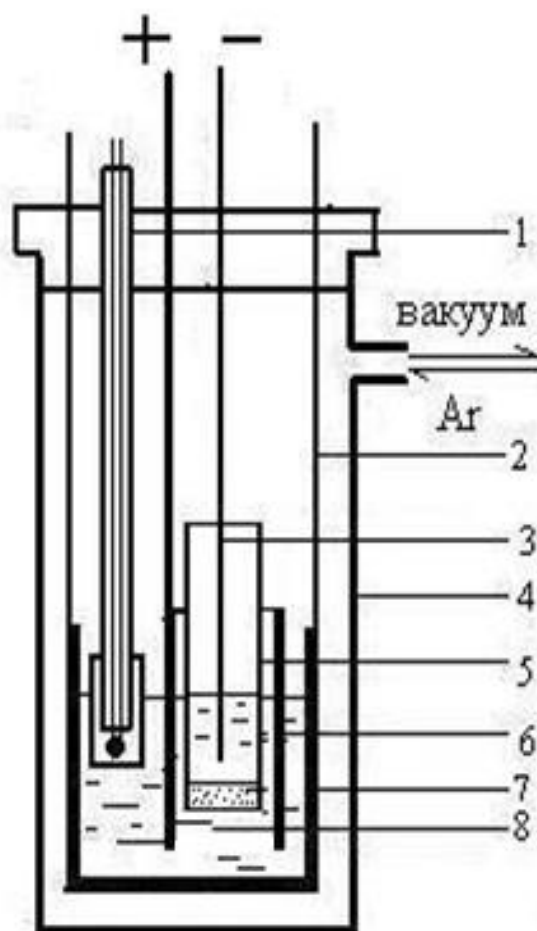


Рисунок 6.5 - Устройство электролитической ячейки для получения Fe – содержащего расплава:

1-хромель – алюмелевая термопара, 2- железная подвеска тигля, 3 – железный катод, 4 – кварцевая ячейка, 5 – катодная фарфоровая трубка, 6 – железная анодная трубка, 7 – стеклоуглеродный тигель, 8 – анолит

$$m_{\text{анода}} = 70,961 \text{ г.}$$

$$m_{\text{анолита}} (\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_{2(\text{эвт})}) = 35,550 \text{ г.}$$

Таблица 6.1 – Анодное растворение:

I, А	t, °С	Время электролиза, ч	Q, А·ч
2,0	640	0,3	0,6
3,0	620	0,7	2,1

Итого: $\Sigma Q = 2,7 \text{ А} \cdot \text{ч}$

Теоретическая масса Fe^{2+} , растворившаяся в электролите равна:

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = q \cdot Q, \quad (6.4)$$

где q – электрохимический эквивалент;

Q – количество пропущенного электричества.

$$q = M_{\text{Fe}} / (n \cdot F), \quad (6.5)$$

где M_{Fe} – молярная масса железа,

F – число Фарадея - $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$;

n – валентность ионов Fe .

$$q = 55,8 / (2 \cdot 26,8) = 1,04 \text{ г} / (\text{А} \cdot \text{ч})$$

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = 1,04 \cdot 2,7 = 2,81 \text{ г.}$$

Массу железа, выделившаяся на аноде рассчитываем по убыли массы анода, до растворения ($m_{\text{анода до растворения}} = 70,961$) и после ($m_{\text{анода после растворения}} = 68,246$)

$$m_{Fe} = m_{\text{анода до растворения}} - m_{\text{анода после растворения}}, \quad (6.6)$$

$$m_{Fe} = 70,961 - 68,246 = 2,715 \text{ г.}$$

В перерасчете на m_{FeCl_2} :

$$m_{FeCl} = \left(\frac{M_{Cl} \cdot m_{Fe}}{M_{Fe}} \right) + m_{Fe}, \quad (6.7)$$

где M_{Cl} – молярная масса двух молей хлора;

M_{Fe} – молярная масса железа.

$$m_{FeCl} = \left(\frac{70,1 \cdot 2,715}{55,8} \right) + 2,715 = 6,128 \text{ г.}$$

Теоретическая концентрация железа в электролите равна:

$$c_{Fe(\text{теор})} = \frac{m_{Fe^{2+}}}{m_{\text{кон(аналита)}}} \cdot 100 \% = \frac{2,715}{37,84} = 7,2 \text{ мас. \%} \quad (6.8)$$

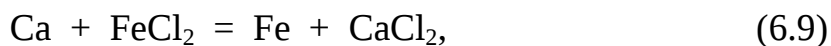
где $m_{\text{кон(аналита)}} = 37,84 \text{ г.}$ – конечная масса аналита;

m_{Fe} – масса железа по убыли анода

6.3 Восстановление железа из расплава $BaCl_2 - CaCl_2 - FeCl_2$ расплавом $Ca - CaCl_2$

Концентрация растворенного кальция в кальцийсодержащий расплаве $CaCl_2$, согласно выполненному анализу, составила 7,64 мас.% (18,67 мол.%).

Для изучения восстановительной способности кальций содержащего расплава по отношению к расплаву и характера получаемого продукта в стальной тигель загрузили ранее приготовленные, измельченные солевые плавы $BaCl_2 - CaCl_2 - FeCl_2$ ($m_{BaCl_2 - CaCl_2 - FeCl_2} = 28,539 \text{ г.}$, содержание железа – 2,05 г.) и $Ca - CaCl_2$ ($m_{Ca - CaCl_2} = 13,488 \text{ г.}$).



$$40,078 \qquad 55,847$$

$$X \qquad 2,05\text{г} \qquad X = 1,47\text{г.} - \text{кальция}$$

необходимо для полного прохождения процесса.

Тигель с расплавом выдерживали при температуре 800 °С в течение 1 часа в атмосфере очищенного аргона, охлаждали до комнатной температуры и разбирали электролитическую ячейку.

$m_{\text{кон.расплава}} = 41,987 \text{ г.}$ – конечная масса расплава.

Исходя из стехиометрии уравнения (6.1), для восстановления 1,663 грамма Fe^{2+} необходимо 1,193 грамма кальция, следовательно:

$$c_{\text{Ca в расплаве}} = (m_{\text{Ca}} / m_{\text{Ca} - \text{CaCl}_2}) \cdot 100\% = (1,193 / 13,488) \cdot 100 = 8,84\%, \quad (6.10)$$

где m_{Ca} – масса кальция необходимого для восстановления 1,663 г. железа;

$m_{\text{Ca} - \text{CaCl}_2}$ – масса $\text{Ca} - \text{CaCl}_2$ до восстановления.

6.4 Результаты опытов и их обсуждение

Полученный солевой плав разделили на верхнюю ($\approx 2/3$) и нижнюю ($\approx 1/3$) части. Для извлечения частиц железа нижнюю и верхнюю части солевого плава отдельно растворяли в дистиллированной воде, в которой хлориды растворялись, а железный порошок выпадал в осадок. Маточные растворы декантировали, а полученные железные осадки многократно промывали водой и отфильтровывали. Окончательную промывку на фильтре осуществляли этиловым спиртом для ускорения сушки на воздухе и предотвращения окисления железных порошков. Вес железного осадка при растворении верхней части плава составил 1,401 г., нижней – 0,262 г. Судя по

этим результатам можно сделать вывод, что практически все восстановленное железо находилось в солевом расплаве во взвешенном состоянии.

Всего удалось собрать 1,663 г. Выход железного продукта составил 90%. Относительно низкий выход обусловлен, прежде всего, потерей наиболее мелких частиц железа с декантированным маточным раствором и промывными водами.

Микрофотографии с увеличением в 100 раз железных порошков, полученных из верхней части плава, приведены на рисунке 6.6, из нижней – на рисунке 6.7.

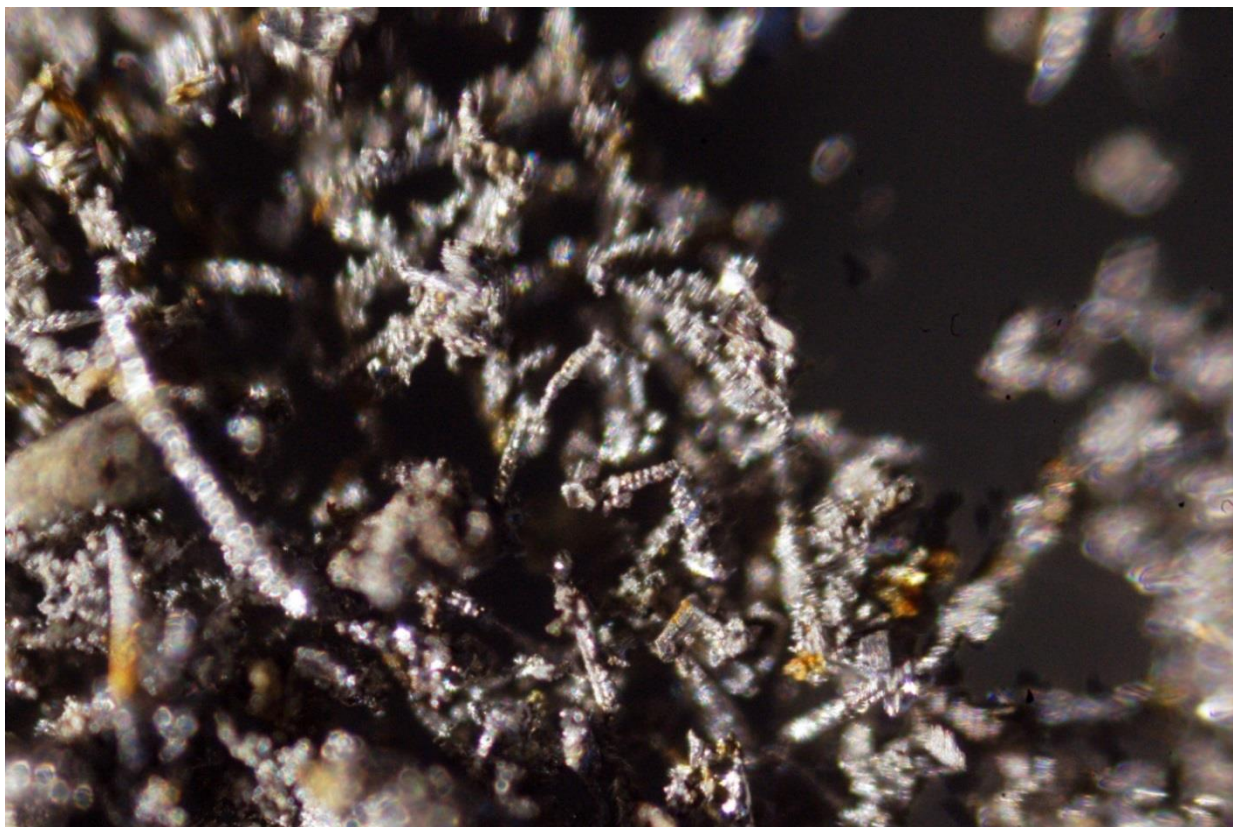


Рисунок 6.6 – Микрофотография железного продукта, полученного из верхней части плава

Мелкие зерна кристаллов железа примерно одинакового размера (≈ 10 -20 мк) для верхнего и нижнего плава срастаются в линейные и объемные

образования. В нижней части плава больше доля лучше сформированных сростков объемного образования.

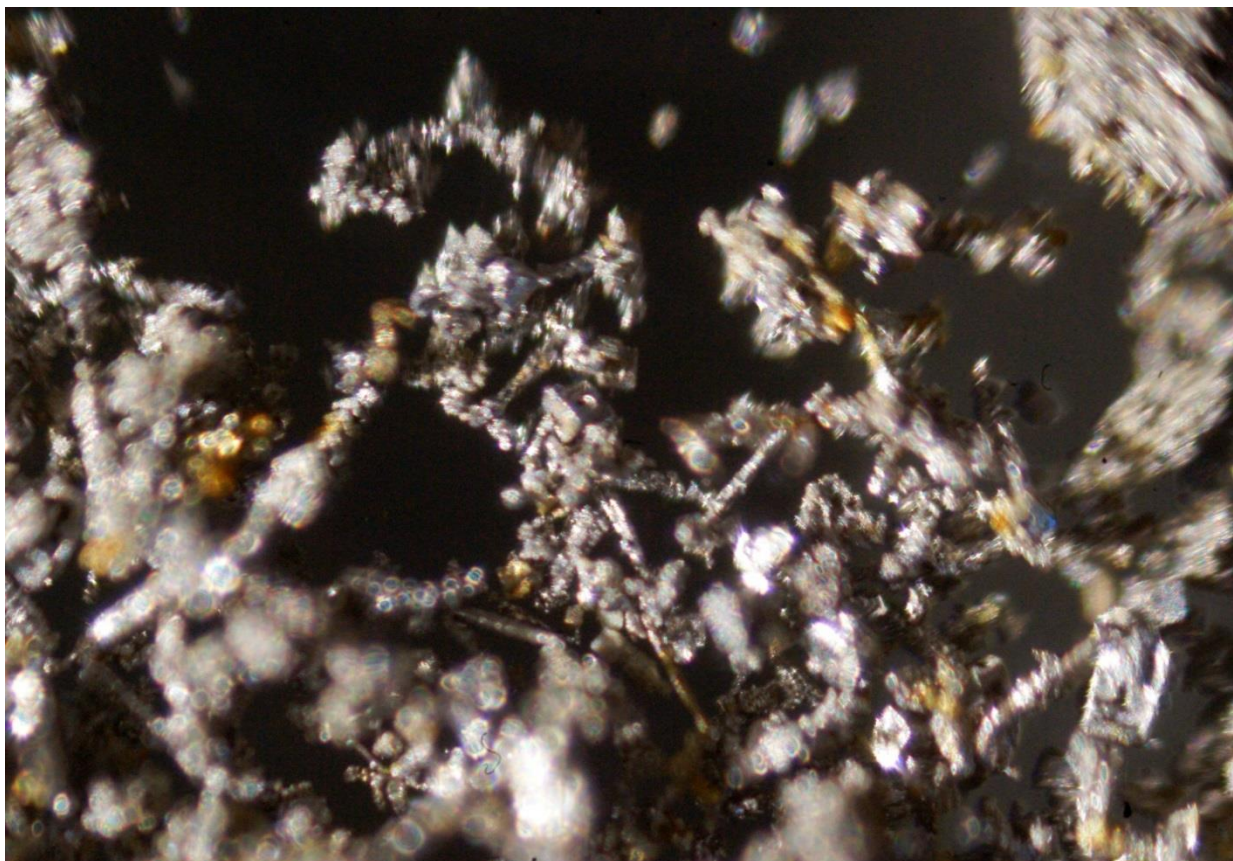


Рисунок 6.7 – Микрофотография железного продукта, полученного из нижней части плава

Количественный рентгенофазовый анализ, выполненный в Институте химии твердого тела УрО РАН, показал, что основная фаза порошка – металлическое железо (97 мас.%). Поскольку доля примесных фаз крайне мала, и соответствующих им пиков всего три, проведение их идентификации затруднено (рисунок 6.8).

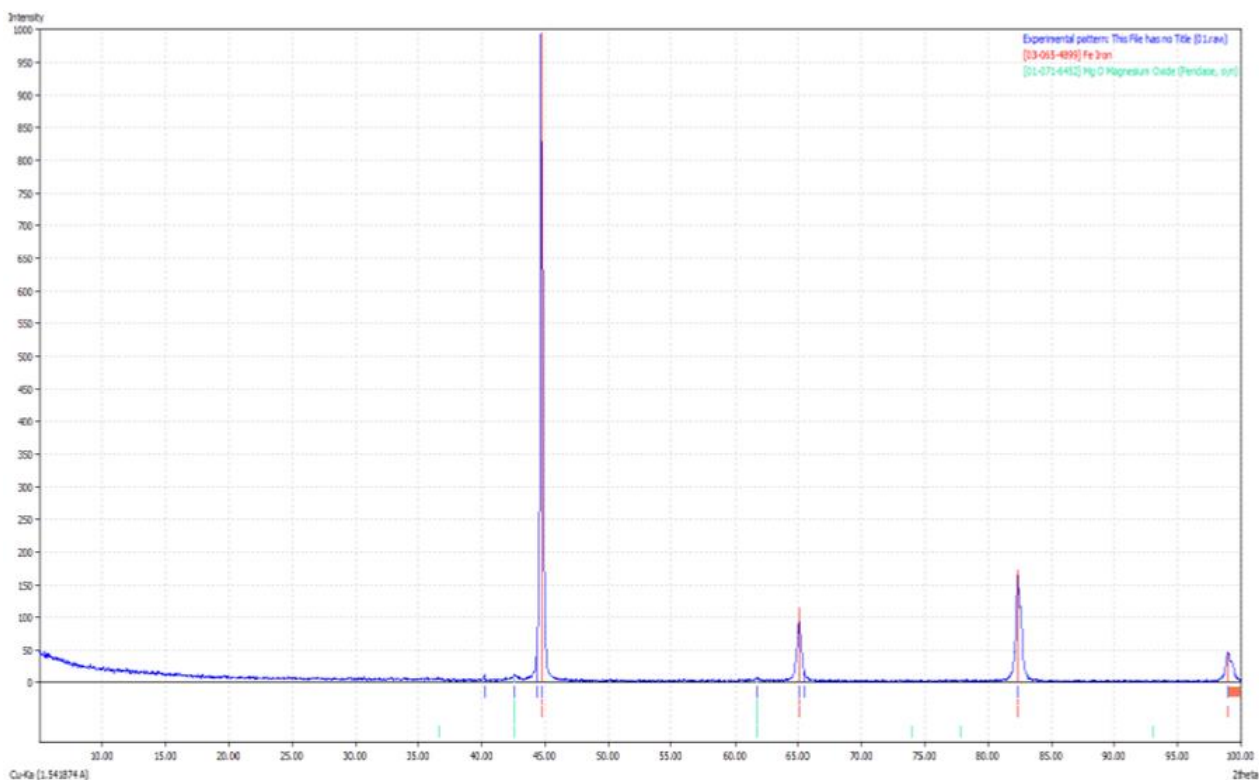


Рисунок 6.8 – Рентгенограмма железосодержащего продукта

Гранулометрический анализ железного продукта из верхней и нижней частей солевого плава проводили в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН на приборе MASTERSIZER 2000 в стандартных условиях (водная суспензия, механическое перемешивание с использованием мешалки в измерительной кювете) с предварительным ультразвуковым диспергированием. Распределение по фракциям железного материала из верхней части плава показано на рисунок 6.9 Гранулометрический состав в стандартных условиях находится в широких пределах 35–560 мкм с доминирующим размером 157 мкм (рисунок 6.9а). После ультразвукового диспергирования материал существенно измельчается: состав колеблется в интервале от 5 до 85 мкм с основным размером частиц 26 мкм (рисунок 6.9б).

Распределение по фракциям железного материала из нижней части показано на рисунок 6.10. В стандартных условиях гранулометрический анализ материала из нижней части (рисунок 6.10а) показал более узкий фракционный диапазон (48-375 мкм) по сравнению с продуктом из верхней

части, и несколько более низкий средний размер частиц (124 мкм). После ультразвукового диспергирования (рисунок 6.10б) материал существенно не измельчился и закономерно оказался более крупным: гранулометрический состав находился в интервале от 17 до 225 с основным размером частиц 71 мкм.

Как и следовало ожидать согласно гранулометрическому анализу, продукт из верхней части обладает большей величиной удельной поверхности ($7,60 \text{ м}^2/\text{г}$), по сравнению с железным материалом из нижней части ($5,38 \text{ м}^2/\text{г}$).

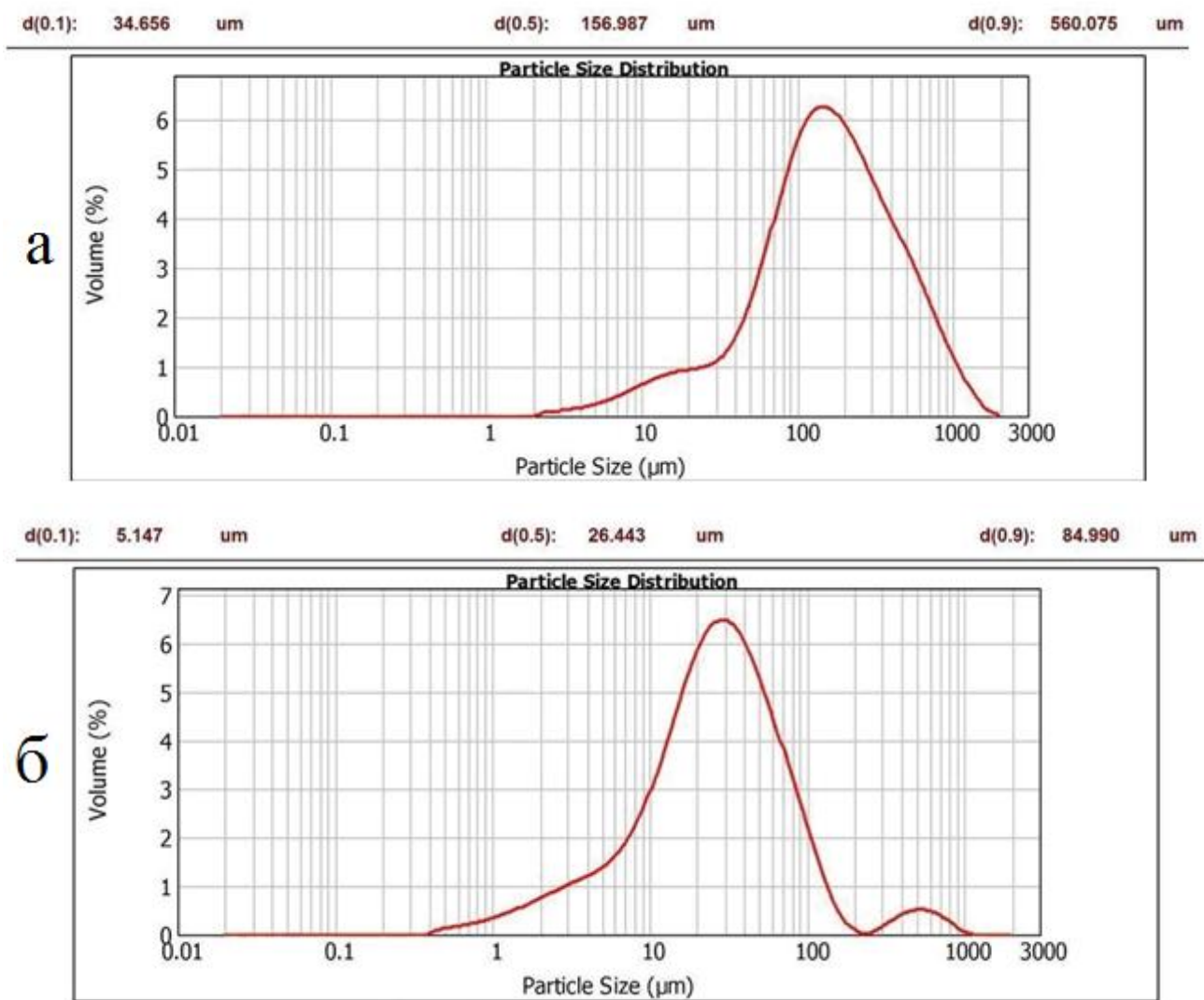


Рисунок 6.9 – Результаты гранулометрического анализа железного материала из верхней части плава: *а* – в стандартных условиях; *б* – после ультразвукового диспергирования.

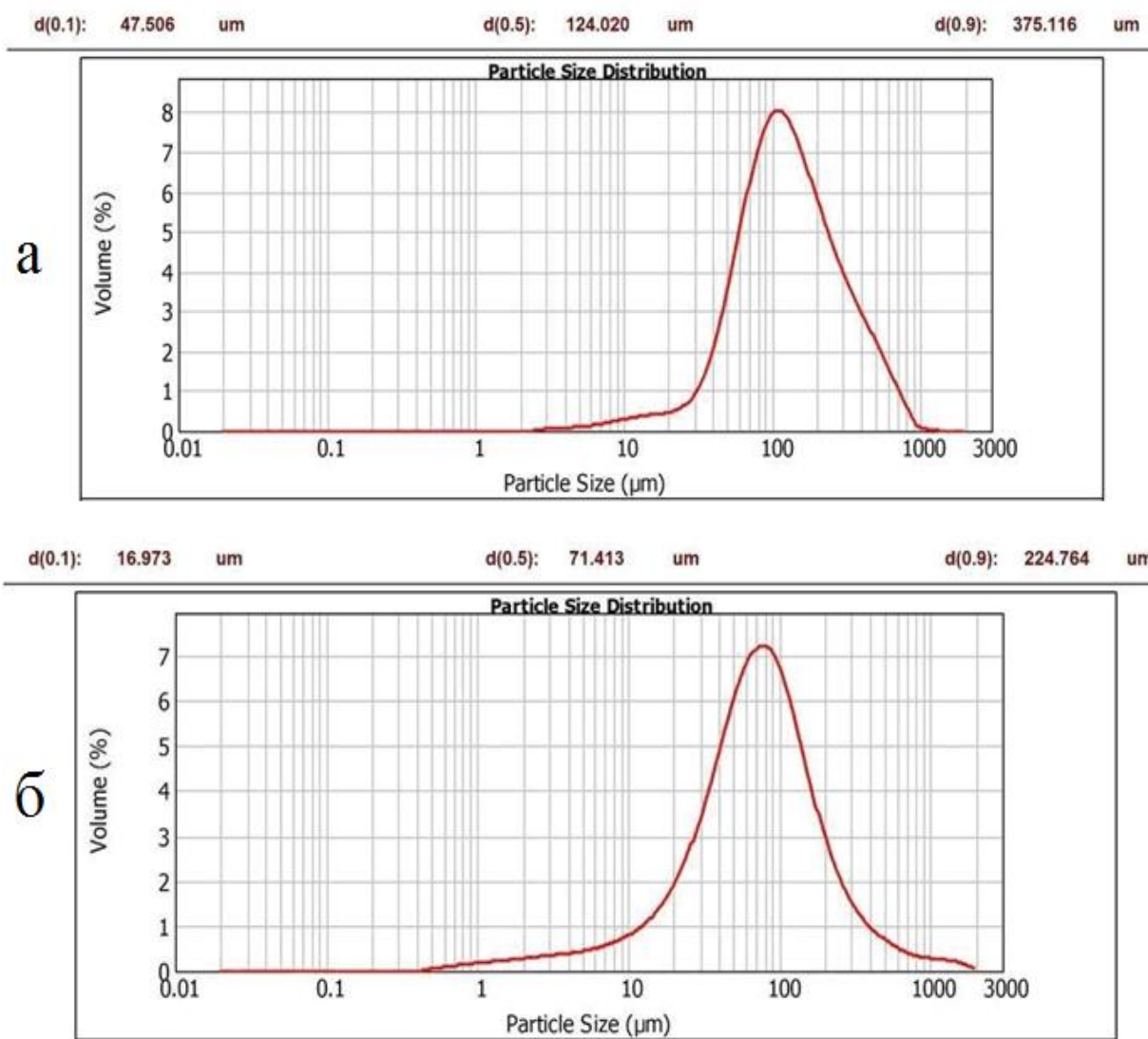


Рисунок 6.11 – Результаты гранулометрического анализа железного материала из нижней части плава: *а* – в стандартных условиях; *б* – после ультразвукового диспергирования.

По аналогии с вышеописанным экспериментом, в опытном цехе «АВИСМА» филиала Корпорации «ВСМПО - АВИСМА», был проведено два опыта по восстановлению титана из его тетрахлорида расплавом Ca – CaCl₂. Опыты проводили: первый – с недостатком Ca, второй – с его избытком, в соответствии с реакцией:



После проведения эксперимента, обнаружались следующие недостатки:

При недостатке восстановителя (Ca), тетрахлорид титана (TiCl_4) восстанавливается до дихлорида титана (TiCl_2) по реакции:



В твердом остатке присутствуют в основном восстановленные формы кислородсодержащих соединений Ti_2O , TiO , $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0,4}$, придающие осадку под микроскопом металлический блеск.

При избытке восстановителя, возникают осложнения, связанные с отмывкой малорастворимых в воде соединений $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , образующихся при энергичном взаимодействии избыточного кальция с водой.

В полученном порошке титана масс-спектральный анализ показал наличие в продукте небольшого количества железа и кальция, что связано с недостаточной отмывкой продукта от указанных соединений; рентгенофазовый – небольших количеств FeO и Fe_2O_3 . Структура порошков титана – игольчатые стростки с доминирующим размером частиц 160 – 220 мкм, которые не разрушаются при ультразвуковом измельчении.

Для устранения вышеописанных недостатков в качестве восстановителя решено использовать расплав – Na – NaCl. При этом, титан должен получается в виде порошка, а NaCl и NaOH образующийся по реакции: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$, хорошо растворяются в воде.

7 ИССЛЕДОВАНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ РАСПЛАВОВ Na-NaCl

7.1 Материалы, используемые в наших экспериментах

Аргон – инертный одноатомный газ без цвета, вкуса и запаха. Аргон – одноатомный газ с температурой кипения (при нормальном давлении) $-185,9^{\circ}\text{C}$. В 100 мл воды при 20°C растворяется 3,3 мл аргона, в некоторых органических растворителях аргон растворяется значительно лучше, чем в воде. Плотность при нормальных условиях составляет $1,7839\text{ кг/м}^3$.

Натрия хлорид - бесцветные мало гигроскопичные кристаллы. В природе соль встречается в виде минерала галита (каменная соль), в воде океанов и морей, подземных рассолах. Соль (хлорид натрия) растворяется в жидком NH_3 , спиртах, этиленгликоле, муравьиной кислоте, не растворяется в соляной кислоте. Хорошо растворяется в воде. При $t=25^{\circ}\text{C}$ растворимость – 36 г/100 мл .

Титан (Ti) — элемент побочной подгруппы четвёртой группы, четвёртого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 22. Титан — лёгкий прочный металл серебристо-белого цвета. Существует в двух кристаллических модификациях: $\alpha\text{-Ti}$ с гексагональной плотноупакованной решёткой, $\beta\text{-Ti}$ с кубической объёмно-центрированной упаковкой, температура полиморфного превращения $\alpha\leftrightarrow\beta$ 883°C . Температура плавления $1660\pm 20^{\circ}\text{C}$. Титан имеет твёрдость по Бринеллю 175 МПа .

7.2 Сушка и переплав NaCl

Сушку и переплав хлорида натрия производили в шахтной печи в несколько этапов:

- 1) При температуре 150°C в течение 2 ч.

- 2) При температуре 200 °С – 1,5ч.
- 3) При температуре 300 °С – 1,5 ч.
- 4) При температуре 400 °С – 1ч.
- 5) При температуре 500 °С – 1ч.

Переплав производили при $t=840\text{ }^{\circ}\text{C}$

7.3 Насыщение расплава NaCl натрием, растворение титанового стержня и восстановление TiCl_2

Насыщение расплава NaCl натрием, растворение титанового стержня и восстановление TiCl_2 , проводили в один этап. Схема электролитической ячейки показана на рисунке 7.1.

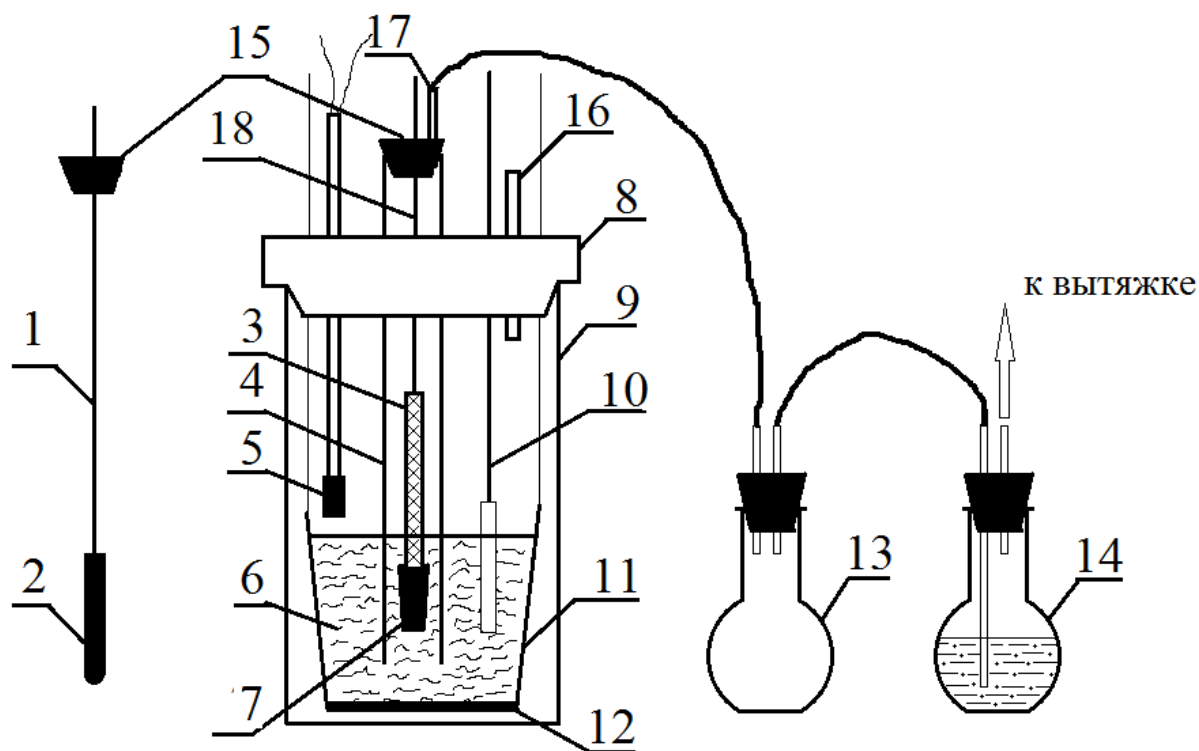


Рисунок 7.1 –

Схема электролитической ячейки (в сборе) для насыщения расплава NaCl натрием, растворение титанового стержня и восстановление TiCl_2 . Титановый стержень (сплав СПТ – 2), 2- титановый электрод (сплав

ВТ – 1 – 00), 3 – фарфоровая трубка, 4- кварцевая трубка, 5 – хромель –
 алюмелевая термopа, 6 – расплав NaCl, 7 - графитовый анод, 8 – резиновая
 пробка, 9 – кварцевая ячейка, 10 – электрод сравнения, 11 – стальной тигель,
 12 – керамическое дно, 13 – буферная емкость, 14 – барбaтер
 заполненный водой, 15 – резиновые пробки, 16 – патрубок для откачки
 воздуха и подачи инертного газ (Ar), 17 – патрубок для удаления хлора, 18 –
 стальной токоподвод

7.4 Приготовление расплава Na – NaCl

Задаем концентрацию Na в NaCl – 2,4 %

$m_{\text{NaCl нач.}} = 70$ г., тогда, составляем пропорцию:

97,6% - 70 г

2,4% - X г X=1,721 г – Na необходимо растворить в NaCl

$$Q = \frac{m}{q}, \quad (7.1)$$

где m – масса растворенного Na;

q - электрохимический эквивалент Na^+ .

$$q_{\text{Na}^+} = \frac{M_{\text{Na}}}{n \cdot F} \quad (7.2)$$

где M_{Na} – молярная масса натрия;

F – число Фарадея – 26,8 А·ч;

n – валентность ионов Na.

$$q = 22,99 / (1 \cdot 26,8) = 0,858 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}$$

$$Q = 1,721 / 0,858 = 2,01 \text{ А} \cdot \text{ч}$$

Разогрев ячейки (до 300 °С) вели под вакуумом, далее впускали предварительно очищенный Ag и поднимали температуру до 820 °С.

Получение натрия вели электролизом расплава NaCl, при этом анодом служил графитовый электрод, а катодом – стенки стального тигля. Выделявшийся при этом газообразный хлор удалялся из ячейки через специальный патрубок, проходя через буферную емкость и барботер.

Таблица 7.1 - Электролиз:

I, А	t, °С	Время электролиза, ч	Q, А·ч
0,5	860	1,0	0,5
0,75	855	1,0	0,75
1,0	857	0,77	0,77

Итого: $\sum Q = 2,02 \text{ А} \cdot \text{ч}$

Исходя из пропущенного электричества:

$$m_{\text{практич. Na}} = \sum Q \cdot q_{\text{Na}^+} = 2,02 \cdot 0,858 = 1,733 \text{ г.}, \quad (7.3)$$

где q - электрохимический эквивалент Na^+ ;

$\sum Q$ – количество пропущенного электричества.

После окончания электролиза, графитовый анод извлекали из ячейки, а на его место устанавливали титановый электрод, и вели растворение последнего электролизом. При это анодом являлся установленный титановый стержень, а катодом – стенки стального тигля. Выделявшийся при этом

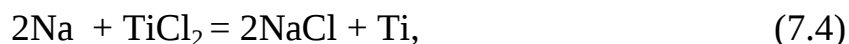
TiCl_2 , взаимодействуя с растворенным в расплаве натрием, восстанавливался в виде порошка до титан.

7.5 Растворение титанового стержня

Количество растворенного Na берем с 20 % избытком, поэтому расчет количества титана, который восстановит Na равен:

$$1,733 - 20\% = 1,386$$

Растворенный натрий взаимодействует с TiCl_2 по реакции:



M, г/моль	2*22,99	47,87	
m, г	1,386	X	X=1,443 -

грамм титана восстановится по реакции (исходя из стехиометрии) .

Количество электричества необходимое для растворения 1,443 грамм титана равно:

$$Q = m_{\text{Ti}} \cdot q_{\text{Ti}^{2+}}, \quad (7.5)$$

где m_{Ti} – масса растворенного титана;

$q_{\text{Ti}^{2+}}$ - электрохимический эквивалент Ti^{2+} .

$$q_{\text{Ti}^{2+}} = M_{\text{Ti}} / (n \cdot F), \quad (7.6)$$

где M_{Ti} – молярная масса титана;

F – число Фарадея – 26,8 А·ч;

n – валентность ионов Ti.

$$q_{\text{Ti}^{2+}} = 47,87 / (2 \cdot 26,8) = 0,893 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч})$$

$$Q = 1,443 \cdot 0,893 = 1,29 \text{ А} \cdot \text{ч}$$

Таблица 7.2 - Электролиз:

I, A	t, °C	Время электролиза, ч	Q, A·ч
0,5	862	1,0	0,5
0,75	859	0,5	0,375
1,0	860	0,425	0,425

Итого $\sum Q = 1,3 \text{ A} \cdot \text{ч}$

7.6 Результаты и выводы

Полученный в результате проведения опыта продукт был охлажден и растворен в дистиллированной воде. Получившийся после растворения порошок был загрязнен большим количеством шламовой фазы. На микрофотографии отмытого от шлама титанового порошка, сделанной на кафедре металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (рисунок 7.2). отчетливо виден металлический блеск. Из мелких фракций сформированы крупные образования, которые легко измельчались в водных средах при ультразвуком измельчении.

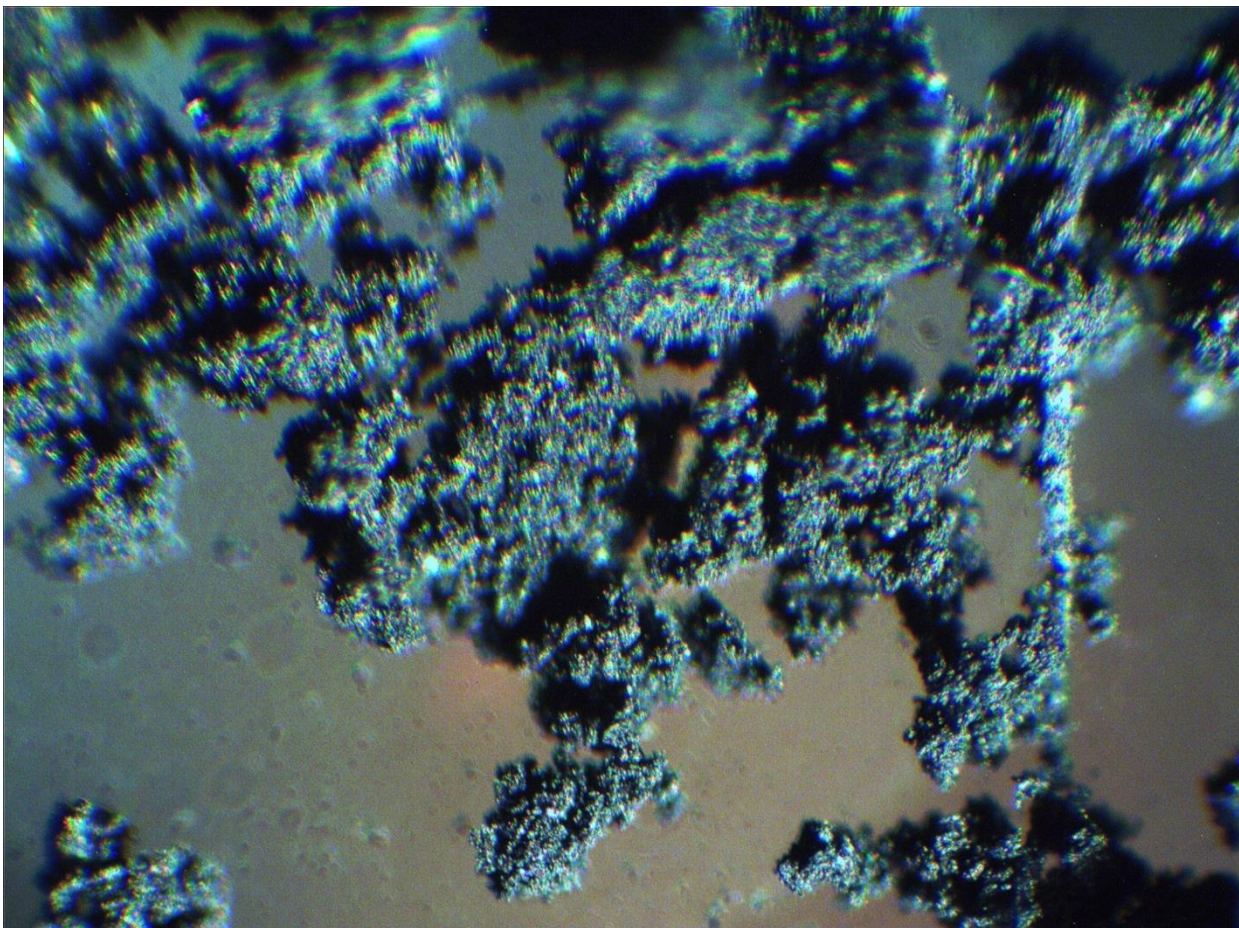


Рисунок 7.2 – Микрофотография титанового продукта при увеличении в 1600раз

Получен мелкодисперсный порошок, микрофотография которого при увеличении в 1600 раз показана на рисунке 7.3.

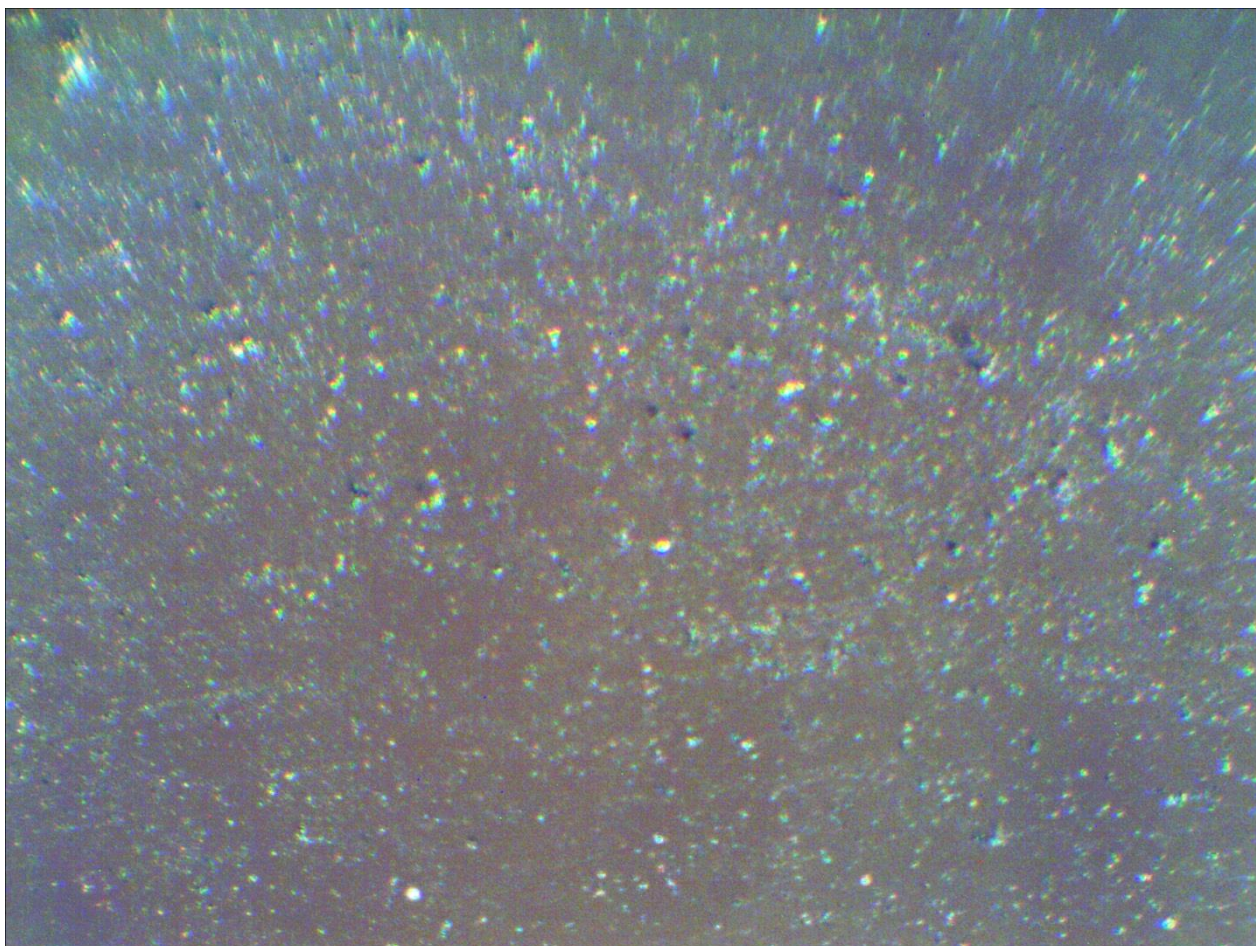


Рисунок 7.3 Микрофотография порошка после ультразвукового измельчения

Результаты рентгенофазового анализа, выполненного на кафедре «Термообработки и физики металлов ИММТ УрФУ», подтвердили наличие большого количества недовосстановленных титановых форм (Ti_2O , $\text{TiO}_{1,27}$), а также силицида титана Ti_5Si_3 и не отмытого хлорида титана (NaCl) (рисунок 7.4).

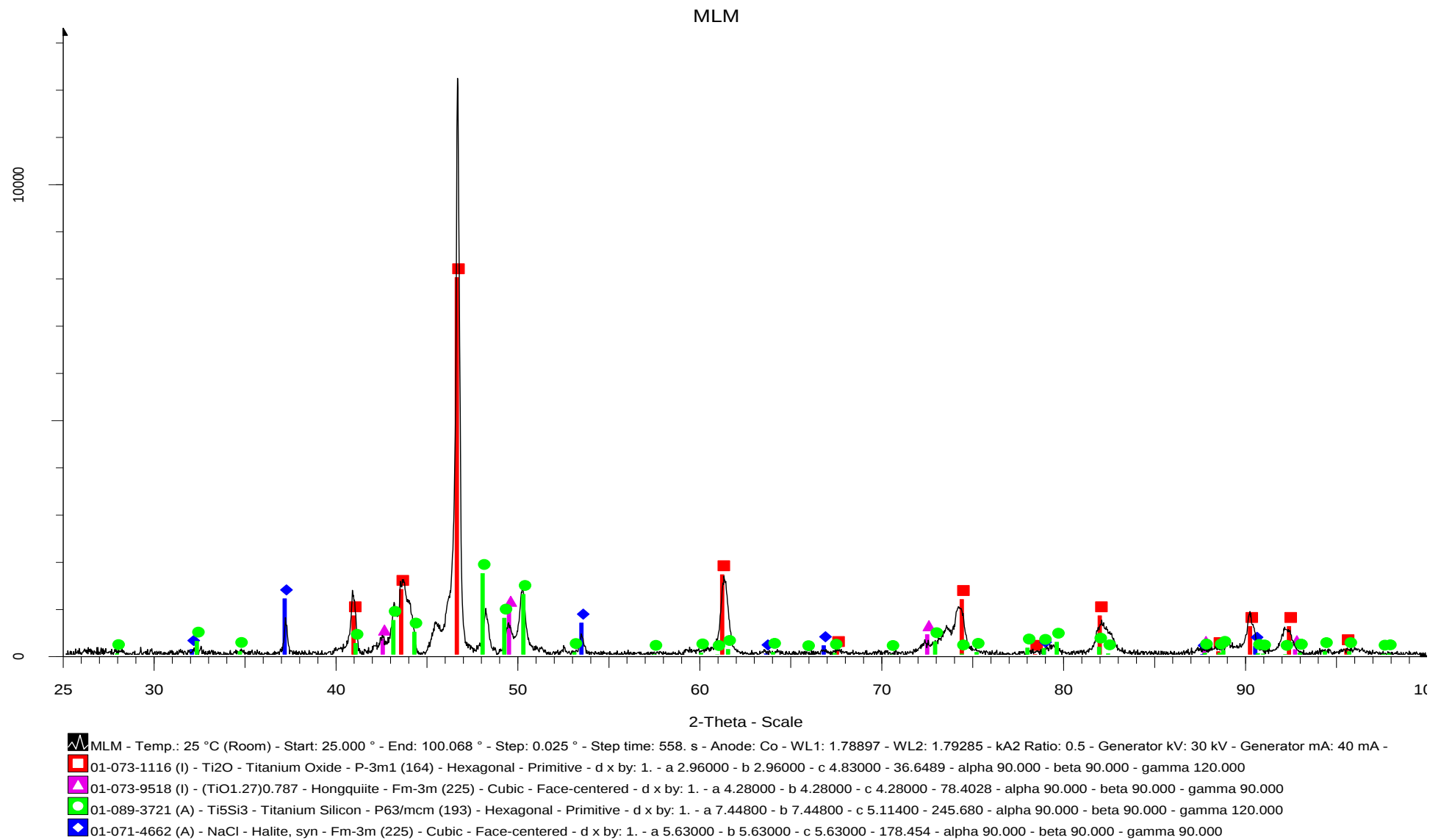


Рисунок 7.4 - Диаграмма рентгенофазового анализа.

Микрорентгеноструктурный анализ, выполненный на кафедре «Термообработки и физики металлов УрФУ» показал, что титан находился в недовосстановленной форме в виде $Ti_{2,4}O$, TiO , а также наличие керамической фазы (рисунок 7.5).

Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 2.300, 9.030 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O SiO₂ 1-июн-1999 12:00 AM

Na Albite 1-июн-1999 12:00 AM

Al Al₂O₃ 1-июн-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-июн-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-июн-1999 12:00 AM

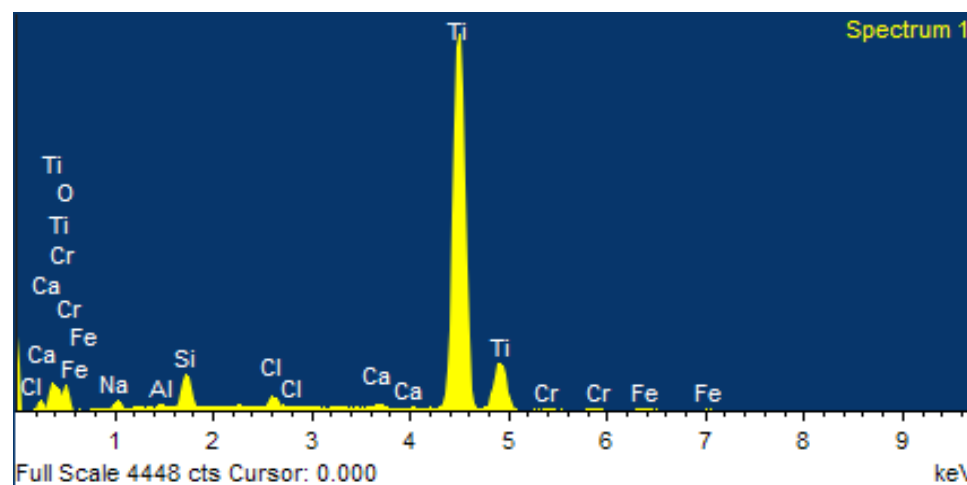
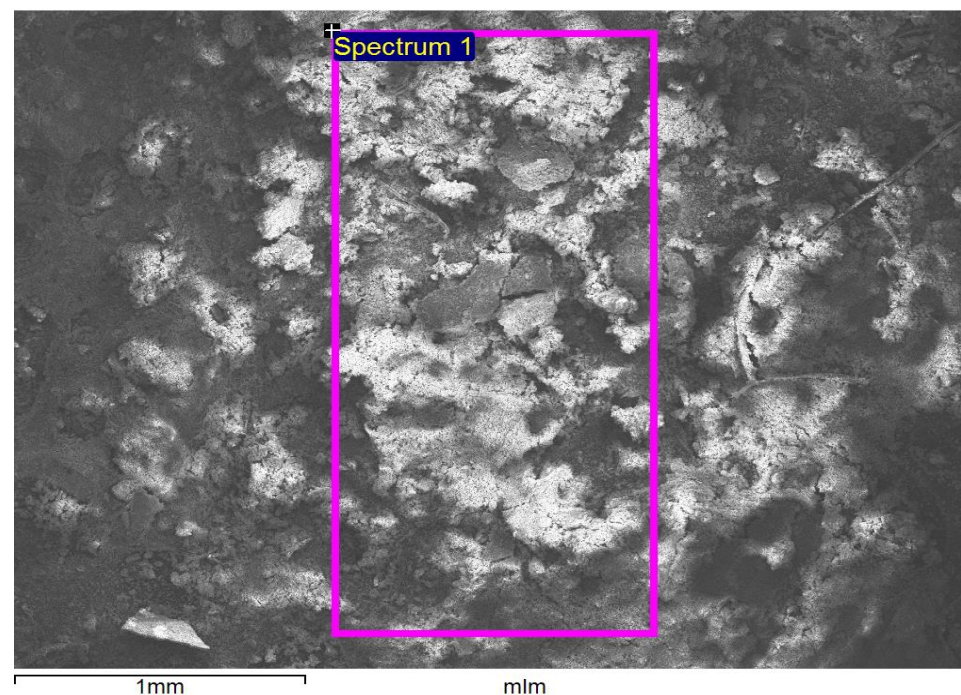
Ca Wollastonite 1-июн-1999 12:00 AM

Ti Ti 1-июн-1999 12:00 AM

Cr Cr 1-июн-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-июн-1999 12:00 AM

Element	Weight %	Atomic %
O K	22.69	45.42
Na K	1.49	2.08
Al K	0.31	0.37
Si K	3.00	3.42
Cl K	1.11	1.00
Ca K	0.31	0.25
Ti K	70.08	46.86



Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 3.675, 9.015 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O SiO₂ 1-июн-1999 12:00 AM

Na Albite 1-июн-1999 12:00 AM

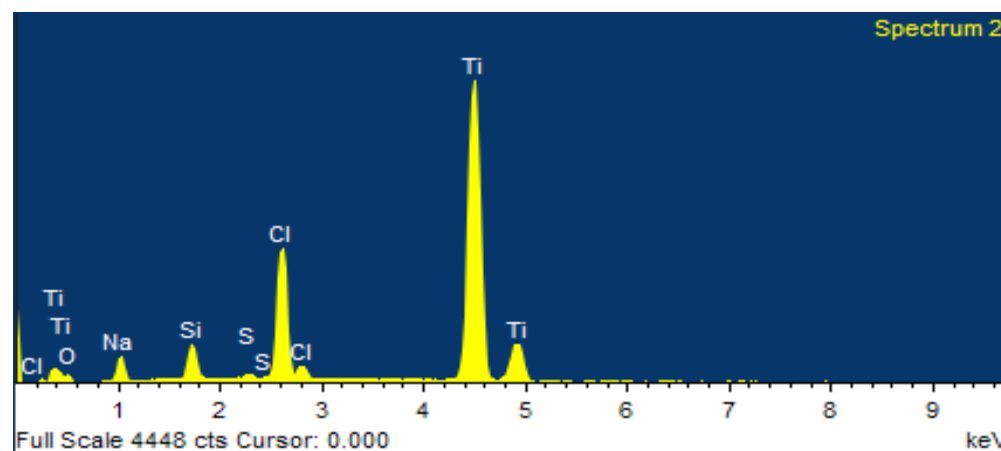
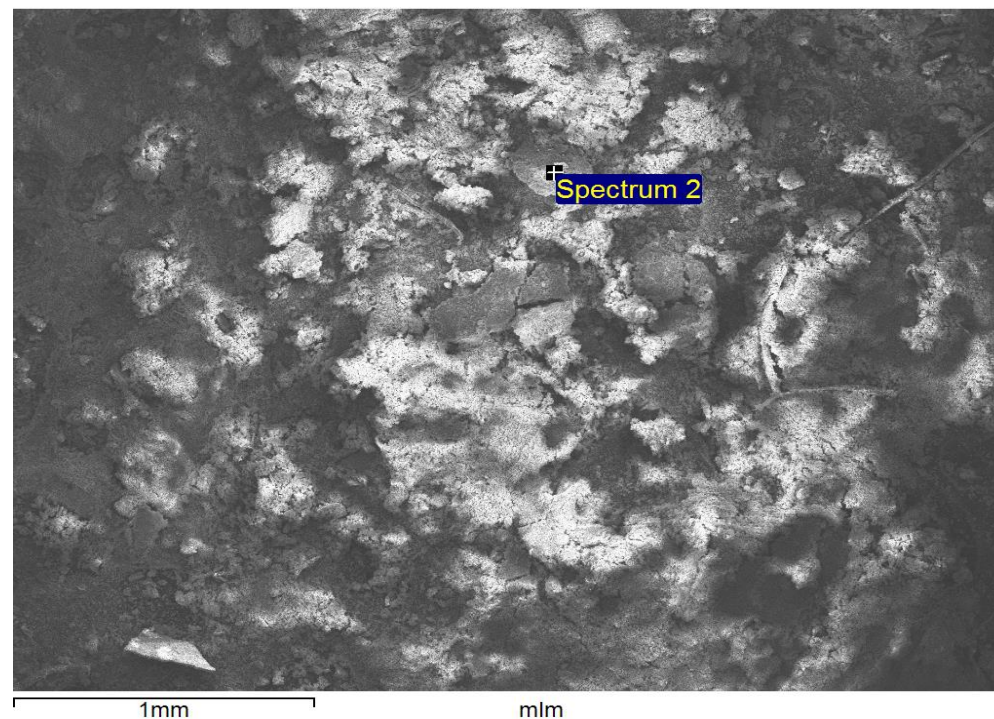
Si SiO₂ 1-июн-1999 12:00 AM

S FeS₂ 1-июн-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-июн-1999 12:00 AM

Ti Ti 1-июн-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	9.33	21.20
Na K	4.77	7.55
Si K	3.29	4.26
S K	0.47	0.53
Cl K	15.39	15.79
Ti K	66.75	50.67
Total	100.00	



Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 3.705, 5.420, 8.990, 9.410 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O SiO₂ 1-июн-1999 12:00 AM

Na Albite 1-июн-1999 12:00 AM

Al Al₂O₃ 1-июн-1999 12:00 AM

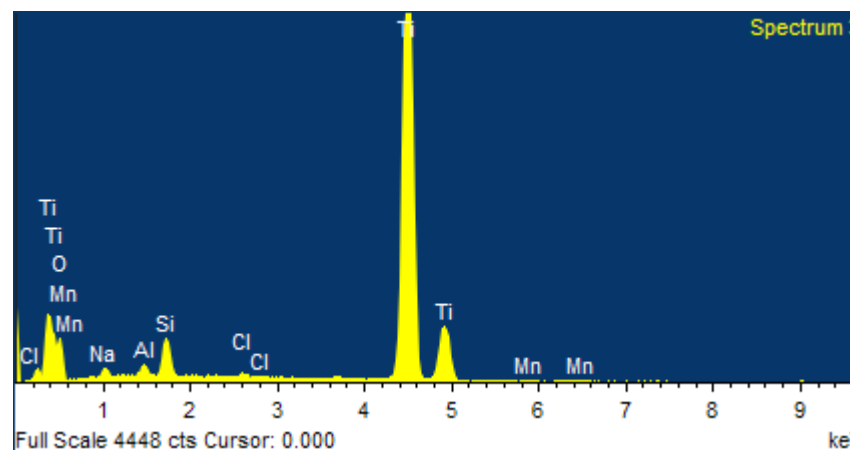
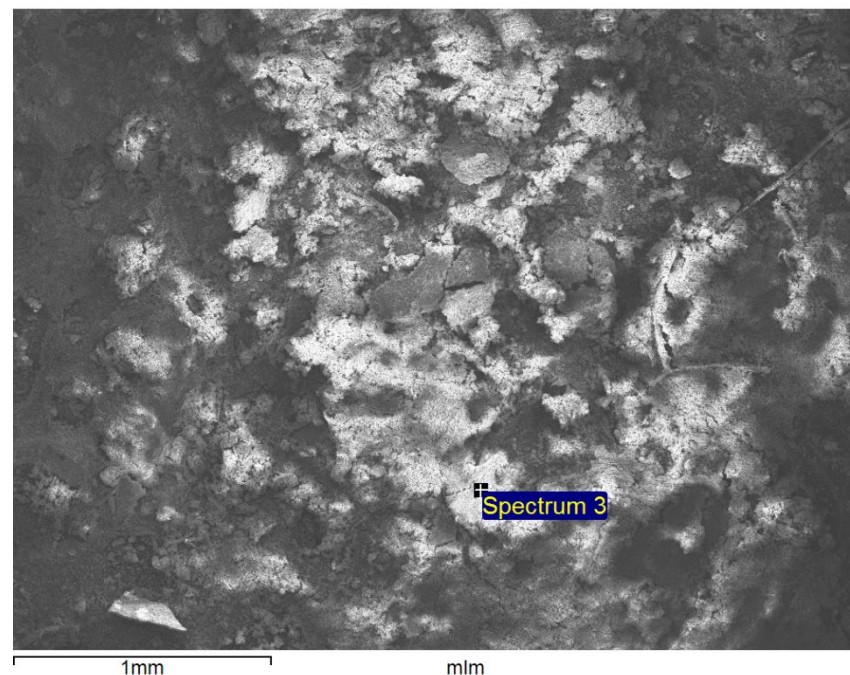
Si SiO₂ 1-июн-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-июн-1999 12:00 AM

Ti Ti 1-июн-1999 12:00 AM

Mn Mn 1-июн-1999 12:00 AM

Elem ent	Weigh t%	Atomi c%
O K	29.96	54.79
Na K	1.34	1.71
Al K	0.75	0.81
Si K	2.67	2.78
Cl K	0.31	0.25
Ti K	64.58	39.45
Mn K	0.40	0.21
Total	100.00	



Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O SiO₂ 1-июн-1999 12:00 AM

Na Albite 1-июн-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-июн-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-июн-1999 12:00 AM

Ti Ti 1-июн-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	27.39	51.96
Na K	1.21	1.60
Si K	2.47	2.67
Cl K	0.41	0.35
Ti K	68.52	43.42
Total	100.00	

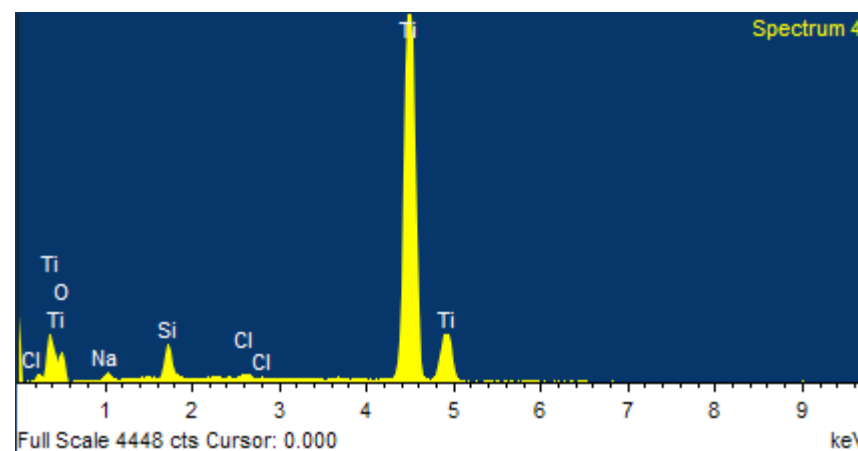
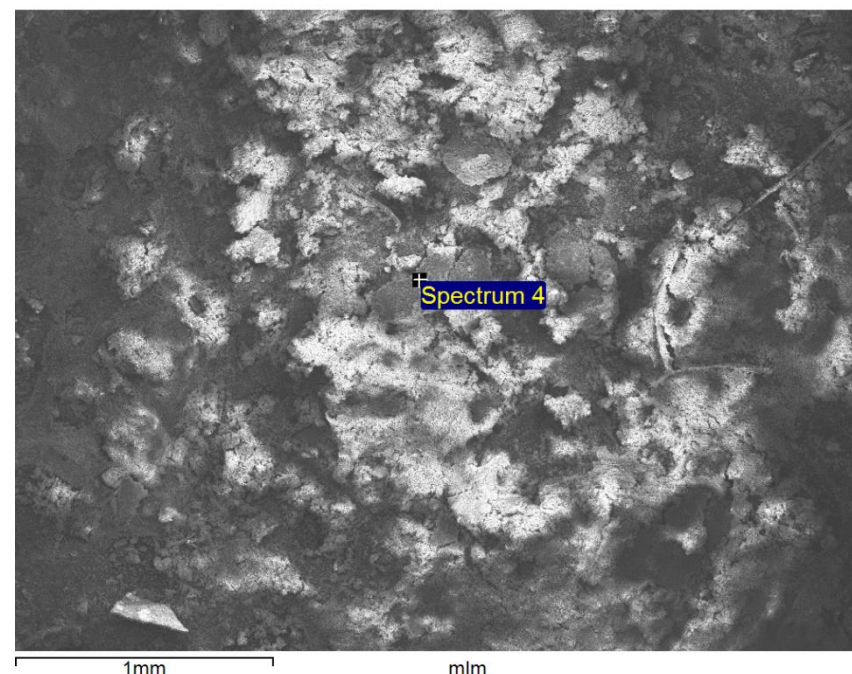


Рисунок 7.5 - Результаты рентгеноструктурного анализа

Гранулометрический анализ титанового продукта, выполненный в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, показал, что большая часть частиц имела размеры около 100 мкм (рисунок 7.6а). После ультразвукового измельчения размер частиц значительно уменьшился и составлял около 10 мкм. (рисунок 7.6б).

Result Analysis Report

Sample Name:

Ti - Average

SOP Name:

Measured by:

Malvern Operator

Measured:

26 апреля 2016 г. 15:50:42

Sample Source & type:

Analysed:

26 апреля 2016 г. 15:50:44

Sample bulk lot ref:

Result Source:

Averaged

Particle Name:

Ti

Accessory Name:

Hydro 2000S (A)

Analysis model:

General purpose

Sensitivity:

Normal

Particle RI:

2.150

Absorption:

0.1

Size range:

0.020 to 2000.000 μm

Obscuration:

20.95 %

Dispersant Name:

Water

Dispersant RI:

1.330

Weighted Residual:

0.177 %

Result Emulation:

Off

Concentration:

0.0346 %Vol

Span :

7.077

Uniformity:

2.11

Result units:

Volume

Specific Surface Area:

0.847 ml/g

Surface Weighted Mean D[3,2]:

7.085 μm

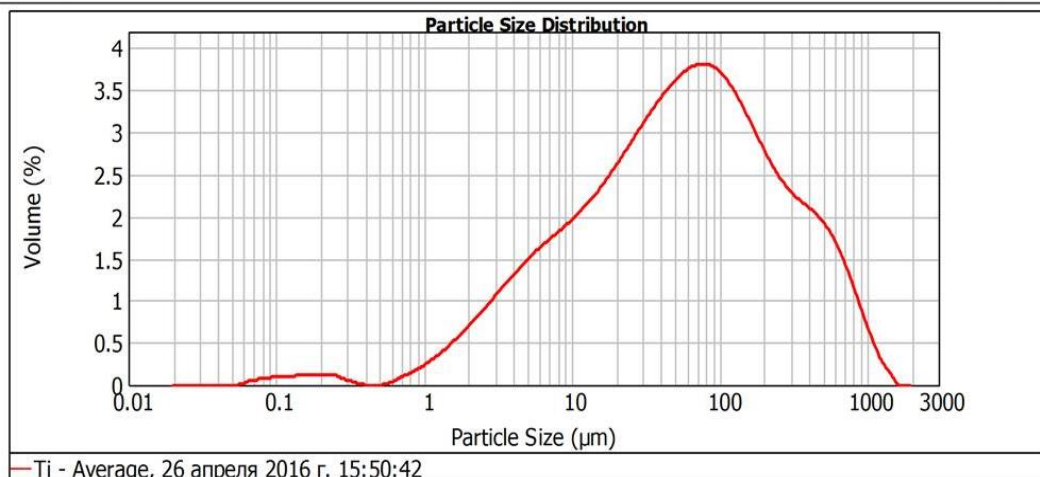
Vol. Weighted Mean D[4,3]:

140.046 μm

d(0.1): 4.953 μm

d(0.5): 56.622 μm

d(0.9): 405.647 μm



Ti - Average, 26 апреля 2016 г. 15:50:42

Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.09	1.096	0.29	11.482	1.92	120.226	3.12	1258.925	0.18
0.011	0.00	0.120	0.09	1.259	0.37	13.183	2.03	138.038	2.94	1445.440	0.03
0.013	0.00	0.138	0.10	1.445	0.46	15.136	2.15	158.489	2.74	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.10	1.660	0.55	17.378	2.29	181.970	2.55	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.10	1.905	0.65	19.953	2.43	208.930	2.37	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.11	2.188	0.76	22.909	2.58	239.883	2.22	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.09	2.512	0.87	26.303	2.73	275.423	2.09	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.09	2.884	0.97	30.200	2.88	316.228	2.00	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.05	3.311	1.09	34.674	3.01	363.078	1.92	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.03	3.802	1.20	39.811	3.14	416.869	1.83	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	1.30	45.709	3.25	478.630	1.73	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.00	5.012	1.40	52.481	3.34	549.541	1.58	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.03	5.754	1.48	60.256	3.41	630.957	1.37	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.07	6.607	1.57	69.183	3.44	724.436	1.13	7585.776	0.00
0.069	0.03	0.724	0.12	7.586	1.65	79.433	3.43	831.764	0.85	8709.636	0.00
0.079	0.06	0.832	0.16	8.710	1.73	91.201	3.37	954.993	0.58	10000.000	0.00
0.091	0.07	0.955	0.23	10.000	1.82	104.713	3.27	1096.478	0.35		
0.105	0.08	1.096		11.482		120.226		1258.925			

Рисунок 7.6а – Гранулометрический анализ титанового продукта, выполненный в стандартных условиях.

Гранулометрический состав продукта представлен широким диапазоном частиц - от 1 до 1500 мкм, с привалирующим размером 75 мкм.

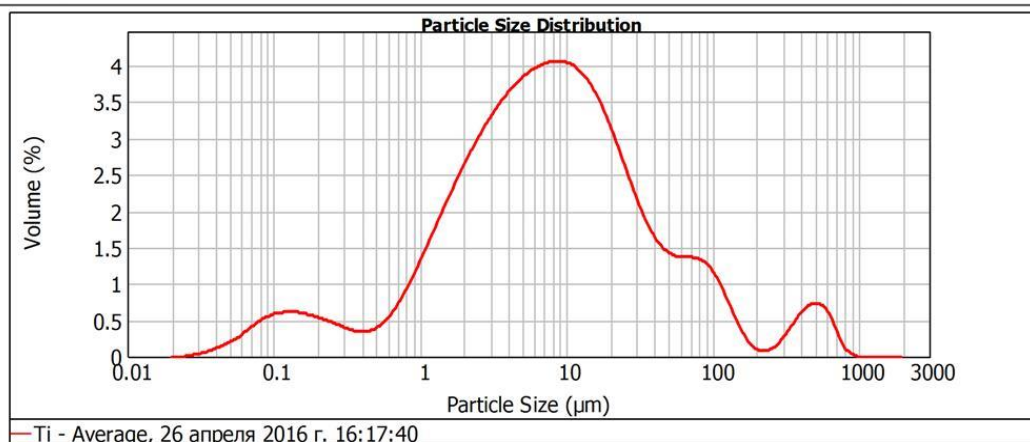
Result Analysis Report

Sample Name: Ti - Average	SOP Name:	Measured: 26 апреля 2016 г. 16:17:40
Sample Source & type:	Measured by: Malvern Operator	Analysed: 26 апреля 2016 г. 16:17:41
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged	

Particle Name: Ti	Accessory Name: Hydro 2000S (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 2.150	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 18.74 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.542 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0071 %Vol	Span : 8.694	Uniformity: 4.23	Result units: Volume
Specific Surface Area: 5.1 ml/g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 1.177 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 34.339 um	

d(0.1): 0.907 um d(0.5): 7.427 um d(0.9): 65.478 um



Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.54	1.096	1.48	11.482	3.55	120.226	0.66	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.55	1.259	1.73	13.183	3.41	138.038	0.42	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.54	1.445	1.97	15.136	3.23	158.489	0.22	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.52	1.660	2.20	17.378	2.99	181.970	0.10	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.49	1.905	2.43	19.953	2.71	208.930	0.06	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.45	2.188	2.64	22.909	2.41	239.883	0.10	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.41	2.512	2.83	26.303	2.10	275.423	0.21	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.37	2.884	3.01	30.200	1.82	316.228	0.35	3311.311	0.00
0.030	0.02	0.316	0.33	3.311	3.17	34.674	1.58	363.078	0.51	3801.894	0.00
0.035	0.04	0.363	0.31	3.802	3.30	39.811	1.41	416.869	0.63	4365.158	0.00
0.040	0.07	0.417	0.32	4.365	3.42	45.709	1.30	478.630	0.67	5011.872	0.00
0.046	0.12	0.479	0.37	5.012	3.51	52.481	1.25	549.541	0.60	5754.399	0.00
0.052	0.17	0.550	0.47	5.754	3.59	60.256	1.23	630.957	0.40	6606.934	0.00
0.060	0.23	0.631	0.61	6.607	3.64	69.183	1.23	724.436	0.14	7585.776	0.00
0.069	0.31	0.724	0.80	7.586	3.66	79.433	1.19	831.764	0.04	8709.636	0.00
0.079	0.39	0.832	1.01	8.710	3.66	91.201	1.08	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.47	0.955	1.24	10.000	3.63	104.713	0.90	1096.478	0.00		
0.105	0.52	1.096		11.482		120.226		1258.925	0.00		

Рисунок 7.66 – Гранулометрический анализ титанового продукта, выполненный после ультразвукового измельчения.

После ультразвукового измельчения сузился диапазон частиц от 1,5 до 40 мкм с приваливающим размером 10 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные на кафедре МТЦМ ИММТ УрФУ исследования восстановительной способности расплавов Ca-CaCl_2 и Na-NaCl показали возможность использования данных расплавов для восстановления железа и титана из их дихлоридов, растворенных в расплавах CaCl_2 и NaCl . Данный способ обеспечивает большую производительность по сравнению с классическим методом (Кролла), т.к. процесс восстановления протекает не на поверхности раздела солевой и металлической фаз, а во всем объеме солевого расплава, при его перемешивании. Предпочтительно, по нашему мнению, использование расплава Na-NaCl , т.к. при этом восстановленный титан получается в виде мелкодисперсного, легкоотмывающегося от NaCl порошка, в отличие от прочных титановых образований, пропитанных соединениями кальция, получающихся при использовании в качестве восстановителя расплава Ca-CaCl_2 . При проведении исследований процесса восстановления в конструкции электролизера недопустимо использование керамических материалов, т.к. растворенный в расплаве CaCl_2 –кальций, а в NaCl –натрий активно расходуются на восстановление оксидов и силицидов, в результате чего, полученный продукт состоит из недовосстановленных оксидных и силицидных форм титана и большого количества шлама. Это необходимо учитывать при дальнейших работах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ежов А.О. Металл скрепляет времена и судьбы/ А.О. Ежов Е.Г. Ежова// Уральский рабочий. 1998. С. 102.
- 2 Приказ Министра авиационной промышленности СССР № 394сс от 19.07.1956 г.// Фонд МВЦ ВСМПО.
- 3 Ежов А.О. Металл скрепляет времена и судьбы/ А.О. Ежов Е.Г. Ежова// Уральский рабочий. 1998. С. 102. С.106
- 4 Тетюхин В. В. Верхнесалдинское металлургическое производственное объединение //Технология легких сплавов. 1993. № 6. С.12-16.
- 5 Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride// Nature. 2000. V. 407. P. 361 – 364.
- 6 Reduction of Titanium Oxide in Molten Salt Medium/ Т. Abiko, [et al.]// 10th World Conference on Titanium. 2003.
- 7 Calciothermic Reduction of TiO_2 with ZrO_2 Anode in Molten $CaCl_2$./ Ryosuke O.Suzuki. // Science and Technology. 2007. p. 99-102.
- 8 Лебедев В.А., В.И. Сальников, Д.А. Рымкевич, Поляков В.В., Мочалов О.Н., Кирилов А.В. Развитие электрохимических технологий в металлургии титана/ IV Международная интерактивная научно-практическая конференция. 2015./Инновации в материаловедении и металлургии. 2015. Екатеринбург: изд-во Уральского университета. 2015. с. 145-149.
- 9 Reduction of $TiCl_4$ Gas by Ca Dissolved in Molten Calcium Chloride./ Takayuki Naito, Ryosuke O.Suzuki, Yoichi Tomii.// Science and Technology. 2007. p. 103-106.
- 10 Пат. 4820339 US/ Bienvenu G.P., Chaleat B., Dubrugue D.; опубл. 11.04.89.
- 11 The solubilities of calcium in liquid calcium - copper alloys./ R.A. Sharma.// J.Phys Chem. 1970, 74(22). p.3896-3900.
- 12 Ono K. New Concept for Producing Ti Sponge: Calciothermic Reduction/ K.Ono, R.O.Suzuki. // J.of Metals. 2002. p.59-61.

- 13 Пат. EP 1808513 US/ M.Yamaguchi, Y.Ono, H. Kosemura et al.; опубли. 18.07.2007. Bulletin 2007/29.
- 14 Кожевников Г.Н., Зайков Ю.П. Тезисы докладов УШ Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. JL.Наука. Т. 1, с. 181 -182.
- 15 Баймаков Ю.В. Электролиз расплавленных солей/ Ю.В. Баймаков, М.М. Ветюков. М.: Metallurgy, 1966. 257 с.
16. Родякин В.В. Metallurgy кальция./ В.В. Родякин. М.: Metallurgy, 1956. 51 с.
- 16 Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973. 135 с.
- 17 Д.А. Лаптев, В.В. Поляков, А.В.Бабин, В.А.Лебедев. Восстановительная способность растворов кальция в его расплавленном хлориде//Metallurgy легких и тугоплавких металлов. Материалы IIIнаучно технической кнференции 10_11 октября 2014 г. Екатеринбург: УрФУ 2014 г. с.169 – 172.

Магистерская диссертация выполнена мной совершенно самостоятельно. Все использованные в работе материалы и концепции из опубликованной научной литературы и других источников имеют ссылки на них.

« ____ » _____ 20__ г.

(личная подпись)

(ФИО)