

УДК 661.48.546.16

## ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРИДНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

В.А. Карелин, О.В. Каменева

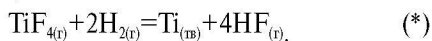
Северская государственная технологическая академия

E-mail: vladimir@seversk.tomsknet.ru

Предложен принципиально новый фторидный способ синтеза высокочистого металлического порошка титана из природных оксидных концентратов. В завершающей стадии технологического процесса впервые использован электролитический метод разложения тетрафторида титана в низкоплавкой эвтектике фторидных солей щелочных металлов. Использование этого способа в промышленной практике позволит исключить загрязнение окружающей среды вредными химическими веществами и получить дешевый высокочистый металлический порошок титана.

Информация по водородному восстановлению газообразных фторидов тугоплавких металлов содержится в многочисленных научных публикациях [1–4].

Взаимодействие газообразного тетрафторида титана с водородом описывается суммарным уравнением реакции:



Прогрессивность этого процесса становится очевидной в связи с созданием замкнутой технологической схемы, в которой металлические отходы титана фторируются элементарным фтором. Образовавшийся фторид восстанавливается водородом с получением полуфабриката, а выделяющийся фтороводород подвергается электролизу в расплаве  $\text{KNH}_2\text{F}_3$  с получением фтора и водорода. Кроме того, из газовой фазы  $\text{TiF}_4$  с водородом можно формировать заготовки или изделия разнообразной формы, которые трудно, а подчас невозможно изготовить другими методами. Процесс водородного восстановления  $\text{TiF}_4$  используют для нанесения из газовой фазы покрытий из титана или его сплавов различного назначения.

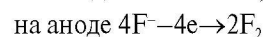
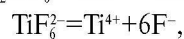
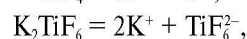
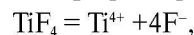
Водородному способу получения титана из его тетрафторида присущи существенные и очевидные недостатки. Главный из них состоит в том, что гомотогенного протекания реакции (\*) не наблюдается при осаждении на внутренней поверхности обогреваемой трубки вплоть до  $900^\circ\text{C}$  [5] и до  $1200^\circ\text{C}$  – при осаждении на наружной поверхности подложки в объеме реактора [6]. Гомогенное протекание рассматриваемой реакции в объеме реактора происходит лишь при температуре выше  $1400^\circ\text{C}$ . Процесс восстановления  $\text{TiF}_4$  водородом при столь высоких температурах обусловлен интенсивной коррозией материала реактора во фтористоводородной среде. Кроме того, при проведении процесса на подложке наблюдается низкий прямой выход титана из сильно разбавленного водородом газового потока тетрафторида титана и низкая производительность реактора.

Нами проведены исследования по получению высокочистых порошков титана электролитическим разложением тетрафторида титана или гексафторотитаната калия ( $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ) в расплаве низко-

плавкой эвтектики фторидных солей щелочных металлов [7]. Для этих целей нами исследованы тройные эвтектические смеси фторидных солей  $\text{LiF-KF-NaF}$  и рекомендована для практического использования эвтектика  $0,5\text{M LiF} - 0,39\text{M KF} - 0,11\text{M NaF}$ , имеющая  $t_{\text{пл}} = 472^\circ\text{C}$  и наибольшую электропроводность по сравнению с эвтектиками на основе хлоридных солей [8].

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для проведения экспериментальных исследований по осуществлению процесса электролитического разложения  $\text{TiF}_4$  или гексафторотитаната калия ( $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ) в эвтектике фторидных солей с получением на катоде высокочистого порошка титана, а на аноде элементарного фтора по реакциям:



нами разработана опытная электролитическая установка (рис. 1).

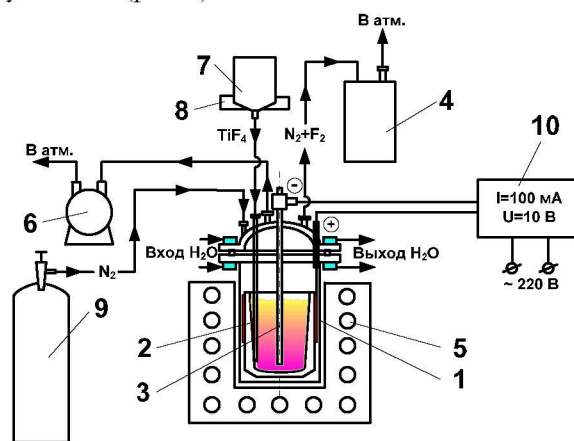


Рис. 1. Схема установки получения электролитического порошка титана: 1) электролизер, 2) анод, 3) катод, 4) абсорбер с ХП-И для поглощения  $\text{F}_2$ , 5) электрическая печь, 6) вакуумный насос, 7) бункер с  $\text{TiF}_4$ , 8) электронные весы, 9) баллон с инертным газом  $\text{N}_2$ , 10) выпрямитель

- Опытная электролитическая установка состоит из:
- герметичного электролизера – 1, корпус и крышка которого изготовлены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Фланцы корпуса и крышки охлаждаются проточной водой, уплотнение осуществляется с помощью вакуумной резины. Анодом служит тигель – 2, а катод выполнен в виде стержня – 3. Анод и катод изготовлены из высокочистого графита марки АРВУ. Для разбавления до концентрации 10...15 об. % выделяющегося на аноде  $F_2$  и охлаждения осадка титана на катоде, после поднятия его над расплавом эвтектики из фторидных солей электролита, в корпус электролизера из баллона подают инертный газ (азот);
  - абсорбера – 4, заполненного химическим поглотителем известковым (ХП-И) или другим твердым сорбентом для поглощения выделяющегося на аноде элементарного фтора;
  - электрической печи – 5 для расплавления эвтектики фторидных солей (фторидов Li, K и Na) и поддержания заданной температуры электролита (500 °С) при электролизе;
  - вакуумного насоса – 6 для удаления воздуха и влаги после герметизации системы;
  - емкости (бункера) – 7 для подачи расходуемого вещества – тетрафорида титана. Для определения количества подаваемого вещества емкость установлена на электронные весы – 8;
  - баллона с инертным газом (азотом) – 9 для продувки системы перед началом процесса и после его окончания;
  - выпрямительного устройства – 10.

Для предотвращения выбросов в ходе процесса электролизер, абсорбер и вакуумный насос устанавливают в вытяжном шкафу. Электролизер имеет характеристики: производительность до 80 г/ч по  $TiO_2$ ; температура электролита 500...550 °С; насыщение расплава эвтектики 4...8 % по  $TiF_4$ ; анодная плотность тока 0,09...0,13 А/см<sup>2</sup>; катодная плотность тока 0,42...0,63 А/см<sup>2</sup>.

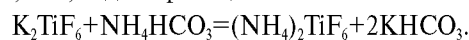
Собранный и загруженный эвтектической смесью фторидных солей электролизер после предварительного вакуумирования заполняли азотом и нагревали до температуры расплавления солей (472 °С). В солевой расплав из емкости – 7 подавали  $TiF_4$  до концентрации ~8 %. Для того, чтобы не происходило забивания выходной части трубки образующимся в расплаве гексафтортитанатом калия, исходный  $TiF_4$  подавали порциями по 50...100 г. Затем трубку для подачи  $TiF_4$  поднимали над расплавом фторидных солей, предварительно ослабив уплотнение в крышке электролизера. Электролизер охлаждали, после чего трубку для подачи тетрафорида титана заменяли на графитовый катод.

Для разогревания расплава электролита включали электропечь – 5 и опускали графитовый катод во фторидный электролит. При проведении электролиза на графитовые катод (стержень) и анод

(тигель) подавали постоянный ток, величину которого варьировали в пределах 50...100 мА, а напряжение – в пределах 2...10 В. В ходе электролиза на графитовом катоде происходило образование осадка (порошка титана в расплаве фторидных солей), а на аноде – элементарного фтора, который выводился из электролизера и поглощался в абсорбере – 4 на химическом поглотителе известковым ХП-И (смесь 96 %  $Ca(OH)_2$  и 4 % NaOH). Для того, чтобы при поглощении фтора не происходило заплывания поглотителя из-за его разогревания, элементарный фтор разбавляли азотом до концентрации 10...15 об. %. Количество подаваемого азота предварительно рассчитывали, исходя из количества фтора, выделяющегося в процессе электролиза.

После окончания процесса электролиза катод с выделившимся осадком, состоящим из порошка титана в расплаве фторидных солей, поднимали над расплавом электролита, электролизер охлаждали и перед его разгерметизацией продували инертным газом (азотом) из баллона – 9.

Образовавшийся осадок измельчали механическим способом и отмывали от фторидных солей раствором гидрокарбоната аммония  $NH_4HCO_3$  при  $pH=8,0...9,0$  ед. по реакции:



Для удаления частиц углерода, находящихся в электролитическом порошке титана, проводили флотационную отмывку в смеси эмульгатор: дизельное топливо в соотношении 1:3. Окончательную отмывку выполняли в ацетоне и этиловом спирте.

На рис. 2 показано влияние катодной плотности тока ( $i_k$ ) на выход титана по силе тока ( $\eta_t$ , %) в катодный продукт.

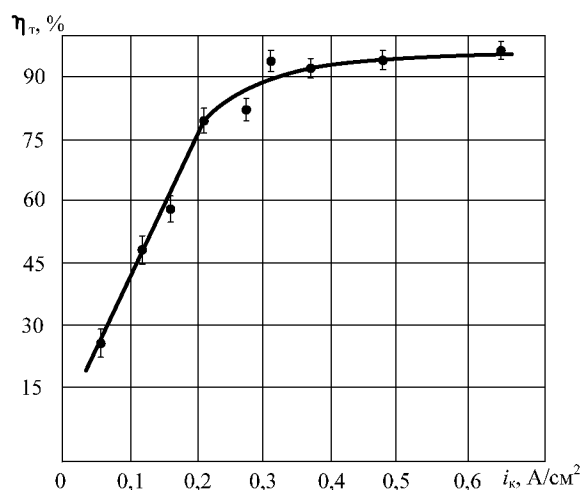


Рис. 2. Влияние катодной плотности тока ( $i_k$ ) на выход титана по току ( $\eta_t$ , %)

При плотности тока до 0,2 А/см<sup>2</sup> выход титана по току линейно увеличивается. В диапазоне плотностей тока 0,2...0,4 А/см<sup>2</sup> электролизер работает в переходном режиме. При плотности тока выше 0,4 А/см<sup>2</sup> выход титана по силе тока превышает 90 % и при увеличении плотности тока практически не меняется.

Содержание титана в катодном продукте при электролизе  $\text{TiF}_4$  во фторидном расплаве изменялось в диапазоне 4...8 мас. %. Оптимальные выходы  $\text{Ti}$  по току составляли  $\eta_t \sim 90...95\%$ .

В табл. 1 представлены результаты по электролизу титана во фторидном электролите  $\text{LiF-KF-NaF-TiF}_4$ .

Условия электролиза: состав электролита, %:  $\text{LiF}(43,5)\text{-KF}(47,1)\text{-NaF}(1,4)\text{-TiF}_4(8,0)$ ; параметры:  $i_a=0,09...0,13 \text{ A/cm}^2$ ,  $t=500...550^\circ\text{C}$ ,  $\tau=6 \text{ ч}$ .

**Таблица 1.** Экспериментальные результаты по электролизу титана во фторидном электролите

Масса исходного электролита, г	Переработано, г		Получено $\text{Ti}$ , г	$\eta_t$ , %
	$\text{TiF}_4$	$\text{Ti}$ с $\text{TiF}_4$		
1250	100	45,7	45,0	98,5
1875	150	68,6	66,3	96,7
1250	100	45,7	45,0	98,5
1875	150	68,6	66,3	96,7
1625	130	59,4	55,5	93,4
1250	100	45,7	45,0	98,5

В табл. 2 представлены результаты анализа порошка титана, полученного в результате электролиза тетрафторида титана в эвтектике фторидных солей ( $\text{LiF-KF-NaF}$ ).

Примесный состав титанового порошка определяли методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM-2, производства фирмы JEOL (Япония). Для количественной интерпретации масс-спектров применяли микроденситометр MDM6 фирмы Joyce Loebl (Великобритания), совмещенный с мини-ЭВМ NOVA 4 (США).

Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0,15...0,30. Содержания инертных газов находятся ниже их пределов обнаружения 0,01 ppm (1 ppm =  $10^{-4}\%$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Осаждение из газовой фазы / Пер. с англ. под ред. К. Пауэлла, Д. Оксли, Д. Блочера. – М.: Атомиздат, 1970. – 276 с.
- Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Криворучко В.М. и др. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. – М.: Атомиздат, 1974. – 305 с.
- Раков Э.Г., Велешко Н.А. Аппаратура для фторидных процессов // Атомная техника за рубежом. – 1974. – № 1. – С. 18–33.
- Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. – М.: Металлургия, 1981. – 184 с.
- Королев Ю.М., Рычагов А.В. Аппаратура для водородного восстановления галогенидов редких металлов // Известия АН СССР. Металлы. – 1978. – № 5. – С. 40–46.

**Таблица 2.** Химический состав электролитического титанового порошка

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
C	$<8 \cdot 10^{-3}$	Nb	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Cu	$6 \cdot 10^{-2}$	Ni	0,17
Fe	$2,4 \cdot 10^{-2}$	Sn	$1 \cdot 10^{-3}$
K	$1 \cdot 10^{-3}$	Zn	$9 \cdot 10^{-3}$
Li	$<1 \cdot 10^{-4}$	W	$<1 \cdot 10^{-2}$
Mg	$3 \cdot 10^{-2}$	Ca, Si	$<5 \cdot 10^{-3}$
Mo	$2 \cdot 10^{-3}$	Al, Pb, Zr	$1 \cdot 10^{-3}$
Na	$3 \cdot 10^{-3}$		

Суммарное содержание примесей в электролитическом титановом порошке не превысило 0,32 %. Чистота титанового порошка – не менее 99,7 %.

#### Выводы

- Проведены исследования электролитического способа получения порошка титана из фторидных расплавов. Установлено, что при растворении  $\text{TiF}_4$  во фторидной эвтектике солей щелочных металлов  $\text{LiF-KF-NaF}$  образуется комплексная соль –  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ .
- При электролизе гексафтортитаната калия на графитовом катоде образуется порошок титана, находящийся в смеси с фторидной эвтектикой.
- Показано, что при проведении электролиза тетрафторида титана при 500...550 °C, содержании  $\text{TiF}_4$  во фторидной эвтектике ~8 %, времени электролиза 6 ч и анодной плотности тока 0,4...0,8 А/см<sup>2</sup> выход титана по веществу в катодный продукт достигает 93,4...98,5 мас. %. Это в 2,5...3 раза выше, чем при водородном восстановлении тетрафторида титана или кальциетермии диоксида титана.
- Содержание примесей в порошке титана после отмывки от фторидной эвтектики не превышает 0,32 %, что говорит о высоком качестве порошка титана.

- Якименко Л.М. Металлургия и металловедение чистых металлов. – М.: Атомиздат, 1975. – 280 с.
- Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 184 с.
- Карелин В.А., Каменева О.В. Фторидный метод переработки рутилового концентрата // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 95–103.

Поступила 07.12.2006 г.