

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'N. Ovsef', written over a horizontal line.

На правах рукописи

Овсянникова Надежда Владимировна

**РАЗРАБОТКА ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНА ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**2.6.8 – Технология редких, рассеянных и
радиоактивных элементов**

Томск – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Егоров Николай Борисович

кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доцент отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий

Официальные оппоненты:

Ложкомоев Александр Сергеевич

доктор технических наук, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией нанобиоинженерии

Пашкевич Дмитрий Станиславович

доктор технических наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор Высшей школы прикладной математики и вычислительной физики

Защита состоится «7» декабря 2023 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.21 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634034, г. Томск, проспект Ленина, 2, ауд. 340.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.21,
канд. хим. наук, доцент



Егоров Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

За последние 10 лет резко возросла потребность в материалах, работающих в условиях высоких температур, давлений и механических нагрузок. Титан и его сплавы являются материалами, предназначенными для работы в таких условиях. Низкая плотность и высокая прочность на растяжение обеспечивают преимущества промышленного применения титана и придают титаносодержащим сплавам самое высокое отношение прочности к массе, являющееся важным свойством металлов в сталелитейной промышленности. Кроме того, титан и его сплавы обладают более высокой коррозионной стойкостью в морской воде и кислотах по сравнению с медными и никелевыми сплавами. Их модуль упругости вдвое меньше, чем у стали и никелевых сплавов. Наиболее распространенный титановый сплав Ti6Al-4V (6 % алюминия, 4 % ванадия, 90 % титана) широко используется в медицине, например, для замены коленного сустава. Титан также является одним из основных элементов в аэрокосмической промышленности, архитектуре, химической и автомобильной промышленности.

Однако высокая стоимость получения титана до сих пор сдерживает увеличение объемов его использования по сравнению с другими металлами, несмотря на то, что титан является четвертым после железа, магния и алюминия по распространенности элементом в земной коре с долей 0,6 %. Устаревшая технология производства, высокие энергетические затраты и потери металла – основные проблемы, связанные с производством металлического титана. Основным промышленным методом производства титана является Kroll-процесс, разработанный компанией DuPont в Германии в 1948 году. Этот процесс предназначен для переработки ильменитовых и рутиловых концентратов методом хлорирования и последующего магний-термического восстановления тетрахлорида титана. Это периодический, энергоемкий и трудоемкий процесс, условия его проведения не позволяют снизить его стоимость; поэтому исследователи всего мира изучают новые методы получения титана из различных соединений. Титан в основном получают из таких минералов, как ильменит (FeTiO_3) и рутил (TiO_2), а более мелкие партии получают из перовскита (CaTiO_3) и титанита или сфена (CaTiSiO_5).

В настоящее время изделия из титана и его сплавов получают методами порошковой металлургии, поэтому процессы синтеза титановых порошков приобретают все большее значение. Исследователями в различных странах предложено множество технологий электролитического получения титана: ADMA-процесс, TiRO™-процесс, CSIR-Ti-процесс, EMR-процесс, USTB-процесс, MER-процесс, Chinuka-процесс. Эти процессы основаны на использовании TiO_2 в качестве исходного сырья. Однако указанные электролитические процессы, осуществляемые в расплавах хлоридных солей щелочных и щелочно-земельных элементов, обладают рядом недостатков: высоким коррозионным воздействием хлоридного расплава на материал аппаратуры, резким уменьшением выхода по току в конце электролиза, загрязнением электролита углеродом за счет растворения анодов в солевом расплаве, необходимостью замены анодов ввиду их окисления в процессе электролиза с выделением смеси газов CO/CO_2 , трудностями при переводе кальция в пары и необходимостью контроля концентрации паров кальция, необходимостью выщелачивания порошка титана из образующегося брикета. Таким образом, разработка принципиально новой фторидной технологии синтеза титанового порошка из ильменитового и рутилового концентратов является **актуальной**.

Степень разработанности темы исследования. Процессы получения металлического титана и его сплавов описаны в работах Лановецкого С.В., Мелкомужовой О.Г., Красноперовой Е.В. (коллектив Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь), Ситниковой О.А., Красикова С.А., Истомина С.А., Рябова В.В., Пономаренко А.А. (коллектив Института металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург), Лапташ Н.М., Масленникова И.Г., Куриленко Л.Н., Мищенко Н.М. (коллектив

Института химии ДВО РАН, г. Владивосток), Бегунова А.И., Бегунова А.А., Кудрявцевой Е.В. (коллектив Иркутского национального исследовательского технического университета, г. Иркутск), Fray D., Schwandt C. (Кембриджский университет, кафедра материаловедения и металлургии, Кембридж), Chao L.V, Kun Yang, Shu-Ming Wen, Shao-Jun Bai, Qi-Cheng Feng (Куньминский университет науки и технологии, Государственная лаборатория комплексного использования ресурсов цветных металлов, Куньмин, Юньнань, КНР), Liu X.J., Chen D.S., Chu J.L., Wang W.J., Li Y.L., Qi T. (Китайская академия наук, Институт технологических процессов, Национальная инженерная лаборатория технологии гидromеталлургической очистки, Пекин, Китай), Perks C., Mudd G. (Университет RMIT, Инженерная школа, Австралия, Мельбурн, Виктория), Crowley G. (Международная лаборатория титановых порошков, США, Иллинойс, Локпорт), Doblin C., Chryss A., Monch A. (CSIRO-процесс наука и инженерия, Australia, Виктория, Клэйтон), Hansen D.A., Gerdemann S.J. (Исследовательский центр Albany – Министерство энергетики, США, Орегон, Олбани), van Vuuren D.S. (Южноафриканский институт горного дела и металлургии, ЮАР, Претория), Froes F.H. (Университет Айдахо, Институт материалов и усовершенствованных процессов, горнодобывающая промышленность, США, Айдахо), Jiao S., Zhu H. (Школа металлургической и экологической инженерии, Пекинский университет науки и технологий, КНР), Okabe T.H., Oda T., Mitsuda Y. (Институт промышленных наук Токийского университета, Япония, Токио), Park I., Abiko T., Okabe T.H. (Токийский университет, Высшая инженерная школа, Департамент материаловедения, Япония, Токио), Zhang Y., Fang Z.Z., Xia Y., Sun P., Van Devener B., Free M., Lefler H., Zheng S. (Университет Юты, кафедра машиностроения в металлургии, США, Юта, Солт-Лейк-Сити), Suzuki R.O. (Университет Хоккайдо, кафедра материаловедения, Япония, Хоккайдо, Саппоро).

В литературных источниках приведены сведения о методах синтеза титановых порошков термическим восстановлением тетрахлорида и диоксида титана, электролитическим восстановлением диоксида титана с катодом из Ti-содержащего материала, электролитическим восстановлением диоксида титана с анодом из Ti-содержащего материала, электролитическим восстановлением с использованием электродов из материалов, не содержащих титан. В материалах публикаций рассматривается влияние восстановителя, состава электролита, состава восстанавливаемого титансодержащего материала, силы тока и напряжения, состава материала катода и анода, температуры проведения процесса на структуру и свойства получаемых титановых порошков. В тоже время процессы фторирования ильменитового и рутилового концентратов элементарным фтором с получением тетрафторида титана и его последующего электрохимического восстановления в расплаве фторидных солей щелочных металлов исследованы недостаточно, хотя эти процессы могут быть весьма перспективными в технологии получения титановых порошков и сплавов титана.

Коллективом авторов Национального исследовательского Томского политехнического университета (Кантаев А.С., Смороков А.А.) проводились работы по разработке фтораммонийного способа вскрытия титановых шлаков.

Процессы взаимодействия ильменитовых и рутиловых концентратов с элементарным фтором и последующего электролитического восстановления тетрафторида титана в расплаве фторидных солей щелочных металлов – лития, натрия и калия – изучены впервые.

Цель диссертационной работы: исследование особенностей проведения процессов фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов элементарным фтором, дальнейшего электролитического восстановления тетрафторида титана в расплаве фторидных солей щелочных металлов и отмывки образовавшегося титанового порошка от солей электролита. Цель исследования неразрывно связана с **задачами:**

1. Исследовать кинетику процесса фторирования титановых концентратов и определить величины предэкспоненциального множителя и энергии активации процесса.

2. Обосновать возможность применения тетрафторида титана в процессах электролиза, выбрать оптимальный состав фторидной эвтектики для электролитического восстановления тетрафторида титана и определить влияние основных параметров: температуры, силы тока и напряжения на ячейке, катодной плотности тока, выхода по току и количества пропущенного электричества на процесс электролитического получения титана.

3. Выбрать реагенты и условия отмывки. Обосновать возможность применения безводного HF в процессе отмывки используя свойства систем LiF-HF, NaF-HF и KF-HF. Разработать методику отмывки титанового порошка от солей электролита и изучить его характеристики.

4. Для каждого из рассмотренных процессов предлагаемой фторидной технологии разработать технологические схемы получения титана высокой чистоты.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что фторирование ильменитовых концентратов элементарным фтором необходимо проводить при 700 °С в течение 5-7 мин, а рутиловых концентратов при 550 °С в течение 3-5 мин. Фторирование ильменитовых концентратов наиболее полно описывается уравнением Яндера (величина достоверности аппроксимации $R^2=0,9383$). Для описания фторирования рутиловых концентратов лучше всего использовать уравнение Гистлинга ($R^2=0,9581$). Величины предэкспоненциального множителя для ильменитовых и рутиловых концентратов составляют 3,063 и 0,81 мин⁻¹, а значения энергии активации (E_a) равны 24,6 и 37,6 кДж/моль соответственно.

2. При взаимодействии тетрафторида титана с расплавом фторидной эвтектики LiF (0,465 М)–NaF (0,115 М)–KF (0,42 М) показано, что образуются комплексные фторидные соли Na₂TiF₆ и K₂TiF₆. При увеличении концентрации тетрафторида титана от 2,58 до 7,75 % (от 1 до 3 % в пересчете на Ti) выходе по току 47,2-48,5 % достигается при 540-590 °С, катодной плотности тока 4,2-6,3 А/см² и количестве пропущенного электричества 22,9 А·ч.

3. Установлено, что при проведении отмывки катодного осадка от фторидных солей электролита безводным HF с фторидами Li, Na и K образуются устойчивые гидрофториды. При –40 °С гидрофториды Li, Na и K находятся в жидкой фазе, а титановый порошок не взаимодействует с HF и остается в твердом состоянии. В отмытом титановом порошке содержится меньше примесей, чем в титановой губке, полученной методом Кролла.

4. Впервые разработаны общая технологическая схема предлагаемой технологии с использованием элементарного фтора в качестве фторирующего реагента, схемы процессов фторирования титаносодержащих концентратов, электролитического выделения титана из его тетрафторида и отмывки титанового порошка из фторсодержащего катодного осадка.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в уточнении условий проведения процессов фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов элементарным фтором, электролитического восстановления тетрафторида титана в расплаве фторидных солей электролита, отмывки титанового порошка от фторидных солей щелочных металлов, определении технологических параметров этих процессов и экспериментальном подтверждении выбранных условий.

Синтезирован титановый порошок высокой степени чистоты, содержание примесей в котором не превышает 0,042 % по сравнению с 0,26 % по сравнению с титановой губкой, полученной методом Кролла. Разработаны аппаратно-технологические схемы процессов фторирования, электролитического получения титанового порошка из его тетрафторида и отмывки полученного порошка от фторидных солей электролита. Преимущество предлагаемого процесса состоит в многократном рецикле элементарного фтора и безводного фтороводорода, позволяющее обеспечить высокую эффективность фторидного процесса.

Методология и методы диссертационного исследования. Основой диссертационного исследования является многокомпонентный подход к созданию принципиально новых технологических процессов, состоящий в определении условий

проведения процессов фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов, последующего электролитического восстановления титана из его тетрафторида и выделения титанового порошка из катодного осадка фторидных солей электролита. В диссертационной работе использованы следующие методы исследования: масс-спектрометрический и спектрофотометрический анализы.

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:

1. Обоснование возможности получения титановых порошков с использованием процессов фторирования, электролитического восстановления тетрафторида титана и последующей отмывки катодного осадка.

2. Условия проведения процесса фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов (температура, время, энергия активации, значения предэкспоненциального множителя в кинетических уравнениях, величина достоверности аппроксимации).

3. Основные параметры электролитического восстановления титана из его тетрафторида (состав фторидного электролита и степень его насыщения тетрафторидом титана, температура, выход по току, катодная плотность тока, количество пропущенного через расплав электричества).

4. Обоснование использования безводного HF в процессе отмывки катодного осадка и характеристики этого процесса: влияние температуры отмывки на изменение массы катодного осадка, влияние избытка HF на скорость растворения фторидных солей катодного осадка.

5. Общая технологическая схема фторидного процесса и схемы процессов фторирования, электролитического получения титанового порошка и его отмывки от фторидных солей электролита.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных в работе результатов исследований подтверждается использованием приборов, прошедших поверку: магнитного секторного масс-спектрометра высокого разрешения JMS-700 (производство JEOL Ltd Япония); масс-спектрометра ELAN DRC-II (производитель Perkin-Elmer); спектрофотометра КФК-3 (производитель «ЗОМЗ» Россия). Количество проанализированных проб и образцов соответствует технической степени надежности (коэффициент Стьюдента 0,95).

Личный вклад автора. Автором сформулированы основные задачи исследований, проведено теоретическое обоснование и экспериментальное изучение кинетических закономерностей получения тетрафторида титана. На лабораторной установке выполнены исследования по определению основных параметров процесса фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов. На экспериментальной установке определены условия проведения процесса электролитического разложения тетрафторида титана в расплаве эвтектики фторидных солей щелочных металлов. Найдены условия выделения титанового порошка из катодного осадка, полученного в процессе электролитического восстановления титана.

Апробация работы. Основные положения, результаты и рекомендации, отражающие исследования автора, докладывались и обсуждались на Международной научно-практической конференции имени Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (2020-2021 г.), X Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров» (2020 г.), VI Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (2020-2021 г.), X Всероссийской научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (2020 г.), Вьетнамской конференции по ядерной науке и технологиям (Вьетнам, Куанг Нинь, 2019 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК, 4 статьи в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных Scopus, 8 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы и 2-х приложений. Материал работы изложен на 162 страницах, включая 55 рисунков, 28 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы, ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора.

В первой главе описаны современные методы получения титана периодическим и непрерывным металлургическим восстановлением тетрахлорида и диоксида титана, деоксигенацией (удалением кислорода) из твердых растворов Ti-O, электролизом с катодом из титаносодержащего материала, электролизом с анодом из титаносодержащего материала и электролизом с использованием электродов из материалов, не содержащих титан.

Во второй главе охарактеризован объект исследования, представлены характеристики и особенности конструкции выпрямителя переменного тока (импульсного блока питания), используемого в процессе электролиза, а также технические характеристики спектрофотометра КФК-3, применяемого при проведении химического анализа получаемого титанового порошка. Концентрации основных компонентов ильменитового концентрата, полученного из руды месторождения Ха Тинь (Вьетнам) – TiO₂ (51,74 %), FeO (23,31 %), Fe₂O₃ (16,73 %) и CaO (2,9 %). Концентрации основных компонентов рутилового концентрата Тарского месторождения (Россия, Омская область) – TiO₂ (93,2 %), SiO₂ (1,8 %), FeO (1,5 %) Fe₂O₃ (1,2 %) и CaO (1,0 %).

Фторирование основного компонента рутиловых концентратов – TiO₂ проводили на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 1. Основными элементами этой установки являются: вертикальный реактор фторирования 1; регистрирующие приборы и системы 3, 9, 10, 11, 12; чашечка из никелевой фольги 8; узел смешивания фтора и аргона 13; узел конденсации летучих фторидов 14; а также линия санитарной очистки 15. Перед реактором 1 расположен узел смешивания фтора и аргона 13. Для регулирования и регистрации температуры предназначены датчик 9 и система 10. Расходы фтора и аргона регулируют вентилями тонкой регулировки 11. Для согласования соотношения расходов фтора и аргона предназначено устройство 12. На выходе из реактора расположен узел конденсации летучих фторидов 14. Санитарную очистку отходящих газов от фторсодержащих примесей проводили с помощью химического поглотителя известкового (ХП-И) (узел очистки 15).

Исследования по фторированию ильменитовых концентратов элементарным фтором проводили на установке, схема которой показана на рис. 2. Основные элементы установки – баллоны с аргоном 1 и фтором 6, фильтры 2 и 3, устройство для измерения расхода 4, смесители 5 и 8, реактор фторирования 9, соединенные между собой трубопроводами. Выходящие из реактора 9 газы охлаждали в камере 10, захваченную газовым потоком твердую фазу собирали в емкости 11. Нейтрализацию фторсодержащих газов проводили щелочными растворами узле конденсации летучих фторидов 14.

На рис. 3 приведена схема установки для электролитического получения порошка титана. Тетрафторид титана, находящийся в емкости 1, электрическим обогревателем 2 нагревали до 300 °С. При этой температуре TiF₄ находится в газообразном состоянии. Для подачи TiF₄ в электролизер открывали регулировочный вентиль, установленный на корпусе емкости. Измеряя массу емкости 1 с помощью электронных весов 3 регулировали количество подаваемого тетрафторида титана в тигель 8 с расплавом эвтектики фторидных солей. Реторта 5 с герметичной крышкой установлена в муфельной печи 6. Для уменьшения тепловых потерь между муфельной печью 6 и ретортой 5 предназначена теплоизоляция 7. В герметичной реторте 5 расположен тигель 8 (анод) из стеклоуглерода или графита, имеющий анодные токоподводы, проходящие через крышку реторты. Катод 9 находится в расплаве в центральной части тигля 8. Перед проведением электролиза реторту 5 продували аргоном из баллона 4, который удаляли через патрубок в крышке реторты. Температуру процесса

регулировали термодарой 12. Выделяющиеся в ходе электролиза фторсодержащие газы отводили из электролизера в абсорберы 10 и 11, предназначенные для улавливания фторсодержащих веществ.

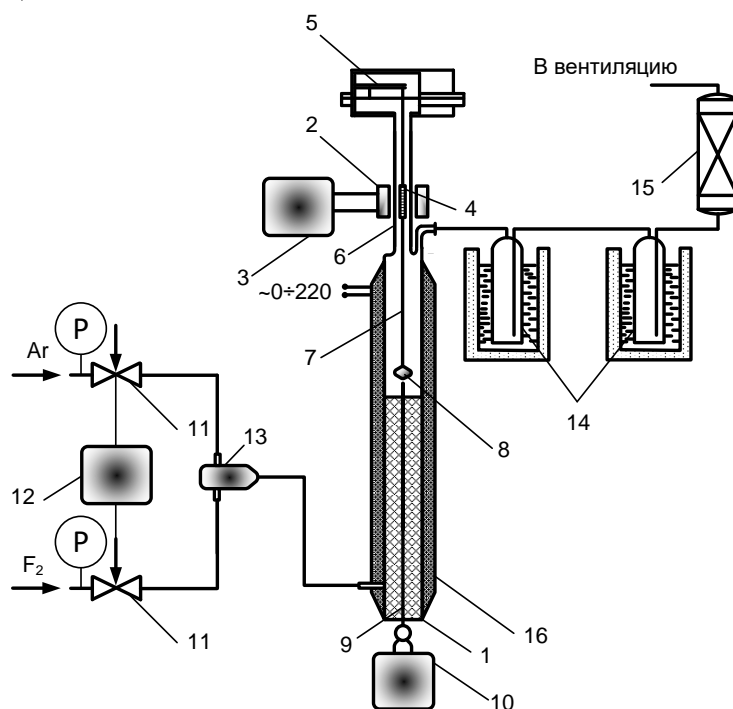


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки фторирования основного компонента рутилового концентрата – TiO_2 :

1 – реактор фторирования; 2 – индукционная катушка; 3 – регистрирующий прибор; 4 – электромагнитная катушка; 5 – электромагнитные веса; 6 – измерительное устройство; 7 – нихромовая нить; 8 – чашечка из никелевой фольги; 9, 10 – система регулирования и регистрации температуры; 11 – вентиль тонкой регулировки; 12 – устройство согласования соотношения расходов; 13 – узел смешивания фтора и аргона; 14 – узел конденсации летучих фторидов; 15 – узел очистки отходящих газов; 16 – обогреватель реактора 1; P – датчик

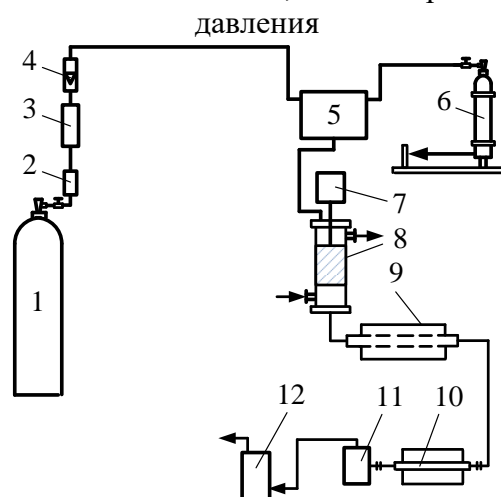
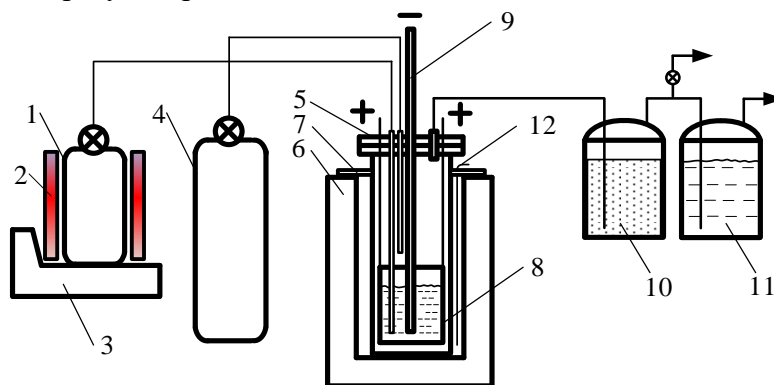


Рисунок 2 – Схема установки фторирования ильменитового концентрата:

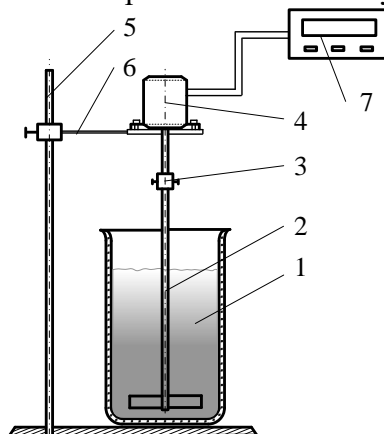
1 – баллон с Ar; 2 – металлокерамический фильтр; 3 – тканевый фильтр; 4 – ротаметр; 5 – смеситель фтора и аргона; 6 – баллон с фтором; 7 – держатель металлокерамической насадки; 8 – механический смеситель фтора и аргона; 9 – реактор фторирования; 10 – камера охлаждения газовой смеси; 11 – емкость отделения захваченной твердой фазы; 12 – орошаемый скруббер для нейтрализации фторсодержащих газов

Схема лабораторной установки «кислотной» отмывки титаносодержащего катодного осадка показана на рис. 4. В кварцевый стакан 1 объемом 500 мл с растворами для отмывки добавляли предварительно измельченный катодный осадок. Масса катодного осадка – 80-100 г. Образующуюся пульпу перемешивали лопастной мешалкой 2. Чтобы не происходило загрязнения катодного осадка мешалку изготавливали из фторопласта-4 (политетрафторэтилена). Вал мешалки 2 через муфту 3 соединен с металлическим валом электродвигателя 4. Кварцевый стакан 1 расположен на штативе 5. Электродвигатель 4 жестко закреплен на штативе 5 с помощью держателя 6. Частоту вращения вала электродвигателя изменяли с помощью регулятора 7.



1 – емкость с TiF_4 и регулировочным вентилем; 2 – электрический обогреватель баллона 1; 3 – электронные весы; 4 – баллон с аргоном; 5 – реторта с герметичной крышкой; 6 – муфельная печь; 7 – теплоизоляция; 8 – тигель (анод); 9 – катод; 10,11 – абсорберы с мраморной крошкой и раствором соды; 12 – термопара

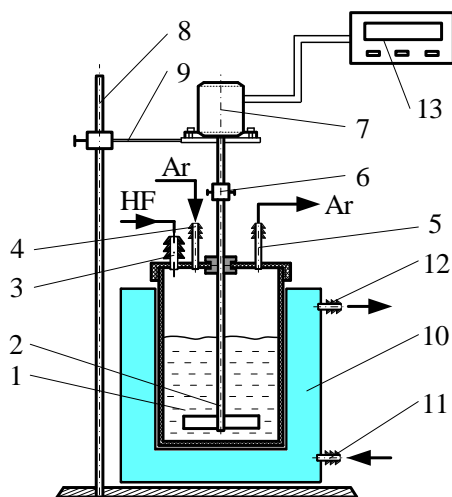
Рисунок 3 – Схема установки электролитического получения титанового порошка



1 – кварцевый стакан с измельченным катодным осадком и отмывающим раствором; 2 – вал с мешалкой из фторопласта; 3 – соединительная муфта; 4 – электродвигатель с металлическим валом; 5 – штатив; 6 – держатель штатива; 7 – регулятор

Рисунок 4 – Схема лабораторной установки «кислотной» отмывки титанового порошка

На рис. 5 приведена схема установки отмывки катодного осадка безводным HF. В реактор 1 объемом 500 мл, изготовленный из фторопласта-4 (политетрафторэтилена), помещали 30-40 г измельченного катодного осадка. Затем в реактор устанавливали вал и мешалкой 2 из фторопласта. Валы мешалки 2 и электродвигателя 7 соединены с помощью муфты 6. Электродвигатель 7 закреплен на штативе 8 держателем 9. Реактор находится в термостате 10. Охлаждающую жидкость (антифриз) для охлаждения реактора 1 подавали через штуцеры 11 и 12. Для создания инертной среды реактор 1 через штуцеры 4 и 5 продували инертным газом – Ar. Штуцер 5 также использовали в качестве сдувки. Через штуцер 3 в реактор 1 подавали 250-300 мл безводного HF. Скорость вращения вала электродвигателя 7 изменяли регулятором 13.



1 – реактор с измельченным катодным осадком и безводным HF; 2 – вал с мешалкой; 3, 4 – штуцеры подачи HF и Ar; 5 – штуцер отвода Ar и сдвуха; 6 – соединительная муфта; 7 – электродвигатель; 8 – штатив; 9 – держатель штатива; 10, 11 – штуцеры подачи и отвода охлаждающей жидкости; 12 – источник питания

Рисунок 5 – Схема лабораторной установки отмывки катодного осадка безводным HF

В третьей главе проведен термодинамический анализ химических реакций взаимодействия фторирующих реагентов с рутилом и ильменитом. В качестве фторирующих реагентов рассмотрены безводный фтороводород и элементный фтор.

Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG°_T и $\lg K_p$ от температуры реакций гидрофторирования рутиловых и ильменитовых концентратов приведена на рис. 6 а,б.

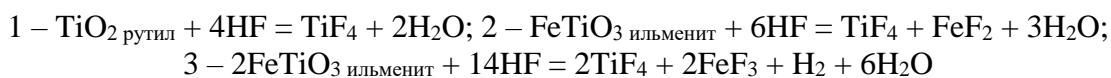
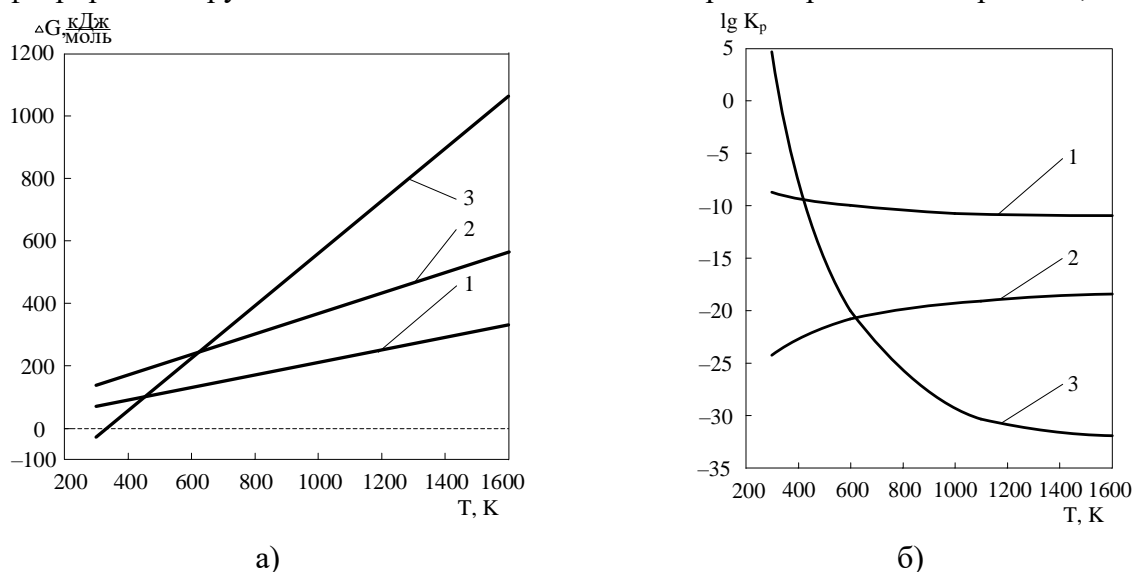


Рисунок 6 – Зависимость ΔG°_T (а) и $\lg K_p$ (б) от температуры реакций фторирования рутила и ильменита фтороводородом

В результате проведения термодинамических расчетов процессов фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов безводным фтороводородом при 298-1600 К показано, что значения ΔG°_T больше нуля, а значения $\lg K_p$ соответственно меньше нуля. С ростом температуры величина ΔG°_T приобретает более положительные значения, а $\lg K_p$ становится более отрицательной. Таким образом проведение процесса фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов безводным фтороводородом невозможно с термодинамической точки зрения.

Температурные зависимости изменения ΔG°_T и $\lg K_p$ реакций фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов элементарным фтором приведены на рис. 7 а,б.

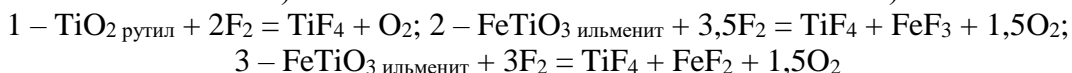
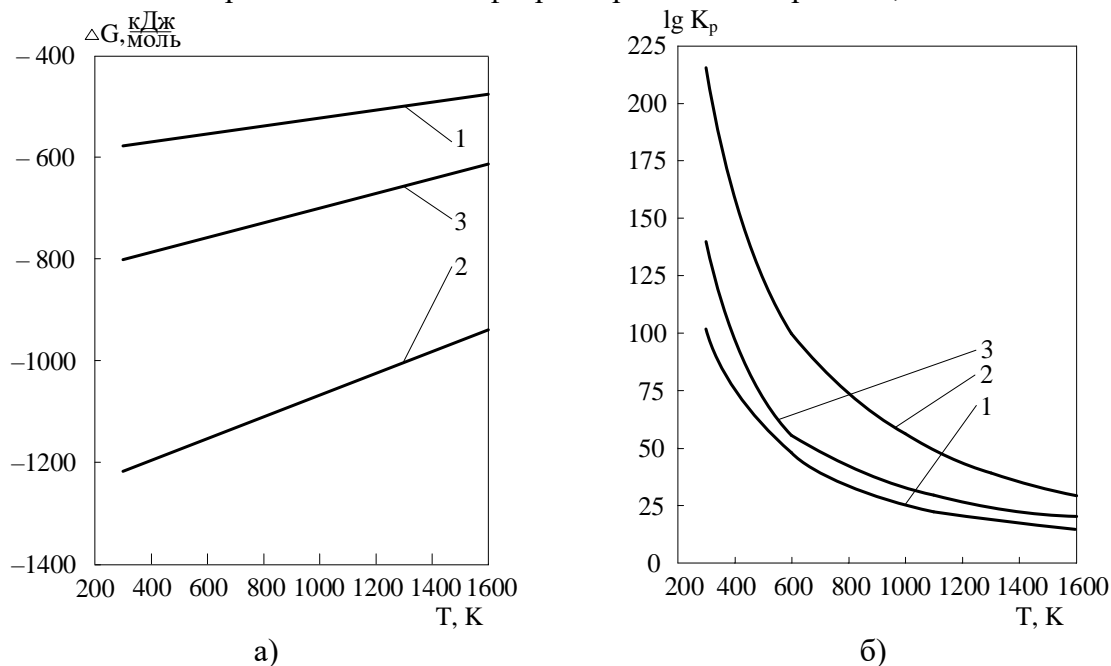


Рисунок 7 – Зависимость ΔG°_T и $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования рутила и ильменита элементарным фтором

Выполненные термодинамические расчеты процессов фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов элементарным фтором в температурном диапазоне 298-1600 К показывают, что величина ΔG°_T имеет резко отрицательные значения, а величина $\lg K_p$ соответственно значительно больше нуля. С ростом температуры величина ΔG°_T незначительно возрастает, но сохраняет резко отрицательные значения. Величина $\lg K_p$ при увеличении температуры хотя и уменьшается, но имеет достаточно высокие положительные значения.

Поэтому рассматриваемые процессы фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов элементарным фтором в температурном диапазоне 298-1600 К с термодинамической точки зрения не имеют ограничений, являются необратимыми и протекают с образованием целевого продукта в виде тетрафторида титана.

Кинетику процесса фторирования рутиловых концентратов элементарным фтором изучали на порошках с размером частиц от $2 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ м с площадью удельной поверхности $3,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Исследования выполняли на образцах массой 280 мг с толщиной слоя навески до 4 мм в температурном диапазоне 580-830 К. В ходе проведения процесса фторирования при контролируемых температуре и парциальном давлении фтора непрерывно фиксировали массу образца. Фторирование проводили техническим фтором, который очищали от HF сорбцией на таблетированном NaF при 370-380 К.

Качественными наблюдениями установлено, что при 580 К и ниже фторирование протекает медленно, вероятно, с образованием твердого оксифторида (TiOF_2) или газообразного тетрафторида титана. Первое соединение образует пленку на поверхности частиц рутилового концентрата, которая практически останавливает процесс. С заметной скоростью реакция протекает лишь при 630 К, а при 830 К степень превращения возрастает и изменение массы образца прекращается в течение 3-4 мин.

Кинетическая кривая фторирования (рис. 8) при 580 К характеризуется большим индукционным периодом. Увеличение скорости фторирования при 780-830 К объясняется увеличением интенсивности протекания процесса.

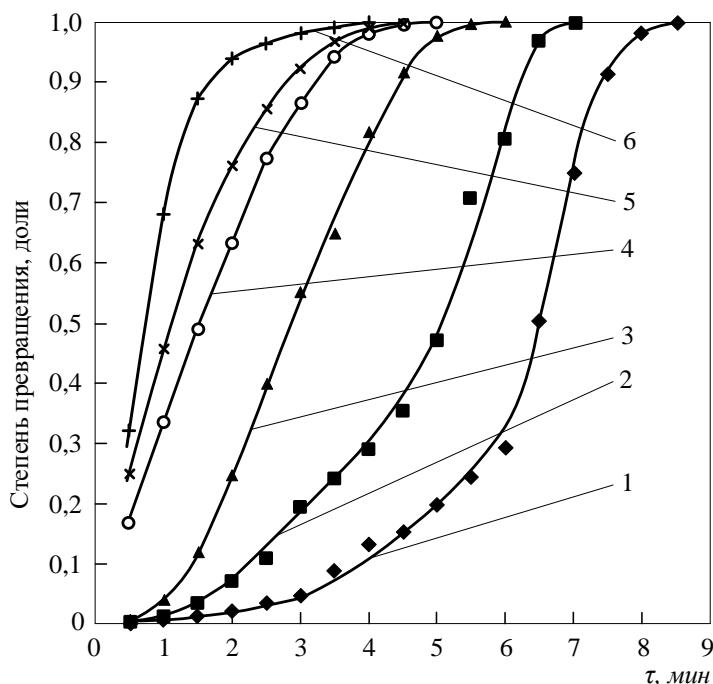


Рисунок 8 – Влияние времени и температуры фторирования на степень превращения в системе рутиловый концентрат-фтор:

1 – 580; 2 – 630; 3 – 680; 4 – 730; 5 – 780; 6 – 830 К

На рис. 1 на установке фторирования рутилового концентрата при низкой температуре (кривая 1) скорость образования $TiOF_2$ выше скорости его термического разложения и он накапливается, а затем разлагается в режиме теплового взрыва, если процесс разложения экзотермический, то S-образная зависимость приобретает вид автокаталитической кривой.

Математическая обработка количественных данных по взаимодействию рутилового концентрата с фтором проведена по трем уравнениям: Гистлинга $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot \tau$, «сокращающейся» сферы $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot \tau$ и Яндера $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k \cdot \tau$. Применимость этих уравнений для описания механизма фторирования определялась по максимальному коэффициенту корреляции зависимостей $k = f(\alpha, t)$ для каждого кинетического уравнения. На рис. 9-11 приведены соответствующие зависимости (в скобках указаны температуры фторирования).

Прямопропорциональная зависимость наблюдается на протяжении всего процесса фторирования за исключением начальной и конечной стадий. Индукционный период на первой стадии связан с образованием дифторида-оксида титана и убылью титана; в течение последней стадии процесса фторируется не TiO_2 , а образовавшийся промежуточный $TiOF_2$.

Экспериментальные результаты наиболее корректно (коэффициент корреляции $R^2 = 0,9581$) описываются уравнением Гистлинга. Это уравнение выведено из предположения, что скорость процесса определяется диффузией молекул фторирующего реагента и возгоняющихся продуктов фторирования: TiF_4 , SiF_4 , O_2 и др.) в пространство между зернами, которое считается бесконечным.

Влияние температуры на скорость фторирования рутиловых концентратов, рассчитанное по уравнению Гистлинга, приведено на рис. 12. Для определения кажущейся энергии активации процесса (E_a) проведена линеаризация этой зависимости.

По наклону прямой в аррениусовских координатах определено значение кажущейся энергии активации (24,6 Дж/моль) и предэкспоненциального множителя ($k_0 = 3,063 \text{ мин}^{-1}$) процесса фторирования рутиловых концентратов элементарным фтором. Кинетическое уравнение фторирования имеет вид:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = 3,063 \cdot e^{\frac{24,6 \pm 0,1}{RT}} \cdot \tau.$$

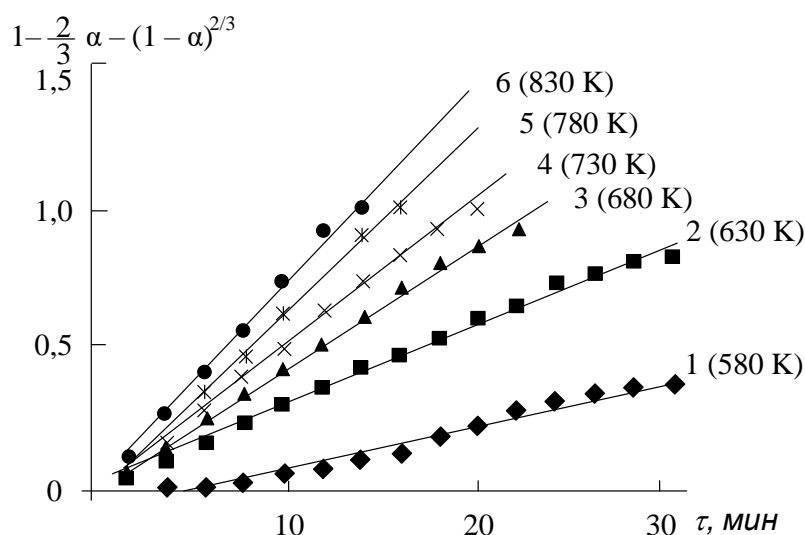


Рисунок 9 – Зависимость $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = f(\tau)$ для уравнения Гистлинга

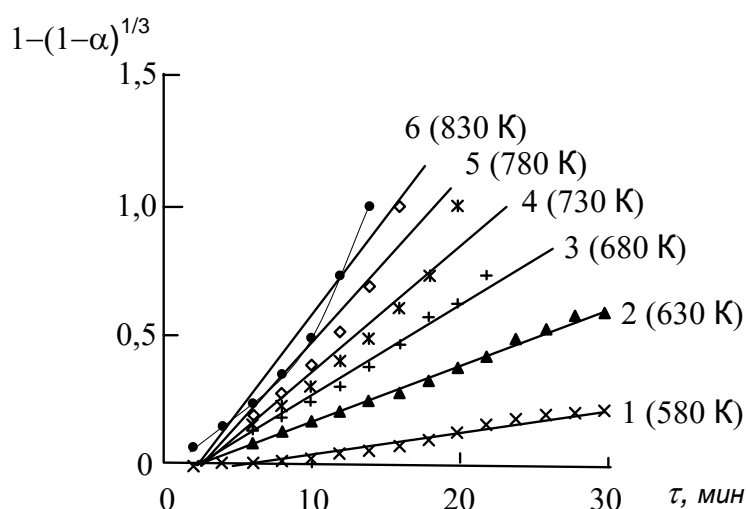


Рисунок 10 – Зависимость $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = f(\tau)$ для уравнения «сокращающейся» сферы

Кинетические особенности фторирования ильменитовых концентратов элементарным фтором изучали на установке, схема которой показана на рис. 2. Установлено, что при 550 °С и ниже фторирование протекает медленно с образованием оксифторидов титана, закрывающих поверхность исходных частиц. При анализе непрофторированного остатка оставался порошок серо-коричневого цвета, состав которого изменялся от периферии к центру частицы: глубинная часть имела оболочку темного цвета, при проведении анализа фтора в ней не обнаружено. Скорость процесса становится заметна только при 550 °С, а при 700 °С процесс протекает более интенсивно и удаление тетрафторида титана происходит в течение 8-10 мин.

Зависимости изменения α от τ при различных температурах приведены на рис. 13. Эти зависимости имеют S-образную структуру, которая свойственна взаимодействиям в системе «твердое-газ» за счет образования $TiOF_2$ и убыли титана на конечной стадии. Процесс фторирования при 400 °С характеризуется большим временем реагирования. При увеличении температуры до 550-700 °С скорость значительно возрастает за счет перехода в фазу горения, протекающую с выделением громадного количества тепла. При описании полученных результатов использованы кинетические уравнения Гистлинга, Яндера, сокращающегося цилиндра, Проута-Томпкинса, Казеева-Ерофеева, сокращающейся сферы.

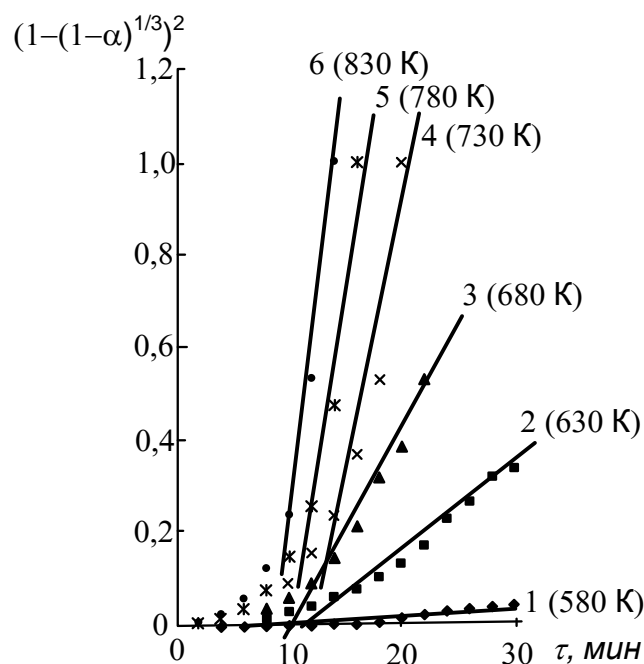


Рисунок 11 – Зависимость $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2=f(\tau)$ для уравнения Яндера

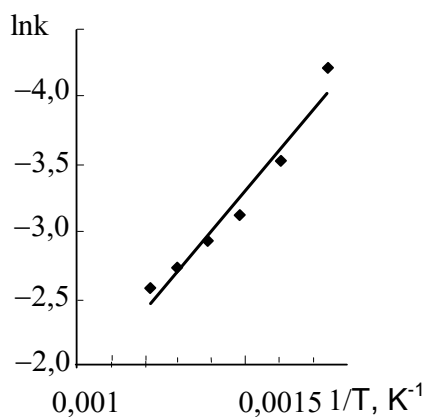


Рисунок 12 – Зависимость $\ln k$ от обратной температуры

Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9383$, наиболее близкая к единице, получена при описании процесса с помощью уравнения Яндера. Линейная зависимость в координатах $\ln k-1000/T$ характерна для всего процесса фторирования кроме начальной и конечной стадий. Отклонение от прямолинейной зависимости в начальный и конечный периоды процесса обусловлено образованием на первой стадии дифторида-оксида титана и трифторида железа. Поскольку процесс фторирования многостадийный, то для получения трифторида железа нужно, чтобы сначала образовались смешанные оксифториды, а затем на завершающей стадии кислород должен быть полностью вытеснен фтором. В результате предложенная модель фторирования частиц ильменитового концентрата полностью соответствует полученным кинетическим результатам.

Отклонение от линейности в системе время – величина $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$ при завершении фторирования объясняется тем, что частицы ильменитового концентрата при реагировании со фтором с разной скоростью образуют летучие и нелетучие фториды. Превращение оксифторида железа в его трифторид определяет кинетику процесса и является лимитирующей стадией. Это объясняется образованием его значительного количества. По рис. 14 определены константы скорости фторирования при различных температурах. По наклону прямой в аррениусовских координатах определена E_a и предэкспоненциальный

множитель (k_0) процесса фторирования ильменитовых концентратов элементарным фтором при использовании уравнения Яндера (рис. 15).

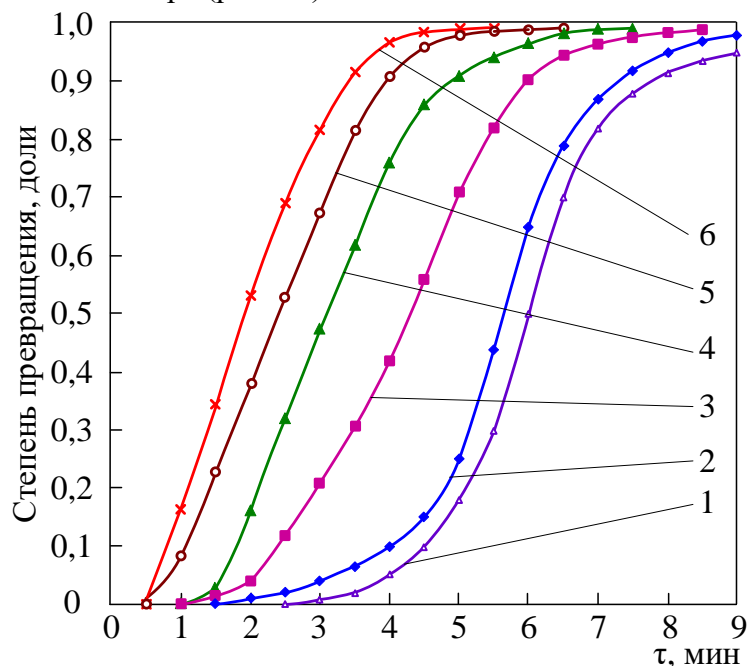


Рисунок 13 – Зависимость изменения степени превращения в системе «ильменитовый концентрат-фтор» от времени и температуры фторирования: температура 1 – 400 °С; 2 – 500 °С; 3 – 550 °С; 4 – 600 °С; 5 – 650 °С; 6 – 700 °С

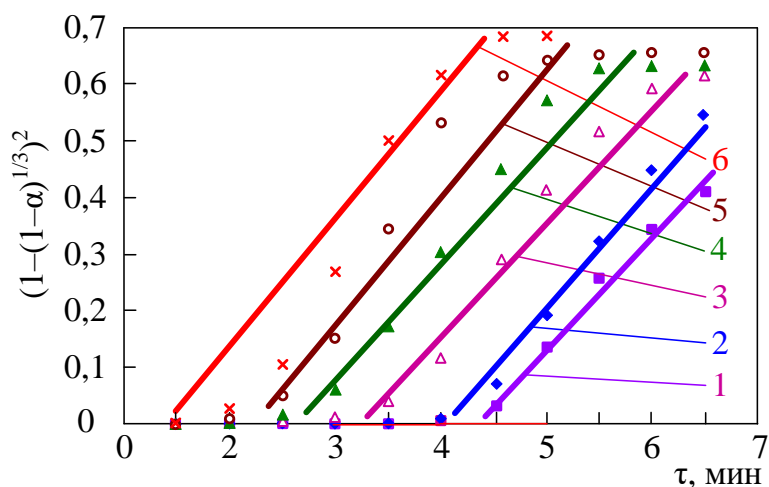


Рисунок 14 – Зависимость $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ от времени τ при температурах фторирования. Температура фторирования: 1 – 400 °С; 2 – 500 °С; 3 – 550 °С; 4 – 600 °С; 5 – 650 °С; 6 – 700 °С

Кинетическое уравнение фторирования ильменитового концентрата имеет вид:

$$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = 0,81 \cdot e^{\frac{37,6 \pm 0,2}{RT}} \cdot \tau$$

Величина $E_a = 37,6$ кДж/моль свидетельствует о том, что лимитирующей стадией фторирования являются процессы диффузии, т.е. подвод газообразного фтора к поверхности частиц ильменитового концентрата и отвод образовавшихся газообразных фторидов из объема и от поверхности полученных в результате проведения процесса частиц, а не кинетика фторирования (т.е. скорость взаимодействия твердого материала с фторирующим реагентом).

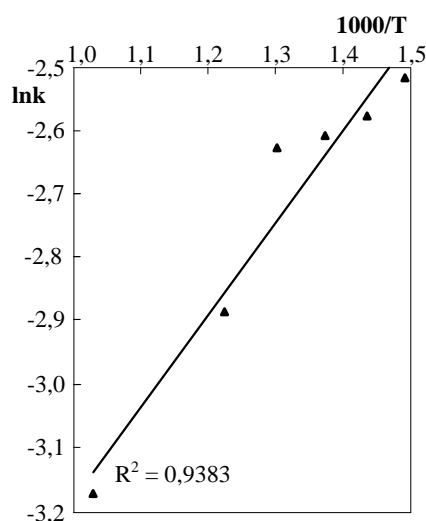


Рисунок 15 – Зависимость натурального логарифма константы скорости процесса фторирования ильменитовых концентратов от обратной температуры по уравнению Яндера

В четвертой главе приведены результаты исследований электролитического выделения титанового порошка из его тетрафторида во фторидной эвтектике LiF (0,465 М)–NaF (0,115 М)–KF (0,42 М). Исследования проводили на лабораторной электролитической установке, схема которой приведена на рис. 3.

Проведены исследования в расплаве эвтектики LiF-NaF-KF при концентрациях тетрафторида титана 2,58 (эксперименты 1 и 2) и 7,75 % (эксперименты 3 и 4) или 1 и 3 % в пересчете на Ti. В таблице 1 представлены основные параметры процесса электролиза. В качестве анода использовали тигель из стеклоуглерода с находящимся в нем фторидным расплавом, а в качестве катода – Ti-стержень поскольку загрязнения, вносимые в электролит из него, будут самыми минимальными по сравнению с другими материалами.

Таблица 1. Условия проведения процесса электролиза

№	Состав, г	U _{яч} , В	I, А	U _{поляр} , В	t, °С	Кол-во электр-ва, А·ч	Состав катодного осадка	Состав расплава после электролиза
1	LiF – 23,66 KF – 64,32	3,75	8	2,62	490	10	Ti	LiF-KF-NaF (основа)
							K ₂ (Na ₂)TiF ₆	K ₂ (Na ₂)TiF ₆ (примесь)
2	NaF – 9,44 TiF ₄ – 2,58	4,40	15	2,85	540	17,5	Ti	LiF-KF- NaF (основа)
							K ₂ (Na ₂)TiF ₆	K ₂ (Na ₂)TiF ₆ (примесь)
3	LiF – 22,37 KF – 60,92	4,2	16	2,30	530	24	Ti	LiF-KF-NaF (основа)
							K ₂ NaTiF ₆ (примесь)	K ₂ (Na ₂)TiF ₆ (примесь)
4	NaF – 8,96 TiF ₄ – 7,75	5,2	20	2,15	590	30	Ti	LiF-KF-NaF (основа)
							K ₂ NaTiF ₆ (примесь)	K ₂ (Na ₂)TiF ₆ (примесь)

В катодном осадке содержится 85-95 % титанового порошка и 15-5 % солей электролита. Содержание титана в виде фторидов титана в катодном осадке настолько незначительно, что им можно пренебречь – это примесь. Выход металлического титана на загруженный в виде тетрафторида титана изменяется в пределах 80-90 % в зависимости от условий эксперимента.

В экспериментах 1 и 2 напряжение между электродами изменяли в диапазоне 3,75-4,40 В, силу тока – в интервале 8-15 А. Напряжение поляризации изменялось в пределах от

2,62 до 2,85 В. В экспериментах 3 и 4 напряжение изменяли от 4,2 до 5,2 В при силе тока 16-20 А. Напряжение поляризации не превышало 2,3 В. Таким образом, при увеличении напряжения и силы тока напряжение поляризации уменьшается за счет увеличения концентрации TiF_4 в расплаве.

В таблице 2 представлены результаты исследований, в которых TiF_4 добавляли в расплав фторидных солей через 15 мин после начала электролиза. Концентрация TiF_4 в расплаве – 7,75 %.

Таблица 2. Основные параметры электролиза в расплаве LiF-KF-NaF при добавлении TiF_4 непосредственно в ходе процесса

№	U, В	I, А	t, °С	U _{поляр} , В	
				перед добавлением TiF_4	после добавления TiF_4
1	7,0	7,0	530	–	2,35
2	9,2	7,0	530	3,40	2,35

На рис. 16 показаны зависимости изменения напряжения на электродах ячейки и силы тока до и после добавления TiF_4 в расплав. На 1-ой зависимости показано, что сила тока до введения TiF_4 не превышала 3 А за счет возникновения поляризации и поступления в расплав выделяющегося на катоде металлического натрия. Нестабильное состояние расплава возрастало при увеличении напряжения на электродах до 3-х В (2-ая зависимость), за счет этого сила тока была низкой и не превышала 3 А.

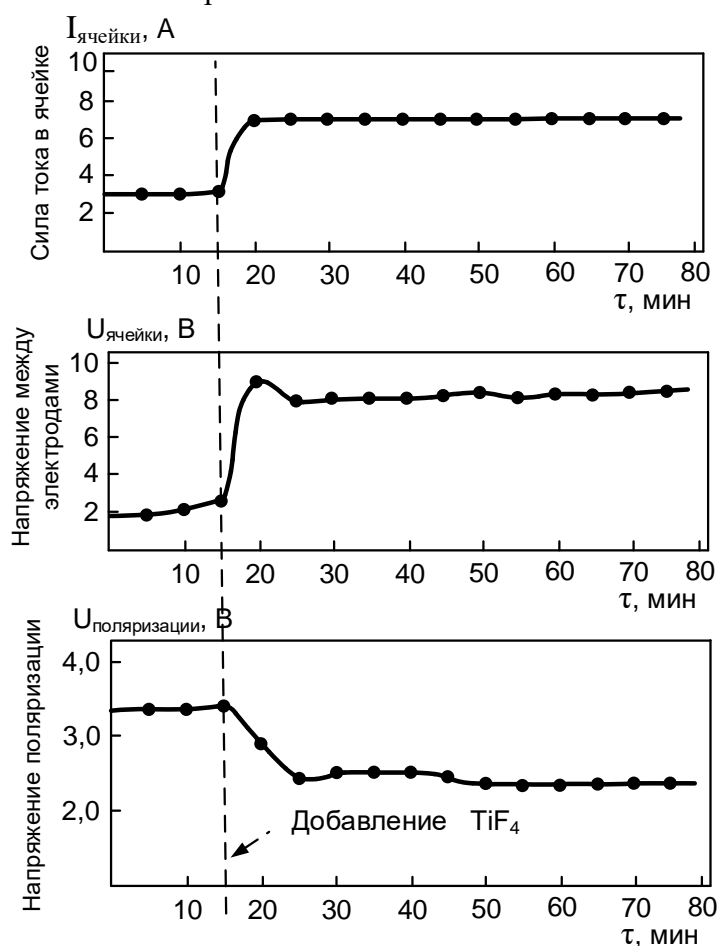


Рисунок 16 – Сила тока, напряжение на ячейке и напряжение поляризации до и после добавления TiF_4 в расплав LiF-NaF-KF

После добавления TiF_4 (3-я зависимость) стабильность расплава значительно улучшилась, поэтому можно было увеличивать значения напряжения и силы тока на электродах. Одновременно напряжение поляризации резко падало за счет протекания вторичной реакции между находящимся в расплаве Na и титансодержащими солями Na_2TiF_6 и K_2TiF_6 . Величина напряжения за счет явления поляризации приобретала постоянное значение, равное 2,35 В. При этом на катоде выделялся металлический Ti .

Значения выхода по току η от катодной плотности тока и от количества пропущенного электричества, полученные при электролизе K_2TiF_6 и Na_2TiF_6 в солевом расплаве $LiF-NaF-KF$ при 540-590 °С приведены в таблице 3.

Таким образом при увеличении катодной плотности тока от 4,2 до 6,3 А/см² выход по току сначала возрастает, а затем уменьшается. Максимальное значение $\eta = 47,2-48,5$ % наблюдается при катодной плотности тока 5,3 А/см². При количестве пропущенного электричества 22,9 А·ч η имеет максимальное значение 47,2-48,5 % в температурном диапазоне 570-590 °С.

Из полученных результатов следует, что при взаимодействии TiF_4 с расплавом электролита на начальном этапе электролиза за счет восстановления Ti^{4+} в Ti^{3+} образуется K_2NaTiF_6 :

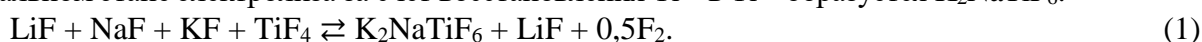
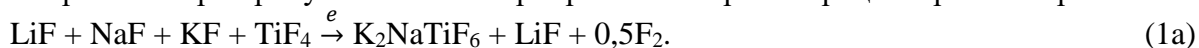


Таблица 3. Выход по току в зависимости от плотности тока на катоде и от количества пропущенного электричества

№	Состав электролита: LiF-KF-NaF-TiF ₄ (100 г)					Выход по току η , %
	Анод – стеклоуглеродный тигель, катод – титановый стержень					
	Уячейки, В	Иячейки, А	t, °С	Катодная плотность тока, А/см ²	Количество электричества, А·ч	
1	4,8	20	570	4,2	20	43,6
2	4,85	25	590	5,3	22,9	47,2
3	4,9	25	570	5,3	22,9	48,5
4	5,1	30	540	6,3	27,5	41,3

Значительная устойчивость соединения K_2NaTiF_6 определяется высокой энтальпией его образования. Однако из-за близких значений энтальпий K_2TiF_6 и Na_2TiF_6 реакция протекает с низкой скоростью. При пропускании тока через расплав скорость процесса резко возрастает:



В расплаве K_2NaTiF_6 диссоциирует с образованием комплексного аниона TiF_6^{3-} :



Таким образом фторотитанат калия диссоциирует и восстанавливается с образованием Ti^{3+} по уравнению:



Диссоциация Na_2TiF_6 протекает по такой же схеме. По аналогии с K_2TiF_6 и Na_2TiF_6 процессы диссоциации соединений трехвалентного титана описываются реакциями:

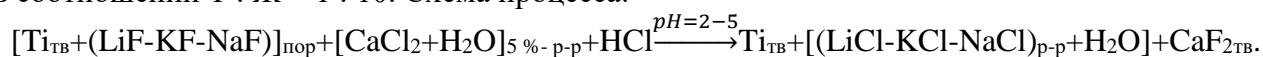


В пятой главе описан процесс отмывки титанового порошка от солей фторидного электролита. Отмывку проводили двумя способами:

1) растворением предварительно измельченного катодного осадка в неорганических кислотах с их фильтрацией и сушкой «кислотная отмывка»;

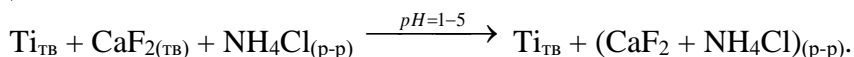
2) растворением катодного осадка в безводном HF с последующей его регенерацией.

Для проведения «кислотной отмывки» куски электролитического титана, находящиеся в смеси с фторидным электролитом, измельчали, а затем истирали в агатовой ступке. Растертый порошок сначала отмывали 5 %-ным раствором хлорида кальция в соляной кислоте в соотношении Т : Ж = 1 : 10. Схема процесса:



Чтобы процесс протекал с приемлемой скоростью, его проводили при 60-70 °С.

Образовавшуюся пульпу фильтровали и отделяли отфильтрованный осадок. Полученный осадок отмывали от образовавшегося фторида кальция в 30 %-ном растворе хлорида аммония в соляной кислоте в соотношении Т : Ж = 1 : 10 по реакции:



Пульпу, полученную в результате растворения осадка, фильтровали на вакуумном фильтре. Осадок титанового порошка с примесями солей промывали еще 2 раза по вышеприведенной методике. Полученный титаносодержащий осадок промывали в 15-17 %-ном растворе HCl, затем деионизированной водой до нейтрального pH, а образующуюся пульпу отфильтровывали или разделяли декантацией. Порошок титана высушивали при 80-90 °С.

Отмывку безводным HF проводили в температурном диапазоне (-50÷-30 °С). Такие условия достигаются в герметичной аппаратуре за счет использования холодильной установки. При проведении отмывки использовали полученные электролитическим методом катодные осадки массой 50 г. Содержание Ti в осадках составляло 30-35 % мас. (17,5 г), а содержание фторидных солей электролита LiF-KF-NaF – 70-65 % мас. (32,5 г) соответственно. Результаты исследований изменения массы катодного осадка в зависимости от температуры приведены на рис. 17.

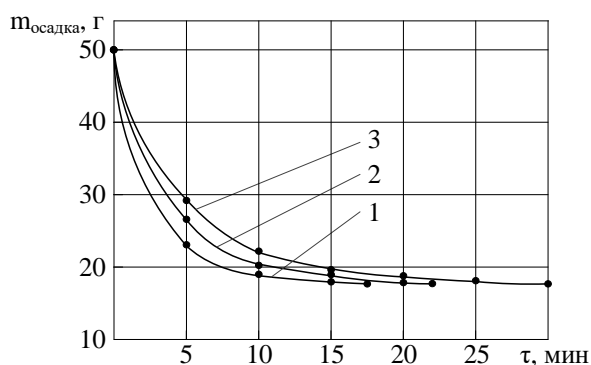


Рисунок 17 – Влияние температуры отмывки на изменение массы катодного осадка. Температура процесса отмывки: 1 – -50 °С; 2 – -40 °С; 3 – -30 °С

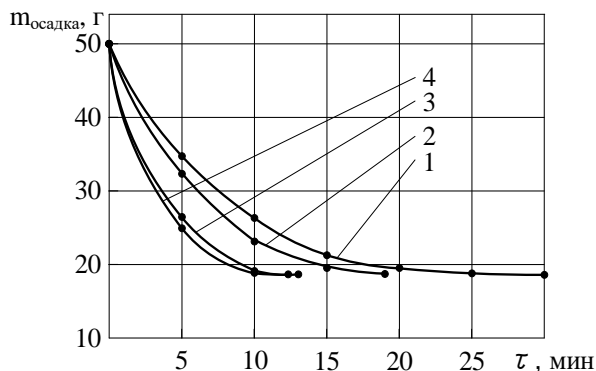


Рисунок 18 – Влияние избытка HF на скорость растворения солей катодного осадка. Температура отмывки -40 °С; избыток HF: 1 – 5 % об.; 2 – 10 % об.; 3 – 20 % об.; 4 – 30 % об.

Полученные результаты показывают, что при -40 °С уменьшение массы катодного осадка происходит за 20-22 мин. При увеличении температуры отмывки резко возрастает количество HF, находящегося в газовой фазе, и отмывка становится неэффективной.

Исследовано влияние избытка HF на скорость растворения фторидных солей, находящихся в катодном осадке при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 18). При увеличении избытка HF от 5 до 20 % об. время растворения фторидных солей, находящихся в катодном осадке, уменьшается. Они практически полностью растворяются в 20 % об. избытке HF в течение 10-12 мин. Увеличение избытка HF до 30 % об. не приводит к уменьшению времени растворения катодного осадка. Поэтому растворение осадка необходимо проводить в 20 %-ном избытке HF.

В таблице 4 приведен химический состав титанового порошка, полученного в результате отмывки безводным HF и высушенного в инертной среде. Видно, что при проведении как «кислотной» отмывки, так и отмывки безводным HF в титановом порошке содержится 10-100 раз меньше примесей, чем в титановой губке ТГ-90, получаемой по хлоридной технологии. Необходимо отметить, что содержание основных компонентов катодного осадка – солей Li, Na и K в 2-2,5 раза ниже при использовании безводного HF, чем в процессе «кислотной» отмывки. В таблице 5 показан гранулометрический состав титанового порошка, полученного электролизом фторидного расплава. При уменьшении размера частиц с 0,51 до 0,154 мм их количество возрастает с 13,7 до 30-50 %, а затем постепенно падает до 5,2-17,6 % у частиц размером менее 0,048 мм.

В шестой главе приведена укрупненная технологическая схема (рис. 19) фторидной технологии синтеза титанового порошка из титановых концентратов и описаны схемы процессов фторирования, электролитического выделения титана и отмывки катодного осадка.

Таблица 4 – Состав электролитического титанового порошка после отмывки безводным HF

Элемент	Содержание после отмывки безводным HF, % мас.	Содержание после «кислотной» отмывки, % мас.	Содержание титана в марке ТГ-90 (ГОСТ 17746-96), % мас.
Ti	основа	основа	99,74
Ni	$9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,04
Cu	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	Не регламентируется
K	$6 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	
Li	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	
Na	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	
Mg	$8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	
Fe	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	
Nb	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	
W	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	
Zn	$7 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	
Cr	$9 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	
Mo	$6 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	
Co	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	
Sn	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	
Mn	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Ca, Si	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	0,01
Al, Mg, Pb, Zr	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Не регламентируется

Таблица 5 – Гранулометрический состав электролитического титанового порошка

Гранулометрический состав	Фракция, мм						Твердость HRA переплавленного металла
	0,51	0,154	0,112	0,075	0,048	-0,048	
Содержание во фракции, %	13,7	30-50	15-18	7,6-12,7	8,4-19,8	5,2-17,6	84-85

Исходные порошки TiO_2 и AlF_3 смешивают и обжигают при $700-750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Исходные вещества (порошки TiO_2 и AlF_3) и побочный продукт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ в условиях проведения процесса находятся в твердой фазе, а целевой продукт – TiF_4 – в газовой. Поэтому отделить газообразный TiF_4 от твердых TiO_2 , AlF_3 и $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ на пористом фильтре из монель металла не представляет трудностей. Очищенный от твердых частиц TiF_4 поступает в линию электролиза

на электролитическое выделение титана, а образовавшийся $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ обладает низкой теплопроводностью, поэтому его можно использовать в качестве огнеупорного материала для высокотемпературных печей.

Таким образом при использовании предлагаемой фторидной технологии получают титановый порошок, содержание примесей в котором ниже, чем в титановой губке, синтезированной методом Кролла.

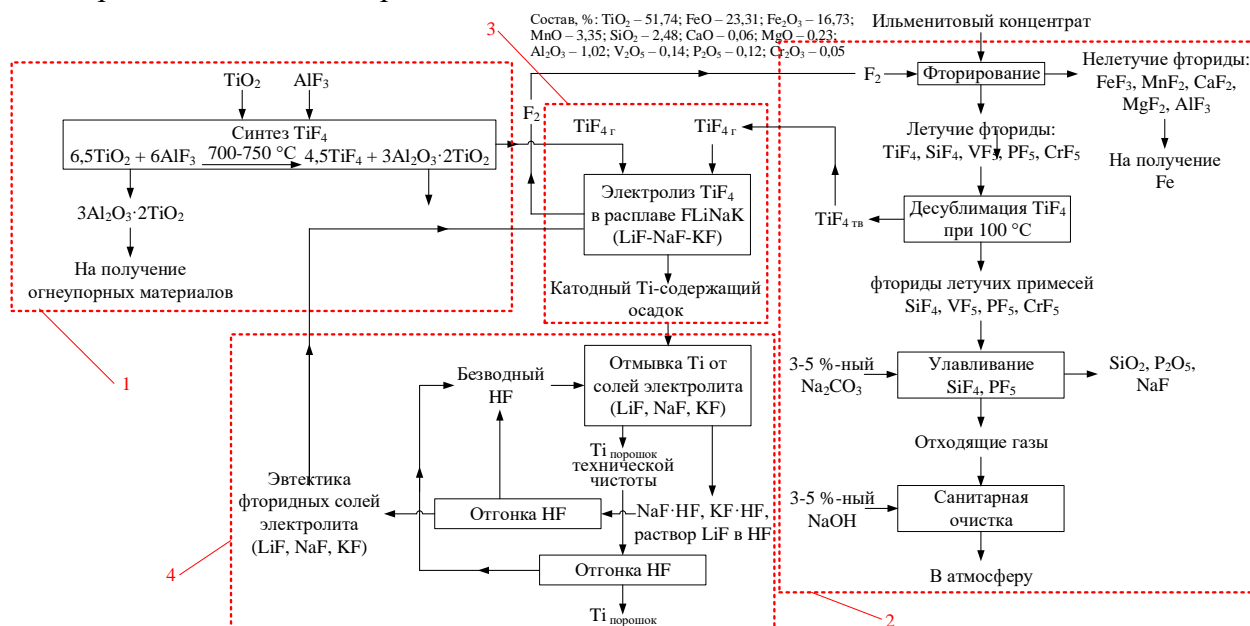


Рисунок 19 – Принципиальная схема фторидной технологии синтеза титанового порошка из ильменитового или рутилового концентратов

Линии: 1 – запуск процесса; 2 – фторирования; 3 – электролитического получения Ti; 4 – отмывки титанового порошка от солей фторидного электролита

В заключении подведены итоги выполненного исследования, изложены рекомендации по совершенствованию предлагаемого процесса получения высокочистых титановых порошков.

ВЫВОДЫ

По итогам выполненного исследования сделаны следующие выводы:

1. При изучении процесса фторирования рутиловых концентратов с наибольшей достоверностью описывается уравнением Гистлинга, а ильменитовых концентратов – уравнением Яндера. Величины предэкспоненциального множителя k_0 для рутила и ильменита составляют $3,063$ и $0,81 \text{ мин}^{-1}$, а энергии активации E_a $24,6$ и $37,6 \text{ кДж/моль}$.

2. С основными компонентами фторидного электролита – фторидами натрия и калия тетрафторид титана образует комплексные соли – фторотитанаты Na_2TiF_6 и K_2TiF_6 хорошо растворяющиеся во фторидных солях электролита в температурном диапазоне $490\text{--}590 \text{ }^\circ\text{C}$. Эвтектика, содержащая $0,465 \text{ M LiF}$ – $0,115 \text{ M NaF}$ – $0,42 \text{ M KF}$ с добавлением в нее $0,03 \text{ M}$ ($7,75 \%$) TiF_4 , является оптимальным составом электролита, поскольку обладает минимальной температурой ее плавления $\sim 590 \text{ }^\circ\text{C}$ из всех изученных в работе расплавов.

3. Для исключения возможности застывания фторидного расплава электролиз необходимо проводить при $490\text{--}590 \text{ }^\circ\text{C}$, т.е. с небольшим перегревом электролита относительно температуры его плавления. Катодная плотность тока должна изменяться в пределах $4,2\text{--}6,3 \text{ A/см}^2$ при выходе по току $41,3\text{--}48,5 \%$ и количестве электричества $20\text{--}27,5 \text{ A}\cdot\text{ч}$.

4. Отмывку титанового порошка от солей электролита необходимо проводить безводным HF поскольку образующиеся гидрофториды натрия, калия и фторид лития хорошо

растворяются в HF. Температура отмывки не должна превышать $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, поскольку в этих условиях давление паров HF будет минимальным. Для того, чтобы время процесса отмывки не превышало 10 мин необходимо использовать 20 %-ный избыток HF относительно стехиометрически необходимого его количества.

5. Предложены общая схема фторидного процесса и схемы процессов фторирования, электролитического получения титана и отмывки титана из катодного осадка.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Карелин, В.А. Процессы электростатической сепарации и флотации в обогащении ильменитовых руд из Вьетнама и химическая переработка полученных концентратов / В.А. Карелин, Ш.Х. Ле, **Н.В. Овсянникова (Карелина)**, Х.Т.М. Ле // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 2. – С. 38-52.

2. Карелин, В.А. Исследование напряжения разложения системы $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-LiF-NaF-KF}$ / В.А. Карелин, Н.Б. Егоров, Х.Ш. Ле, **Н.В. Овсянникова (Карелина)**, Б.Т. Киеу, Х.Т.М. Ле // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т.71. – №8. – С.51-58.

3. Karelin, V.A. Thermodynamics and Kinetics Research of the Fluorination Process of the Concentrate Rutile / V.A. Karelin, Son Hai Le, **N.V. Ovsyannikova (Karelina)**, A.N. Strashko, A.V. Sazonov, Huong M.T. Le // Metals. – 2021. – V. 12, № 1. – Article Number 34.

4. Ле, Ш.Х. Особенности обогащения вьетнамских ильменитовых руд методом магнитной сепарации и химическая переработка полученных концентратов / Ш.Х. Ле, Т.Б. Киеу, В.А. Карелин, И.И. Жерин, А.А. Смороков, **Н.В. Овсянникова (Карелина)** // Вестник КузГТУ. – 2021. – №4. – С. 41-48.

5. Le, S.H. Application of electrostatic and electromagnetic separation for beneficiation of ilmenite ores from Vietnam / S.H. Le, **N.V. Ovsyannikova (Karelina)**, B.T. Kieu, V.A. Karelin, I.I. Zherin // International Journal of Electronics and Communication Engineering (IJECE). – 2022. – V. 11, № 1. – P. 15-29.

6. Karelin, V.A. Fluorination of rutile, electrochemical reduction of titanium fluoride to titanium, and its separation from the electrolyte salts melt / V.A. Karelin, F.A. Voroshilov, A.N. Strashko, A.V. Sazonov, **N.V. Ovsyannikova (Karelina)** // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2020. – V. 55. – № 5. – P. 1111-1119.

7. Karelin, V.A. Titanium powder segregation out of cathode deposit of titanium electrolyzers / V.A. Karelin, A.N. Strashko, V.I. Sobolev, A.V. Sazonov, **N.V. Ovsyannikova (Karelina)** // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2018. – V. 53. – № 5. – P. 856-863.

8. Ле Ш.Х., **Овсянникова (Карелина) Н.В.** Особенности обогащения ильменитовых концентратов из Вьетнама // Химия и химическая технология в XXI веке материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, 21-24 сентября 2020 г., г. Томск / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2020. – С. 457-458.

9. Ле Ш.Х., **Овсянникова (Карелина) Н.В.** Исследование процесса фторирования ильменитовых шлаков // Химия и химическая технология в XXI веке материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, 21-24 сентября 2020 г., г. Томск / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2020. – С. 433-434.

10. ЛеШ. Х., **Овсянникова (Карелина) Н.В.** Ильменитовая руда во Вьетнаме и особенности обогащения ильменитовых концентратов из Вьетнама // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов сборник докладов X Всероссийской научно-практической конференции, Томск, 22-24 апреля 2020 г. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: Изд-во ТПУ, 2020. – С. 125-130.