

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Овсянникова Надежда Владимировна

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

2.6.8 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

Диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Кандидат химических наук, доцент
Егоров Н.Б.

Томск-2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА	14
1.1. Термическое восстановление тетрахлорида титана	17
1.1.1. Kroll-процесс	17
1.1.2. Hunter-процесс	18
1.1.3. ADMA-процесс	20
1.1.4. Непрерывные процессы восстановления $TiCl_4$ металлическим Mg	22
1.1.4.1. TiRO™ процесс	23
1.1.4.2. Процесс восстановления в газовой фазе	27
1.1.4.3. CSIR-Ti-процесс	33
1.1.5. Непрерывные процессы, основанные на восстановлении $TiCl_4$ металлическим Na	43
1.1.5.1. Armstrong-процесс	44
1.1.5.2. ARC-процесс	50
1.2. Термическое восстановление диоксида титана	50
1.2.1. MHR-процесс	51
1.2.2. PRP-процесс	54
1.2.3. Процессы восстановления титана кальцием в солевом расплаве	54
1.2.3.1 EMR-процесс	55
1.2.4. Восстановление с использованием Mg	55
1.2.5. Деоксигенация (удаление кислорода) твердых растворов Ti-O	55
1.2.6. Процесс магнийтермического восстановления диоксида титана водородом (HAMR-процесс)	56
1.3. Электролиз с катодом из Ti-содержащего материала	57
1.3.1. FFC (Кембридж)-процесс	57
1.3.2. OS-процесс (Осака-процесс)	58
1.3.3. QIT-процесс	59
1.4. Электролиз с анодом из Ti-содержащего материала	59

1.4.1. USTB-процесс	60
1.4.2. MER-процесс	64
1.4.3. Chinuka-процесс	64
1.5. Электролиз с использованием электродов из материалов, не содержащих титан	65
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	66
2.1. Характеристика объекта исследования	66
2.2. Характеристика применяемого оборудования	67
2.2.1. Импульсный блок питания SPD-73606	67
2.2.2. Спектрофотометр КФК-3	69
2.2.3. Масс-спектрометр ELAN DRC-II	70
2.3. Установки для проведения процессов	71
2.3.1. Установка фторирования рутиловых концентратов	72
2.3.2. Установка фторирования ильменитовых концентратов	73
2.3.3. Установка для проведения электролиза	77
2.3.4. Установки отмывки титанового порошка от солей электролита	80
2.3.4.1. Установка «кислотной» отмывки титансодержащего катодного осадка	80
2.3.4.2. Установка отмывки катодного осадка безводным HF	81
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФТОРИРОВАНИЯ	
ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	83
3.1. Термодинамика процесса фторирования	83
3.1.1 Фторирование рутиловых и ильменитовых концентратов безводным фтороводородом	84
3.1.2 Фторирование рутиловых и ильменитовых концентратов элементарным фтором	86
3.1.3. Выбор фторирующего реагента	86
3.2. Кинетические особенности процесса фторирования	88
3.2.1. Фторирование рутиловых концентратов	88
3.2.2. Фторирование ильменитовых концентратов	94

Выводы по главе 3	99
ГЛАВА 4. ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА В СИНТЕЗЕ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ	100
4.1. Применение тетрафторида титана в процессах электролиза	100
4.2. Выбор состава фторидной эвтектики	102
4.3. Получение титансодержащего фторидного расплава	104
4.4. Электролиз тетрафторида титана в расплаве фторидных солей	105
4.5. Зависимость выхода по току от катодной плотности тока и от количества электричества	108
4.6. Процессы, протекающие в расплаве и процессы диссоциации	109
4.7. Механизм электролиза	110
4.8. Исследование вольтамперных зависимостей многокомпонентных титансодержащих фторидных расплавов	112
Выводы по главе 4	117
ГЛАВА 5. ОТМЫВКА ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ ОТ СОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТА	119
5.1. Выбор реагентов и условий отмывки	119
5.2. Условия проведения процесса отмывки	120
5.3. Характеристики титанового порошка	129
Выводы по главе 5	131
ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ	132
6.1. Линия запуска процесса	132
6.2. Линия фторирования исходных концентратов элементарным фтором	134
6.3. Линия электролитического получения титана из тетрафторида	138
6.4. Линия отмывки титанового порошка от солей фторидного электролита .	140
Выводы по главе 6	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	144
ВЫВОДЫ	145

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	146
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗ ИНСТИТУТА ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ВЬЕТНАМ)	159
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗ ИНЖИНИРИНГОВОГО ЦЕНТРА ТПУ	161

ВВЕДЕНИЕ

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 титансодержащим 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 конструкционным материалом 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. 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: 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, 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 разложения 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., Мелкомуковой 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 гидрометаллургической 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 элементным 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 элементным 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 элементным 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 M)–NaF (0,115 M)–KF (0,42 M) 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) электролиз необходимо проводить при 540-590 °С, выходе по току 47,2-48,5 %, 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 титансодержащих концентратов, электролитического выделения титана из его тетрафторида и отмывки титанового порошка из фторсодержащего катодного осадка.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в обосновании возможности 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 ниже, чем в титановой губке, полученной методом Кролла. Разработаны аппаратно-технологические схемы процессов фторирования, электролитического получения титанового порошка из его тетрафторида и отмывки полученного порошка от фторидных солей электролита.

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 спектрографический 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, катодная и анодная плотности тока, выходе по току).

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 аппаратурно-технологические 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.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА

В течение нескольких последних десятилетий проведены исследования по разработке новых методов и процессов, направленных на замену Kroll-процесса, который на сегодняшний день является единственным промышленным процессом производства металлического титана. Хотя Kroll-процесс хорошо известен как эффективный способ получения губки из чистого металлического титана, его недостатки состоят в высокой энергоемкости, трудоемкости и, следовательно, дорогостоящим методом. Высокая стоимость титановой губки является одной из основных причин ограниченного использования титана. В аэрокосмической промышленности также существует постоянный спрос на более дешевый титан, особенно в самых передовых моделях самолетов, где использование титана значительно увеличилось по сравнению с предыдущими моделями в сочетании с использованием композитных материалов из углеродного волокна. К сожалению, на сегодняшний день ни один из разрабатываемых процессов производства титана не смог достичь или хотя бы приблизиться к промышленным объемам, которые необходимы для вытеснения Kroll-процесса, несмотря на тот факт, что некоторые процессы, испытанные на опытно-промышленных установках, показали многообещающие результаты. Невозможность использования в промышленных масштабах на сегодняшний день частично связана с экономическими показателями, которых необходимо достигнуть, прежде чем новый процесс сможет стать конкурентоспособным по сравнению с существующим процессом. Это также частично связано и с техническими проблемами, которые затрудняют разработку новых процессов. Технические проблемы состоят в сложности удаления примесей, например кислорода и других веществ (Cl, N), концентрация которых в конечном продукте должна быть чрезвычайно низкой, чтобы соответствовать предъявляемым к титану требованиям. Например, содержание кислорода в титановой губке должно быть ниже 0,2 %, чего трудно достичь в титановых порошках, особенно при малом размере частиц порошка. Требования к низкому содержанию примесей также очень

строгие. Например, при проведении Kroll-процесса большая часть энергии и времени тратится на удаление Mg и других летучих веществ, которые вносят значительный вклад в стоимость. Для новых процессов, предлагавшихся на протяжении многих лет, решение этих проблем было непростым.

Чтобы понять технические проблемы, проведем оценку потенциальных возможностей применения различных процессов производства Ti с меньшими затратами, чем у Kroll-процесса. Общеизвестно, что за последние 20 лет было представлено несколько статей, посвященных разработке новых способов производства Ti [1-4]. В этих обзорах освещена большая часть новых производств титана. Цель выполненного обзора состоит в изучении как теоретических основ предлагаемых процессов, так и основных технических приемов различных методов, чтобы понять преимущества, а также проблемы разработки альтернативы Kroll-процессу.

Металлургические процессы получения титана можно разделить на две группы: термохимические и электрохимические процессы. Исходным материалом может быть либо очищенный $TiCl_4$, либо TiO_2 , которые могут быть изготовлены как природного, так и из синтетического рутила. В категории термохимических процессов ряд возможных путей взаимодействия классифицируется на основе диаграмм зависимостей $\Delta G^\circ T$ от T для реакций металлического титана с кислородом и хлором, как показано на рис. 1а и б [5]. Восстановители можно выбрать в зависимости от типа сырья. В принципе, хлориды титана можно восстановить с помощью Na, Mg, Ca, K, Li, Y, Al и т.д., при этом наиболее широко используются металлические Mg и Na, поскольку они менее дороги в использовании, чем другие восстановители. Принимая во внимание, что оксиды титана могут быть восстановлены с помощью Mg, Ca, Y, Al и т.д., при этом металлический кальций является наиболее популярным восстановителем из-за его очень высокой восстановительной способности удалять кислород из титана и низкой растворимости в Ti, что является важным фактором. Этот фактор необходимо учитывать из-за возможности образования нежелательных сплавов, например, при использовании алюминия.

В категории электрохимических методов также имеется довольно много процессов, находящихся в стадии разработки. В принципе, электрохимические процессы получения металлического Тi можно классифицировать на основе электрохимического поведения титана. В некоторых случаях Тi-содержащее сырье используется в качестве катода, а в некоторых других случаях Тi-содержащий материал применяется в качестве анода. В других случаях Тi-содержащий материал растворяется в электролите, а растворенные ионы титана проходят через электролит и восстанавливаются на катоде.

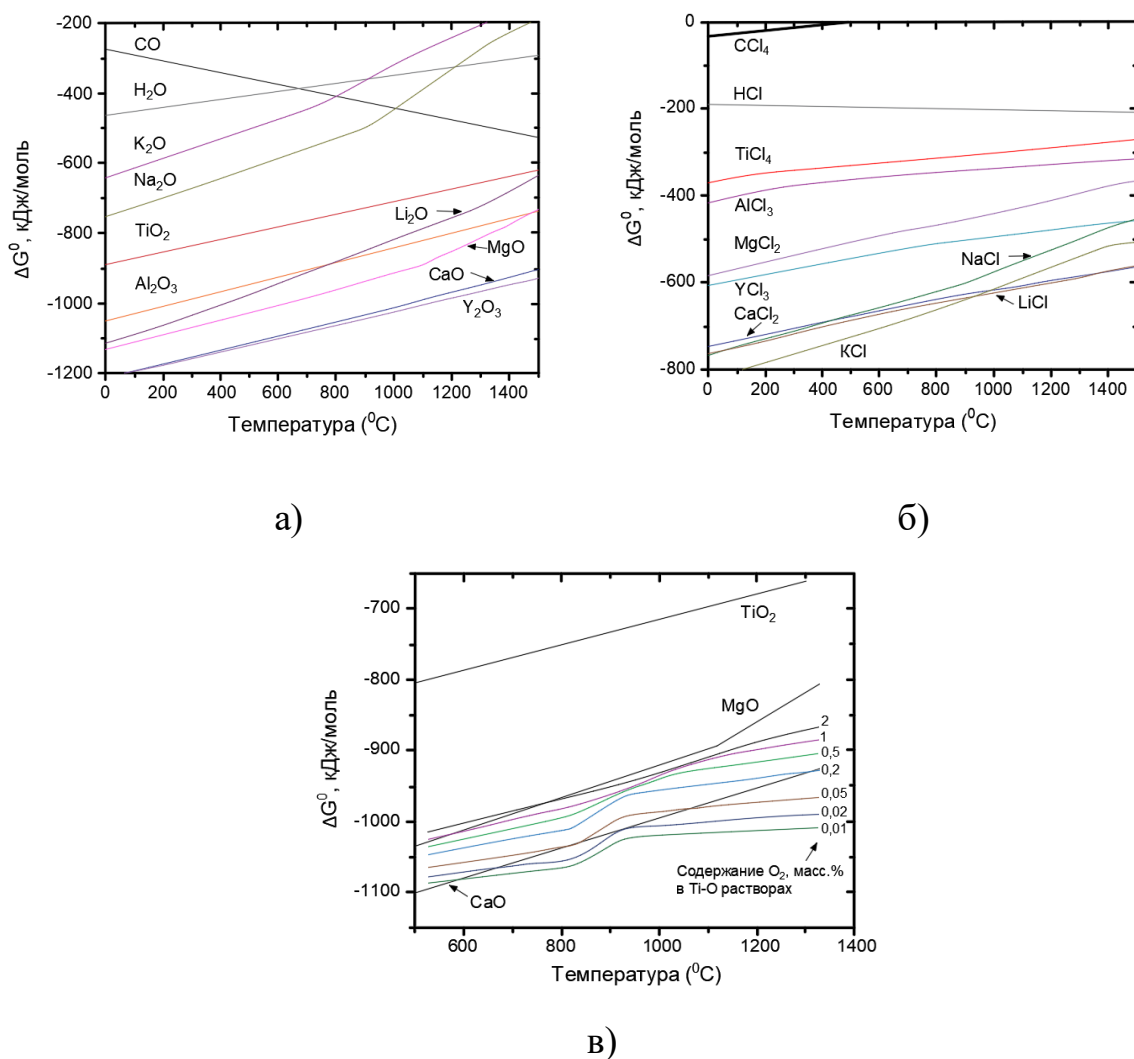
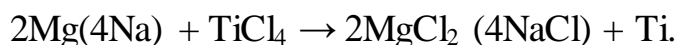


Рис. 1.1. Диаграммы зависимостей ΔG°_T от T : (а) образования оксидов [5]; (б) образования хлоридов [5]; (в) диаграмма, показывающая сравнение кислородного потенциала в твердых растворах MgO , CaO , TiO_2 , TiO и Ti-O [6, 7]

На основе предложенной классификации, рассмотрим наиболее проработанные процессы, каждый из которых представляет конкретный способ осуществления процесса, чтобы получить всестороннее представление об их перспективах применения.

1.1. Термическое восстановление тетрахлорида титана

Основным компонентом для производства металлического Ti является тетрахлорид титана (TiCl₄). Одно из преимуществ его использования состоит в том, что нежелательные примеси можно относительно легко удалить из TiCl₄ в процессе газовой очистки, что позволяет получить металлический Ti высокой степени чистоты. Не менее важная особенность состоит в том, что титан имеет сильное сродство к кислороду, что затрудняет удаление из него кислорода с использованием разнообразных восстановителей. Таким образом, преимущество применения TiCl₄ – обеспечение возможности контроля за содержанием как металлических примесей, захватываемых в процессе восстановления, так и примесей, присутствующих в исходном Ti-концентрате. Очищенный TiCl₄ получают хлорированием титанового шлака (загрязненного примесями TiO₂) с последующей очисткой образовавшегося TiCl₄ от примесей. Процесс восстановления TiCl₄ магнием (или натрием) описывается уравнением:



Побочные продукты MgCl₂ (или NaCl) отделяют от металлического Ti перегонкой (или промывкой). В частности, процессами, основанными на этой реакции, являются Kroll-процесс [8] и Хантер-процесс [9] соответственно.

1.1.1. Kroll-процесс

В Kroll-процессе [8, 10] очищенный TiCl₄ восстанавливается путем взаимодействия его с жидким металлическим Mg при 800-850 °С. Продукты восстановления, содержащие металлический Ti, побочный продукт MgCl₂, непрореагировавший металлический Mg и небольшое количество TiCl₃ и TiCl₂,

очищают вакуумной фракционной перегонкой при 0,1-1 Па и 1000 °С в течение суток для отделения этих компонентов от металлического Ti, который обычно находится в форме губки [10]. Такая перегонка энергоемка и обладает низким тепловым значением КПД [11]. После перегонки необходимо длительное время охлаждать полученный продукт. Крупнейшие предприятия могут производить 10 тонн $Ti_{мет}$ в одной реакционной камере; однако весь цикл занимает более 10 дней [11].

1.1.2. Hunter-процесс

Hunter-процесс [9], аналогичный Kroll-процессу, использовался в промышленности в середине XX века и был одним из 2-х основных процессов производства Ti. Однако промышленное производство губчатого титана Hunter-процессом постепенно прекратилось, поскольку он менее конкурентоспособен, по сравнению с Kroll-процессом, по различным техническим причинам.

В этом процессе $TiCl_4$ и Na помещаются в реактор либо одновременно, либо $TiCl_4$ подается постепенно в реактор, в который Na уже предварительно загружен. Температура должна быть выше 800 °С, чтобы Na и NaCl находились в расплаве. Кристаллы Ti, образующиеся на поверхности расплава, оседают на дно реактора. После завершения реакции смесь металлического Ti и NaCl удаляют из реактора и образовавшуюся смесь измельчают в порошок при температуре окружающей среды. Очищенный металлический Ti перерабатывают, используя выщелачивание, промывку и сушку. Известно, что содержание O, C и Fe в металлическом Ti, полученном способом Хантера, может быть ниже, чем в Кролл-процессе [1].

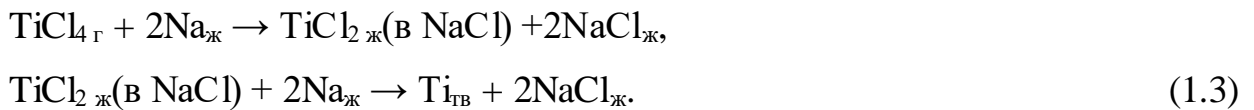
Существуют одно- и двухстадийный Hunter-процесс. В одностадийном процессе используется стехиометрическое количество металлического натрия, необходимое для восстановления $TiCl_4$, и восстановление протекает в одну стадию с образованием металлического титана в одном реакторе. Двухстадийный процесс начинается с восстановления $TiCl_4$ до дихлорида титана ($TiCl_2$), с использованием половины от стехиометрически необходимого количества натрия. Затем $TiCl_2$, находящийся в расплаве хлорида натрия (NaCl) переносят в другой реактор, в

котором проводят восстановление до металлического титана с использованием оставшегося количества натрия. Основные причины использования двухстадийного процесса состоят в том, что при восстановлении натрием выделяется большее количество тепла, чем при использовании магния, а контролировать давление паров металлического натрия гораздо сложнее.

Одностадийный процесс протекает по реакции:



Двухстадийная технология состоит из двух реакций:



На рис. 1.2 показана схема реактора восстановления, используемого в Hunter-процессе. Количество Ti, выделяющегося на внутренней поверхности реактора, меньше, чем в Kroll-процессе, а загрязнение железом и другими примесями из материала корпуса реактора, относительно низко. Для удаления NaCl и следовых количеств непрореагировавшего $\text{Na}_{\text{мет}}$ титановый осадок промывают разбавленной HCl. Образовавшийся титан находится в виде порошка (мелкоизмельченной губки), и используется как сырье в порошковой металлургии.

Основной недостаток Hunter-процесса – необходимость отделения титана от NaCl, а также постоянная подача новых порций металлического натрия. На рис. 1.3 показана зависимость изменения давления паров различных хлоридов от температуры. Поскольку давление паров NaCl ниже, чем у MgCl_2 ($p_{\text{NaCl}} = 3 \cdot 10^{-3}$ атм, $p_{\text{MgCl}_2} = 1 \cdot 10^{-2}$ атм при 1200 К [10]), то трудно эффективно отделить NaCl от титана перегонкой. Поэтому NaCl удаляют выщелачиванием в водном растворе. Кроме того, выделение побочного продукта, NaCl, из водного раствора требует дополнительных энергетических затрат на его растворение. Поскольку эти проблемы остались нерешенными, а титановый порошок, полученный с использованием Hunter-процесса, имеет ограниченное использование только при получении некоторых материалов для электронной промышленности, выплавка титана с помощью этого процесса в промышленном масштабе была прекращена в 1993 г. Однако этот процесс остается привлекательным по сравнению с Kroll-процессом, поскольку в $\text{Ti}_{\text{пор}}$

содержится меньше примесей, а частицы порошка имеют правильную (округлую) форму. Поэтому исследования и разработки по восстановлению титана натрием продолжают и в настоящее время [11].

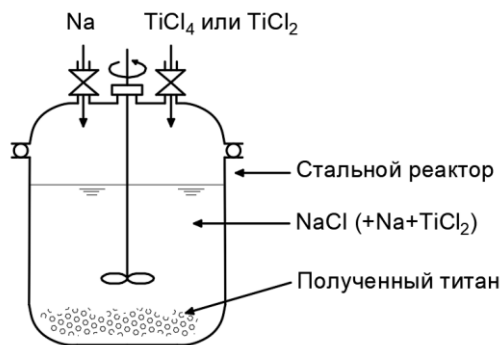


Рис. 1.2. Схема реактора восстановления

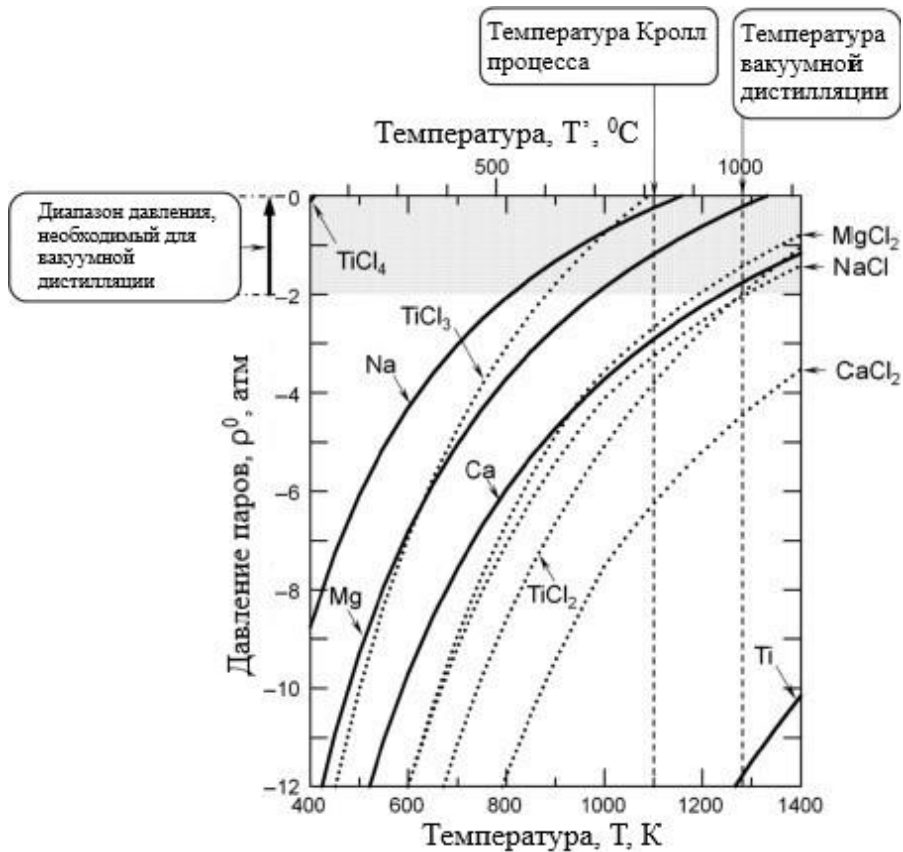
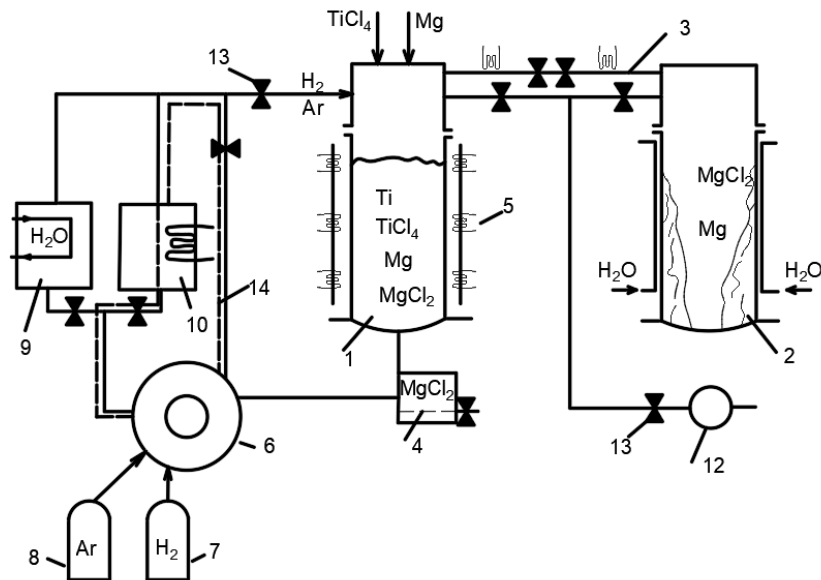


Рис. 1.3. Зависимость давления паров хлоридов титана, магния и кальция от температуры

1.1.3. ADMA-процесс

Для производства чистого порошка гидрида титана в качестве модификации Kroll-процесса был разработан АДМА-процесс [12]. Схема АДМА-процесса показана на рис. 1.4.



1 – реактор синтеза титановой губки; 2 – реактор отделения магния и хлорида магния от титановой губки; 3 – нагреваемые трубопроводы для передачи реакционной массы на разделение; 4 – емкость для сбора основного количества хлорида магния; 5 – электронагреватели реактора синтеза титановой губки; 6 – смеситель Ar и H₂; 7 – баллон с H₂; 8 – баллон с Ar; 9 – охладитель смеси Ar с H₂, используемой для охлаждения пористой титановой губки; 10 – электронагреватель смеси Ar с H₂ перед ее подачей в реактор 1; 12 – газовый компрессор; 13 – запорно-регулирующая арматура; 14 – трубопроводы подачи смеси Ar с H₂ и ее циркуляции

Рис. 1.4. Схема ADMA-процесса

Гидрированный очищенный от примесей титановый порошок, имеющий низкую стоимость, получают полунепрерывным способом, который состоит из следующих стадий:

а) магний-термическое восстановление хлоридов титана при 830-880 °С в среде водорода, в результате которого образуется полый пористый блок, состоящий из реакционной массы с открытой полостью в центре блока,

б) отделение избытка Mg и MgCl₂ от образовавшейся титановой губки из полого блока при 850-980 °С и остаточном давлении 26-266 Па. Такое разделение проводят в несколько этапов. Для этого:

1) реактор продувают водородом при 800-950 °С при давлении от 10 кПа до 24,5 кПа,

2) передавливают выделившуюся жидкую фазу, содержащую магний и хлорид магния, в дополнительный реактор,

3) увеличивают и сбрасывают давление в порах титановой губки (с разных сторон образовавшегося блока) для отделения небольших порций жидкой фазы. В результате обеспечивается полнота удаления расплава из мелких пор титановой губки и быстрое испарение выделившегося расплава,

4) проводят одновременное гидрирование и охлаждение титановой губки до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ за счет продувки предварительно охлажденного водорода и его многократной рециркуляции,

5) выдерживают гидрированное пористое титановое соединение в среде водорода при $450\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20-70 мин,

6) удаляют гидрированное пористое соединение титана из реактора,

7) дробят и измельчают образовавшиеся кусочки гидрированного пористого титана и получают порошок с заданным размером частиц.

Ключевой этап процесса – введение водорода в реактор на каждой стадии, включая восстановление, разделение фаз и охлаждение. Восстановление TiCl_4 проводят при $830\text{-}880\text{ }^{\circ}\text{C}$ в среде $\text{H}_2\text{-Ar}$ при парциальном давлении водорода $0,05\text{-}0,1$ атм. После восстановления в реактор вводят нагретый до $980\text{-}1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ H_2 , а затем в вакууме отделяют Ti от Mg и MgCl_2 . В дальнейшем при пропускании через реторту холодного газообразного H_2 при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и более низкой температуре проводят гидрирование и одновременное охлаждение пористого титана. Затем пористый $\text{Ti}_{\text{мет}}$ извлекают из реактора, дробят и измельчают. Объединение процессов восстановления и гидрирования приводит к снижению стоимости и расхода электроэнергии при производстве металлического титана.

1.1.4. Непрерывные процессы, основанные на восстановлении TiCl_4 металлическим Mg

Для снижения стоимости проведены исследования по разработке нескольких альтернативных процессов для того, чтобы Kroll-процесс сделать непрерывным,

например TiRO-процесс, разработанный CSIRO [13], процесс восстановления в газовой фазе, разработанный Хансеном и др. [14], и процесс CSIR-Ti, разработанный Вууреном и др. [15]. TiRO-процесс проводят в псевдооживленном слое при строго контролируемых температурах, чтобы побочный продукт $MgCl_2$ оставался в твердом состоянии. В ходе восстановления газовой фазы образующиеся продукты переходят в твердую фазу за счет уменьшения степени окисления как целевого металла (титана), так и металла-восстановителя (магния). CSIR-Ti-процесс характеризуется разделением одной стадии восстановления на две с использованием $TiCl_2$ в качестве промежуточного продукта. Однако одной общей проблемой всех этих процессов является то, что продукты осаждаются в форме порошка, а размеры частиц порошка обычно слишком малы, поэтому возникают сложности при контроле за содержанием кислорода.

1.1.4.1. TiRO™-процесс

Цель разработки TiRO™-процесса состоит в создании непрерывного процесса восстановления титанового порошка и получении порошка со значительно меньшими затратами по сравнению с затратами при проведении плавки и качеством, удовлетворяющим требованиям к порошкам для изготовления деталей (изделий). Основные стадии процесса показаны на рис. 1.5.

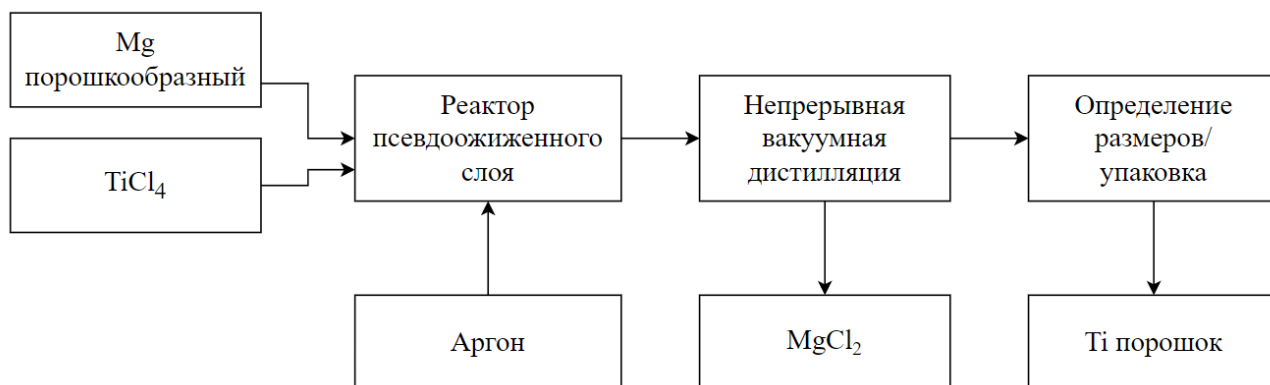


Рис. 1.5. Схема TiRO™ процесса

В кипящем слое $TiCl_4$ восстанавливается порошком Mg ($d_{50} \sim 130$ мкм):



При исследовании механизма процесса в псевдооживленном слое показано, что продукты реакции образуются на поверхности частиц магния [16]. Если предположить, что частицы не имеют пустот, то можно ожидать, что полностью прореагировавшая частица Mg увеличится в диаметре на 50 %. Распределение частиц продукта по размерам очень неравномерное, что связано с агломерацией более мелких частиц в агрегаты в псевдооживленном слое. Анализ микро СТ-сканером и микрозондом показал, что некоторые частицы содержат небольшое количество непрореагировавшего Mg, а также некоторые внутренние пустоты.

После изучения достоинств и недостатков методов разделения для отделения Ti от MgCl₂ был выбран процесс вакуумной перегонки. После изучения особенностей процесса на установке периодического действия разработан непрерывный процесс вакуумной дистилляции. Установка вакуумной перегонки состоит из вакуумной реторты длиной 1000 мм с зонными нагревателями. Температура зон постепенно возрастает от 750 до 850 °С. Материал перемещается через реторту на сетчатом ленточном конвейере из нержавеющей стали.

Титановый продукт после перегонки в вакууме имеет структуру спеченного «бисквита», который отслаивается от образовавшейся ленты при разгрузке.

Морфология частиц после их вакуумной дистилляции

Частицы полученного продукта имеют такую же сферическую форму, что и промежуточный продукт. Отдельные частицы слипаются друг с другом и образуют агломераты, которые при небольшом усилии разрушаются, поэтому для измельчения достаточно небольшого истирания. При проведении исследований ESEM-методом показано, что частицы обладают пористой структурой и часто имеют полости. Микрофотографии оболочек частиц, полученные ESEM-методом, показывают, что они составляют примерно половину диаметра частиц исходного промежуточного продукта и имеют толщину от 10 до 50 мкм.

Механизм вакуумной дистилляции

При нагревании частиц промежуточного продукта в вакууме, $MgCl_2$ испаряется и через промежуточную емкость направляется к вакуумнасосу, в котором конденсируется на охлаждаемых поверхностях. При удалении $MgCl_2$ из частицы, освобождающиеся частицы Ti остаются на поверхности уменьшающейся в размерах сферической частицы, и их количество увеличивается до тех пор, пока частицы Ti не образуют сплошной поверхностный слой. Этот слой приобретает жесткость по мере спекания частиц Ti , но слой остается достаточно пористым, чтобы оставшийся внутри частицы $MgCl_2$ диффундировал на поверхность и испарялся. При протекании этого процесса частицы Ti переносятся оставшимся $MgCl_2$ на внутреннюю поверхность оболочки Ti и в конечном итоге образуется полая частица. Схематично этот процесс показан на рис. 1.6.

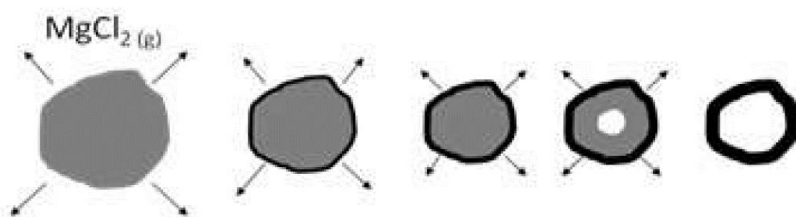


Рис. 1.6. Схема предлагаемого механизма испарения $MgCl_2$ из промежуточного продукта в $TiRO^{TM}$ процессе

Синтез порошка

Частицы титанового порошка, имеющие пористую структуру («бисквит»), после вакуумной отгонки, растирали, пестиком в ступке. При этом образовывались отдельные сферические частицы, сохраняющие свою целостность. d_{50} этих частиц имеет размер около 200 мкм. Насыпная плотность и плотность после утряски составили 1,61 г/см³ и 1,74 г/см³ соответственно. При более интенсивном измельчении, например, в кольцевой мельнице, частицы разбивались на более мелкие кусочки и сплющивались. Некоторые измельченные частицы агломерировались при измельчении. Пробы слегка измельченного и промытого титана измельчали в кольцевой мельнице диаметром 200 мм в течение 10 и 20 мин. Распределение частиц по размерам и насыпная плотность проб представлены в табл. 1.1.

Химический состав TiRO™ порошка

Химический состав получаемого TiRO™ порошка зависит от чистоты исходных материалов, особенностей проведения технологических операций и процессов последующей переработки. При проведении процесса необходимо исключить попадание воздуха в оборудование, чтобы обеспечить необходимые условия переработки образующихся материалов, в том числе промежуточных продуктов. Основным источником кислорода в продукте является оксидная пленка на частицах порошка магния. Поглощение значительного количества кислорода титановым продуктом происходит после его удаления из установки вакуумной перегонки. Исследования показали, что содержание кислорода в титановом изделии можно уменьшить, увеличивая степень спекания образовавшихся частиц титана, увеличивая конечную температуру отдельных зон печи или увеличивая время пребывания титанового продукта в высокотемпературной зоне. Наименьшее концентрация кислорода, полученная в титановом порошке TiRO™ процесса, после его контакта с воздухом, составляет 0,3 % масс. Содержание хлоридов в конечном отмытом продукте менее <300 ppm (частиц на миллион частиц).

Таблица 1.1 – Размер частиц и плотность более мелких частиц пористой структуры («бисквита») в TiRO™ процессе

Переработка пористых частиц (TiRO™ «бисквита»)	d ₁₀ , μм	d ₅₀ , μм	d ₉₀ , μм	Объемная плотность, кг/м ³	Плотность после утряски, кг/м ³
Ступка и пестик	120	205	240	1,61	1,74
Кольцевая мельница в течение 10 мин	15	100	230	1,83	2,46
Кольцевая мельница в течение 20 мин	8	40	80	1,76	2,41

Таким образом с использованием TiRO™ процесса получают небольшие количества Ti_{пор}, со свойствами, обеспечивающими его применение в порошковой металлургии. Морфология порошка определяется особенностями процесса. Измельченный TiRO™ порошок имеет угловатую морфологию частиц с плотностью

утряски примерно $2,4 \text{ г/см}^3$. Получен TiRO^{TM} порошок, химический состав которого, приближается к CP2 Ti по ASTM-стандарту, концентрации O и Cl составляют 0,3 % мас. и $<300 \text{ ppm}$ (частиц на миллион частиц).

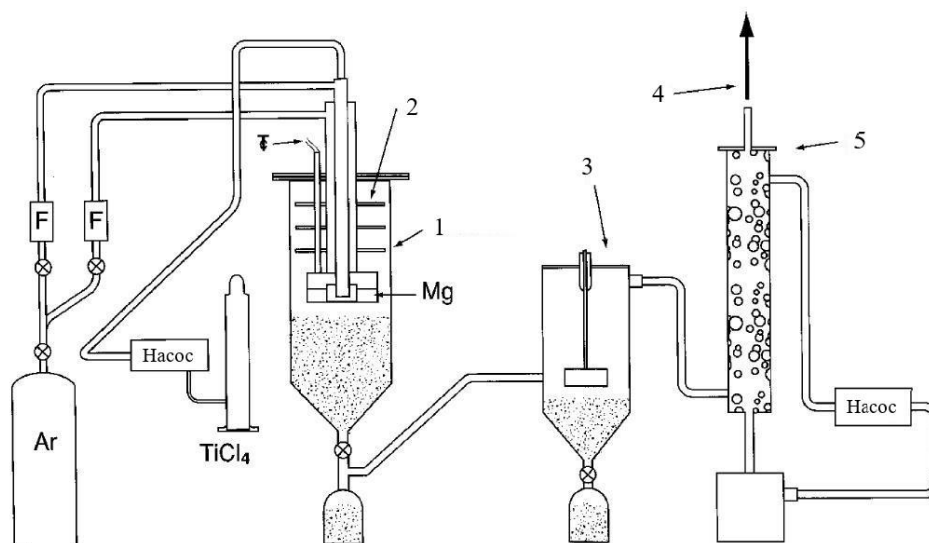
1.1.4.2. Процесс восстановления в газовой фазе [14]

Получение титанового порошка в газовой фазе началось с корпорации Clevite [16], которая в период с 1953 по 1955 годы провела исследования парофазного восстановления TiCl_4 магнием в вакууме и с последующим ростом кристаллов титана. Clevite испытывала трудности с загрязнениями газообразными примесями и контролем подачи магния. В 1955 г. Леви [17] и Деннинг [18] описали и запатентовали парофазный процесс восстановления TiCl_4 магнием при атмосферном давлении с образованием порошка в реакторе проточного типа.

National Smelting Company [19] также в 1955 году запатентовала процесс получения титана путем восстановления газообразного TiCl_4 газообразным магнием. На боковых стенках реактора был синтезирован и собран титановый продукт. Побочные продукты направляли в конденсатор. В 1958 г. в Японском научно-исследовательском институте ресурсов металлов [20] была предложена конструкция установки для нанесения кристаллов титана на экран, образующихся в процессе восстановления TiCl_4 магнием в парообразном состоянии. В 1960 г. Дюпон [21] запатентовал процесс получения кремниевого порошка из его хлорида путем восстановления водородом в псевдооживленном слое, а в 1961 г. [22] запатентовал процесс получения титана и других порошков из соответствующих хлоридов путем восстановления натрием или магнием. Порошок оседал на расположенных в аппарате перегородках, расположенных выше псевдооживленного слоя (рис. 1.7). Джулиани опубликована работа [23] восстановлению галогенидов титана в газовой фазе.

В 1984 г. Горное бюро США [24] запатентовало парофазный процесс периодического действия с использованием натрия в качестве восстановителя. В 1986 г. Горным бюро описан [25] процесс производства не содержащих оксиды порошков путем восстановления в паровой фазе, а затем в 1989 г. [26] запатентован процесс получения нитрида титана в паровой фазе восстановлением TiCl_4 магнием при

атмосферном давлении в реакторе проточного типа, аналогичном аппарату Леви. В более поздних разработках Горного бюро с использованием этого процесса [27-28] получен порошок нитрида титана, содержащий минимальное количество примесей.



1 – реактор; 2 – перегородки; 3 – электростатический осадитель; 4 – выход газа в выхлопную трубу; 5 – скрубберная колонна

Рисунок 1.7. Реактор синтеза титанового порошка методом непрерывного парофазного восстановления

Также в 1989 г. компания Toho Titanium Company [29] запатентовала процесс парофазного восстановления TiCl₄ магнием в псевдооживленном слое. В 1996 г. Джон Леланд [30] попытался устранить проблемы, связанные с парофазными реакциями, подавая натрий и TiCl₄ в реактор через сопло в виде аэрозолей и конденсируя титановый расплав в индукционной печи с холодными стенками. Образующийся титановый слиток удаляется из нижней части печи.

Экспериментальные установки

В реакторе (рис. 1.7), изготовленном в форме трубы из нержавеющей стали, предусмотрен нагрев до 1000 °С в двух печах. Верхнюю часть реактора герметизировали с помощью уплотнительного кольца, охлаждаемого водой. Линии подачи реагентов, термопара и емкость со стержнями из магния присоединяли к верхней части реактора. Жидкий TiCl₄ подавали в верхнюю часть реактора, а через

реакционную зону постоянно продували аргоном. Перед запуском процесса стержни из магния предварительно загружали в магниевый расплав, находящийся в отдельном реакторе. Образующиеся пары магния потоком аргона уносились в реакционную зону реактора синтеза титана. В процессе взаимодействия паров магния с парами $TiCl_4$ протекала реакция:



Продукты реакции оседали на дне реактора, которое охлаждали водой для сбора, охлаждения и отверждения перед поступлением в трубопровод, соединенный с электростатическим фильтром-осадителем (ЭСО). Полученный продукт собирали в Ругех-приемнике, расположенном под реактором, а затем в электростатическом осадителе и скруббере отходящих газов.

Поскольку частицы титана субмикронных размеров обладают очень высокой реакционной способностью, поэтому для предотвращения попадания воздуха в систему, а также в процессе производства, выделения из газового потока и хранения необходимо соблюдать крайние меры предосторожности для предотвращения их загрязнения. Оборудование для получения титанового порошка и его выделения из газового потока перед запуском необходимо разобрать, тщательно очистить и высушить для удаления остатков магния или титана, которые могли поглощать кислород после разгерметизации реактора.

Даже в заполненном аргоном сухом боксе содержание кислорода в порошке увеличивалось в течение короткого промежутка времени, необходимого для отбора пяти образцов (таблица 1.2). Результаты анализа полученного порошка на кислород и азот сильно зависели от условий проведения эксперимента.

Таблица 1.2 – Загрязнение кислородом при отборе проб

Образец	Кислород, %	Азот, %
1	2,85	0,26
2	2,64	0,23
3	3,13	0,24
4	3,63	0,37
5	4,99	0,49

Для отделения порошка титана от магния и $MgCl_2$ использовали два метода: вакуумную отгонку и выщелачивание. Для проведения вакуумной отгонки порошок нагревают в условиях вакуума. $MgCl_2$ и магний испаряются в нагретой зоне, а затем конденсируются в специальной емкости, расположенной в охлаждаемой водой зоне реторты. Температуру и время выдержки регулируют таким образом, чтобы свести к минимуму количество спекшихся частиц и максимально удалить магний и хлор. После охлаждения и заполнения аргоном тигель с титаном накрывают крышкой, вынимают из реторты и переносят в сосуды для образцов в перчаточном боксе.

Выщелачивание представляет собой непрерывный процесс, в котором не происходит спекания частиц титана, а также обеспечивается более низкая концентрация магния и хлора в образующемся продукте. Однако при выщелачивании на поверхности титановых частиц образуется оксидная пленка. Выщелачивание магния и $MgCl_2$ приводит к увеличению затрат на извлечение магния из гидратированного $MgCl_2$.

Результаты исследований

Взаимодействие $TiCl_4$ с магнием является высоко экзотермичным процессом, в результате которого образуется смесь двух молекул $MgCl_2$ на одну молекулу получаемого Ti . Металлический Ti необходимо сначала выделить из газового потока, а затем отделить от $MgCl_2$ и избытка Mg . Именно процессы выделения и отделения титана являются наиболее сложными для любой парогазовой системы.

Поскольку количество образовавшегося титана очень мало, выделить его очень трудно; большинство известных устройств для отделения твердых частиц от газа неэффективны для улавливания частиц субмикронных размеров. Однако при температуре в реакторе, равной $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $MgCl_2$ и магний находятся в жидком состоянии (табл. 1.3). Расплав $MgCl_2$ способствует агломерации частиц титана, что позволяет собрать большую часть титана методами гравитационного разделения и электростатического осаждения.

Таблица 1.3 – Физические свойства элементов и их хлоридов

Материал	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Давление паров при 1000 °С, мм рт. ст.
Mg	648	1,107	278
MgCl ₂	714	1,412	22
Ti	1 660	3 287	0
TiCl ₄	–25	136	–

Выщелачивание является эффективным способом выделения магния и хлора (таблица 1.4). Однако, поскольку используемые растворители содержат воду и, следовательно, кислород, поверхность частицы титана окисляется при выщелачивании, увеличивая содержание кислорода до неприемлемого уровня. Выделенные частицы имеют сферическую форму, их диаметр не превышает 1 мкм. При плавлении образуются частицы сферической формы. Теплоты реакции в адиабатических условиях (при постоянном давлении), достаточно для увеличения температуры до 2 800 °С, что более чем достаточно для расплавления титана.

Таблица 1.4 – Состав порошка титана из различных источников

Источник	Концентрация, %			
	O	N ₂	Mg	Cl
Выщелачивание в паровой фазе	0,82	0,046	0,15	0,029
Парофазная дистилляция	0,36	0,012	0,32	0,02
Требования к губке после выщелачивания по ASTM стандарту	0,1	0,015	0,5	0,2
Требования к губке после дистилляции по ASTM стандарту	0,01	0,015	0,08	0,12
Требования к слитку для сплава Ti-6-4 по ASTM стандарту	0,2	0,05	–	–
Промышленный порошок Ti-050	0,3	0,03	–	–

Поскольку частицы настолько малы, тончайшая пленка из оксида (монослой), образуемая на поверхности титановой частицы, приводит к увеличению содержания кислорода выше предусмотренного в ASTM-стандарте (стандарт материалов США). Если бы размер частиц можно было бы увеличить примерно до 5 мм, то толщина монослоя оксида находилась бы в допустимых пределах по содержанию кислорода (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Оценочное содержание кислорода в порошках с несколькими размерами частиц в пленке (монослое) оксида титана

Размер частиц, μm	Содержание кислорода, %
4,760	0,00002
149	0,0006
44	0,0019
5*	0,0168
1	0,0838
0,5 ⁺	0,1676
0,3	0,2795
0,1	0,8384
0,01	8,3841

* 0,11 технический порошок

+ 0,36 парофазный порошок

Вакуумная отгонка примесей позволяет устранить недостатки, характерные для выщелачивания, но создаются новые проблемы. Сферические частицы малого диаметра, составляющие основу титанового порошка после выщелачивания, будут спекаться с образованием агрегатов сферической формы. В титановом порошке после вакуумной отгонки содержание магния и хлора превышает допустимые значения. Если снизить температуру дистилляции (отгонки) для того, чтобы частицы не спекались, то содержание магния и хлора в титановом порошке уменьшается. По-

видимому, частицы титана покрываются пленкой из магния и $MgCl_2$, которая препятствует их спеканию. Скорость вакуумной отгонки очень низкая (некоторые порошки перегонялись в течение недели), процесс становится периодическим, поэтому при вакуумной перегонке исчезает главное его преимущество – непрерывность.

Другой перспективный метод отделения порошка титана от магния и $MgCl_2$ состоит в создании условий, при которых и магний, и $MgCl_2$ будут находиться в газовой фазе. Это можно сделать, либо повысив температуру, либо понизив парциальное давление магния и $MgCl_2$. Тисдейл и др. [31] опробовали этот способ, обеспечив проведение процесса при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в газовой фазе, состоящей примерно на 80 % из аргона. Они получили частицы титана с размером 1-30 μm . Для проведения процесса потребовалось всего лишь две секунды, чтобы полнота его проведения составила 98 %. Однако основная трудность состояла в обеспечении полноты сбора всего титанового порошка. Разбавление газовой фазы аргоном приводила к снижению производительности реактора заданного объема и, по-видимому, к уменьшению скорости процесса.

Выполнены исследования, в которых температуру газового потока увеличивали до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1.8), а порошок титана выделяли из газовой фазы с помощью циклона. Очень мелкие частицы из газовой фазы на циклоне выделить невозможно. Минимальный размер частиц, которые можно удалить из газового потока с помощью циклона, составляет 5 μm . Таким образом, любой из вышеописанных методов увеличения размеров частиц, можно использовать для обеспечения эффективности процесса.

1.1.4.3. CSIR-Ti-процесс

После изучения различных вариантов производства титана и критической оценки способов производства первичного металлического титана [15] компания CSIR пришла к выводу, что наиболее перспективным путем производства титана является непрерывное производство титанового порошка методом

металлотермического восстановления $TiCl_4$ щелочным или щелочноземельным металлом в солевом расплаве [32], схема реактора для проведения которого представлена на рис. 1.8.

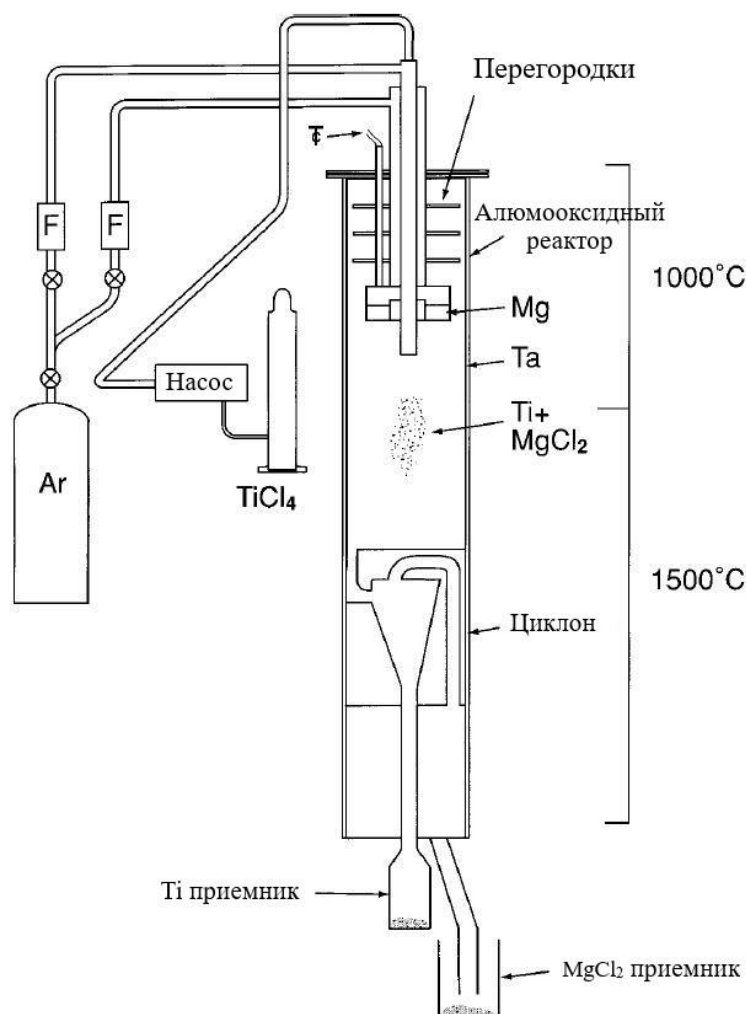


Рисунок 1.8 – Схема реактора для проведения процесса при 1500 °С

Экономическая оценка процесса вытекает из предпосылок о том, что:

- при одинаковых выходах непрерывный процесс производства $Ti_{пор}$ металлотермическим восстановлением $TiCl_4$ будет дешевле, чем периодический процесс промышленного производства Ti -губки тем же металлотермическим восстановлением $TiCl_4$ из-за значительного снижения трудозатрат [33];

- ценность титанового порошка гораздо выше, чем титановой губки, поскольку многие титановые изделия можно получить непосредственно из титанового порошка методами порошковой металлургии, что позволяет избежать затрат, связанных с плавлением и измельчением титана [34, 35].

В результате выполненных исследований по разработке CSIR-Ti процесса разработан реактор непрерывного действия с мешалкой. В реакторе можно получать 400-500 г титанового порошка при проведении одного эксперимента. Для обеспечения герметичности при высокой температуре, крышку реактора приваривали к его корпусу, и после каждого эксперимента реактор разрезали, удаляли образовавшийся продукт, вносили изменения в конструкцию элементов, находящихся внутри реактора, а затем крышку снова приваривали к корпусу.

В реактор загружали 3-4 кг соли хлорида щелочного металла. Поскольку соль может быть гигроскопичной, ее предварительно высушивали при 150 °C в течение 6 часов. Реактор помещали в вертикальную трубчатую печь и нагревали до температуры реакции выше температуры плавления соответствующей соли, после чего добавляли щелочной металл-восстановитель и $TiCl_4$ и проводили процесс восстановления. Часть трубопровода, служила испарителем $TiCl_4$, а по вертикальной трубке подавали гранулы или предварительно полученный расплав щелочного металла-восстановителя.

После проведения процесса перед разгерметизацией реактор охлаждали до комнатной температуры. Для выделения полученного порошка металлического титана затвердевшую солевую массу выщелачивали водой.

Условия проведения исследований

Для обеспечения полноты взаимодействия исходных реагентов в реакторе между расплавом металла-восстановителя и $TiCl_4$ использовали мешалку с откачкой газовой фазы. Чтобы обеспечить подачу газовой фазы выше уровня солевого расплава вал мешалки был полым. Для подачи паров $TiCl_4$ через полый вал, их диспергирования и рециркуляции в жидкой фазе рабочее колесо мешалки изготавливали из четырех трубок, отогнутых в сторону от направления перемешивания.

Однако при проведении исследований было обнаружено, что $TiCl_4$ не полностью взаимодействовал по реакции, а его потери в отходящих газах были высоки. По завершении исследований реактор открывали и застывший солевой расплав

выщелачивали. Полые трубки были забиты титаном, поэтому в ходе процесса барботирование газа не происходило. Образующийся титановый продукт выделялся на поверхности солевого расплава, валу мешалки и в виде тонкой пленки титанового порошка на стенках реактора над границей раздела солевого расплава.

Для устранения этого недостатка для обеспечения интенсивности взаимодействия и диспергирования пузырьков газовой фазы $TiCl_4$ подавали в солевой расплав вблизи мешалки. Однако практически сразу после начала подачи $TiCl_4$ линии подачи забивалась продуктом. При вскрытии и очистке реактора в подающей трубке была обнаружена плотная масса титанового порошка.

Исследования, выполненные японскими разработчиками для создания непрерывного процесса производства магнийтермического порошка титана [36] объясняют причину возникающей проблемы. Образование титана на входе в трубку может быть вызвано электрохимическим взаимодействием металла-восстановителя с $TiCl_4$, позволяющее этим веществам реагировать друг с другом, без непосредственного их контакта. Стенка реактора (или вал мешалки) может выполнять роль анода в процессе окисления металла:



Затем электроны, образующиеся по реакции на аноде, проходят вдоль металлической стенки реактора к концу линии подачи $TiCl_4$, на котором они восстанавливают $TiCl_4$ за счет реакции на катоде:



При этом реактор можно изготовить из нескольких ячеек (конструкция батарейного типа), в котором две реакции протекают на разных электродах, а движение электронов заканчивается на металлической конструкции реактора и солевом мостике, образующемся в солевом расплаве.

Один из способов решения этой проблемы – подача $TiCl_4$ по линии, изготовленной из неэлектропроводного материала. Судзуки и др. [37] сообщили об использовании трубки из MgO для подачи $TiCl_4$, что значительно увеличивает время забивки линии.

Винтер [38] запатентовал способ непрерывного восстановления $TiCl_4$ расплавом магния, находящимся над соевым расплавом, перемешиваемым мешалкой, входящей в расплав снизу. Перемешиваемая порция расплава магния не контактирует с какой-либо частью мешалки или стенками реактора.

Уайт и Оден [39] запатентовали процесс восстановления в соевом расплаве для получения титанового порошка путем натрий термического восстановления $TiCl_4$. Растворенный в расплаве $NaCl$ металлический натрий смешивают и проводят взаимодействие с $TiCl_2$, растворенным в отдельном потоке расплава $NaCl$. Образовавшуюся суспензию порошка титана разделяют на три потока. Один поток представляет собой расплавленный $NaCl$ используют для растворения новых порций натрия, после чего его возвращают в реактор. Второй поток, состоящий из суспензии титанового порошка в соевом расплаве, взаимодействует с $TiCl_4$ с получением $TiCl_2$, растворенного в $NaCl$. Этот поток также возвращают в реактор. Последний поток представляет собой продукт, из которого извлекают титановый порошок.

В Armstrong-процессе [40] предложено впрыскивать $TiCl_4$ со скоростью звука в поток расплава металла-восстановителя. Это один из самых перспективных методов. Из-за ограничений, связанных с объемом реактора, максимальное количество подаваемого в реактор $TiCl_4$ не должно превышать 12 г/мин. Поэтому диаметр сопла для обеспечения такой скорости подачи $TiCl_4$ не должен превышать 0,3 мм.

Впрыск потока металла-восстановителя со скоростью звука через сопло проводят при смешивании его со сжатым аргоном. При звуковых скоростях потока импульс газа создает шлейф, простирающийся на значительное расстояние.

Сеон и Натаф [41] для получения порошка титана предложили конструкцию высокоэнергетического смесителя для литий термического восстановления $TiCl_4$ в реакторе с соевым расплавом. Смеситель служил для диспергирования нерастворенного лития и газообразного $TiCl_4$ в соевом расплаве и, возможно, также для разрушения образующихся титановых агломератов, возможность образования которых очень велика.

Для подтверждения возможности подачи и получения порошка титана методом металлотермического восстановления в соевом расплаве, конструкцию мешалки

адаптировали таким образом, чтобы она обеспечивала возможность механической очистки устройства подачи $TiCl_4$ в реактор. Механическая очистка этого устройства от засоров позволила обеспечить непрерывную подачу значительного количества $TiCl_4$ в реактор.

Характеристика получаемого порошка

CSIR-Ti-процесс направлен на получение порошка металлического титана химической чистоты (ХЧ) 1-го сорта, удовлетворяющего требованиям к изготовлению титановых изделий методами порошковой металлургии. Химический состав получаемого порошка должен соответствовать требованиям спецификации ASTM B299 к титановой губке, а также должен содержать менее 50 частей на миллион (ppm) Cl-ионов (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Максимальное содержание примесей, % мас. в полученном продукте

Fe	Si	Ni	Cl	C	N	O
0,15	0,04	0,05	0,005	0,03	0,02	0,15

Удовлетворяющие требованиям к титану CSIR-порошки, содержание примесей в которых было определено методом дифракции рентгеновских лучей (XRD-метод), для определения размера и морфологии частиц были дополнительно проанализированы сканирующим электронным микроскопом (SEM). Компания Mintek провела химический анализ для определения уровней остаточного хлора (гравиметрическим анализом), а также азота и кислорода (анализатором LECO) в образцах.

Дифракция рентгеновских лучей

При проведении рентгенофазового анализа (XRD-метод) образцов порошка были определены концентрации таких примесей, как Cr, Ni и Fe. Эти примеси являются продуктами коррозии конструкционного материала корпуса реактора синтеза. Для того, чтобы получаемый продукт не загрязнялся этими примесями

необходимо изменить условия выщелачивания и вскрытия реактора. На рис. 1.9 показано, что можно получить металлический титан с примесью только ферротитана (FeTi). Титановый порошок химической чистоты имел гексагональную кристаллическую структуру (α -титан).

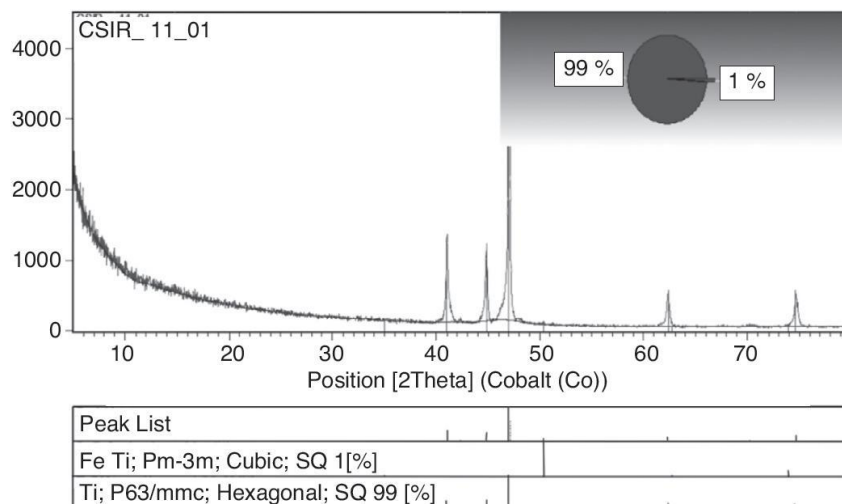


Рисунок 1.9 – Результаты XRD-анализа титанового порошка, полученного CSIR-Ti методом

Морфология (состояние поверхности) продукта

Порошок титана, оседающий на дно реактора, состоит из пористых, рыхлых твердых частиц неправильной формы диаметром 1-5 мкм. Этот порошок при сильном освещении имеет серебристый цвет.

Размер частиц порошка, полученного CSIR-Ti методом, составляет от 1 до 330 мкм. Размер частиц титановых порошков, полученных методом газового распыления, не превышает 150 мкм, а порошков, полученных гидридно-дегидридным процессом, не более 45 мкм [36]. Средний размер частиц, изменяется в пределах 15-20 мкм, но на него сильно влияют условия проведения процесса. Например, Сузуки и др. в 1999 г. [37] показали, что морфология порошка и размер его частиц зависит от концентрации Ti^{2+} , температуры восстановления, времени и концентрации солей в процессе восстановления $TiCl_4$ магнием в расплаве $MgCl_2$. В этих же условиях Келлер и Зонисио получили кристаллы титана, размером примерно более 20 меш (833 мкм) методом восстановления дихлорида титана в течение 5 часов натрием в солевом расплаве при температуре ~ 890 °C.

Методом сканирующей электронной микроскопии (SEM-метод) показано, что образуются частицы, размер которых не превышает ~5 мкм. Однако можно изменять размер кристаллов и морфологию порошка и выращивать кристаллы размером более 100 мкм. Частицы порошка неправильной формы лучше использовать при их уплотнении, когда сферические порошки имеют более низкую прочность в исходном состоянии.

Несмотря на то, что частицы порошка имеют неправильную форму, они характеризуются хорошей текучестью, которая необходима для непрерывной подачи порошка в процесс электронно-лучевой плавки.

Содержание хлоридов

Концентрация хлоридов в титановых порошках варьируется в зависимости от метода их получения и выщелачивания, т.е. при выщелачивании солей застывшего расплава водой, а не при вакуумной перегонке, содержание хлоридов обычно ниже, но содержание кислорода выше. Остатки хлоридных солей нежелательны, так как не позволяют обеспечить необходимую плотность порошковых изделий из титана [36]. Например, обнаружено, что при содержании хлоридов более 50 ppm (частей на миллион), хлориды быстро улетучиваются в процессе электронно-лучевой плавки, вызывая отложение солей на электродах для плавки из вольфрама, приводящее к нестабильности электрической дуги [42].

Выполненный в Минтек гравиметрический анализ на содержание хлоридов в порошках, полученных CSIR-Ti методом, показывает, что концентрация хлоридов ниже предела обнаружения 50 ppm в используемом аналитическом методе. Причина этого связана с микроструктурой порошков, сведения о которой приведены ниже.

Содержание кислорода и азота

Титан – химически активный металл, способный возгораться как в кислороде, так и в азоте; однако в нормальных условиях пассивирующая пленка из диоксида титана обуславливает его хорошо известные свойства коррозионной стойкости.

Кислород и азот, находящиеся между узлами кристаллической решетки, оказывают заметное влияние на механическую прочность титана, при этом кислород является основным элементом, влияющим на пластические свойства металлического титана и его сплавов. Из-за высокой растворимости этих элементов в титане поверхностный кислород при высокой температуре будет диффундировать в металл, что приведет к его охрупчиванию и затвердеванию. Стандартами на титан и его сплавы в основном нормируются предельные концентрации кислорода и азота.

Первоначально в CSIR-Ti порошке содержание кислорода было выше предельных величин для выпускаемых промышленностью титановых порошков, полученных более дорогими способами. При проведении анализа CSIR-Ti порошка, выполненного в Минтек, показано, что концентрация кислорода, значения которой приведены в таблица 1.7, составляет 0,88 % по сравнению с нормируемым значением, равным 0,15-0,25 %. При повторном проведении анализа было получено значение по концентрации кислорода, равное 0,92 %, при этом разность между двумя значениями не превышала 0,04 %. Такая высокая концентрация кислорода была ожидаемой, поскольку невозможно обеспечить постоянство герметизации реактора и инертную атмосферу в нем при проведении периодических процессов. Кроме того, у образующихся частиц очень малых размеров частиц соотношение площади поверхности к объему очень велико. Это является причиной появления большого количества кислорода на поверхности по отношению к общей массе частиц. Наконец, не определены оптимальные условия выщелачивание и сушки получаемого продукта.

Таблица 1.7. Химический анализ полученного продукта

Наименование образца	Хлориды, ppm	O, %	N, ppm
CSTR1	<50	0,88	<50
CSTHaR1 (повторный)	<50	0,92	<50

Концентрация азота не превышала допустимых значений, ее величина находилась на пределе обнаружения 50 ppm ($50 \cdot 10^{-4}$ %), хотя максимально допустимое ее значение составляет 200 ppm.

При определении концентрации кислорода в образцах, полученных при проведении исследований на завершающем этапе, показано, что концентрация кислорода снижается (Таблица 1.8), поскольку в последних экспериментах учтены все недостатки ранее выполненных исследований. При увеличении объема реакторов используемых при проведении исследований, обнаружено, что качество продукта, полученного в одном эксперименте, варьируется в зависимости от того, в какой части реактора был получен продукт. Например, продукт, полученный в верхней части реактора, полностью покрытый соевым расплавом, первым подвергся загрязнению при попадании воздуха, поэтому содержание кислорода в нем самое большое (0,58 %), по сравнению с продуктом, извлеченным из нижней части реактора. Также получен продукт, в котором концентрация кислорода не превышала 0,19 %, что соответствует требованиям к материалу, применяемому в порошковой металлургии титана (0,15-0,25 %). Необходимо обеспечить условия, в которых степень поглощения кислорода при выщелачивании водой и сушке продукта будет минимальной, что обеспечит еще большее уменьшение концентрации кислорода в титановом порошке.

Таблица 1.8. Концентрация кислорода в последних продуктах, полученных на завершающем этапе исследований

Образец	O, %
CSTR в верхней части	0,58
CSTR в нижней части	0,5
Экранирование: +50 – 100 м	0,19

В результате выполненных исследований показано, что:

- процесс непрерывного получения титанового порошка методом металлотермического восстановления $TiCl_4$ в соевом расплаве может быть осуществлен в промышленном масштабе;
- предлагаемый метод обеспечивает высокое качество получаемого продукта, особенно по остаточному содержанию хлоридов;

– порошок, полученный CSIR-Ti методом, со средним размером частиц 15-20 мкм может применяться в процессах порошковой металлургии и использоваться в качестве сырьевого материала в процессах электронно-лучевой плавки.

– описанный процесс весьма перспективен при получении дешевого титанового порошка, используемого в порошковой металлургии, а также для изготовления изделий сложной формы.

Технические недостатки, которые необходимо решить при проведении дальнейших исследований:

– разработать эффективный метод предотвращения забивки линии подачи $TiCl_4$ и образования агрегатов титанового порошка;

– обеспечить постоянство химических характеристик получаемого продукта (<50 ppm Cl и $<0,15$ % O);

– найти оптимальные условия, при которых получаемый порошок можно было бы применять в порошковой металлургии;

– обеспечить безопасность в эксплуатации при использовании солевого расплава, $TiCl_4$ и расплава щелочных или щелочноземельных металлов.

1.1.5. Непрерывные процессы, основанные на восстановлении $TiCl_4$ металлическим Na

Armstrong-процесс [43], привлечший значительное внимание и инвестиции в последние два десятилетия, является примером проведения исследований по разработке непрерывного процесса, в основе которого заложен Hunter-процесс. В ходе этого процесса расплав Na перекачивается в реактор, где протекает непрерывный процесс взаимодействия с газообразным $TiCl_4$. Образовавшиеся металлический Ti и NaCl выносятся из реакционной зоны потоком Na. После отделения непрореагировавшего жидкого Na методом фильтрования и последующей отгонки остаточного Na из образовавшегося фильтрата металлический Ti отделяют от раствора, полученного после проведения отмывки NaCl. Полученный продукт имеет форму мини-губок, частицы которого обладают с микропористой структурой.

В [44] приведен состав металлического Ti, полученного с помощью Armstrong-процесса.

ARC-процесс [45], разработанный Исследовательским центром Олбани Министерства энергетики США, представляет собой еще один непрерывный двухстадийный процесс, основанный на восстановлении $TiCl_4$ натрием. Однако продукт этого процесса представляет собой небольшие агрегаты с размером частиц около 5 мкм, что затрудняет контроль содержания кислорода.

Рассмотрим эти процессы более подробно.

1.1.5.1. Armstrong-процесс

Большая часть $Ti_{мет}$ в настоящее время производится с помощью Kroll-процесса, в котором $TiCl_4$ восстанавливается до $Ti_{мет}$ при взаимодействии с расплавом Mg. Физико-химические основы Armstrong-процесса, предложенного Международной компанией титановых порошков (МТП), те же, что и в Hunter-процессе, но на этом сходство заканчивается [43].

Опираясь на опыт работы с расплавами металлов в атомной промышленности, исследователи МТП разработали процесс, в котором $TiCl_4$ подается в замкнутый контур, заполненный перетекающим расплавом Na (рис. 1.10.). Контролируемая непрерывная подача паров $TiCl_4$ в одной точке контура позволяет проводить процесс до полного его завершения при низкой температуре с образованием мелких отдельных частиц $Ti_{мет}$ и одновременным получением NaCl в качестве побочного продукта. Образующиеся частицы Ti удаляются из реакционной зоны непрерывным потоком Na, поэтому не образуются структуры (агрегаты), которые могут задерживать непрореагировавшее сырье или побочный продукт и снижать чистоту Ti и производительность процесса. Относительные скорости потока и геометрические размеры реакционной зоны обеспечивают контрольные параметры для получения частиц Ti определенной формы и распределения их по размерам (с определенным гранулометрическим составом).

В определенной точке проточного натриевого контура расплав фильтруют с получением $Ti_{пор}$ и NaCl. Когда на фильтре накапливается достаточное количество

материала, поток переключают на другой фильтр, а поток Na движется непрерывно. Для увеличения эффективности и повышения качества получаемого $Ti_{пор}$ необходимо, чтобы процесс протекал непрерывно.

После отгонки остатков Na из фильтрата Ti -порошок удаляют с фильтра и промывают для удаления NaCl, который является единственным побочным продуктом. Из него электролизом можно выделить натрий и хлор, и использовать их повторно. Промытый порошок $Ti_{мет}$ соответствует требованиям, предъявляемым к титану технической степени чистоты.

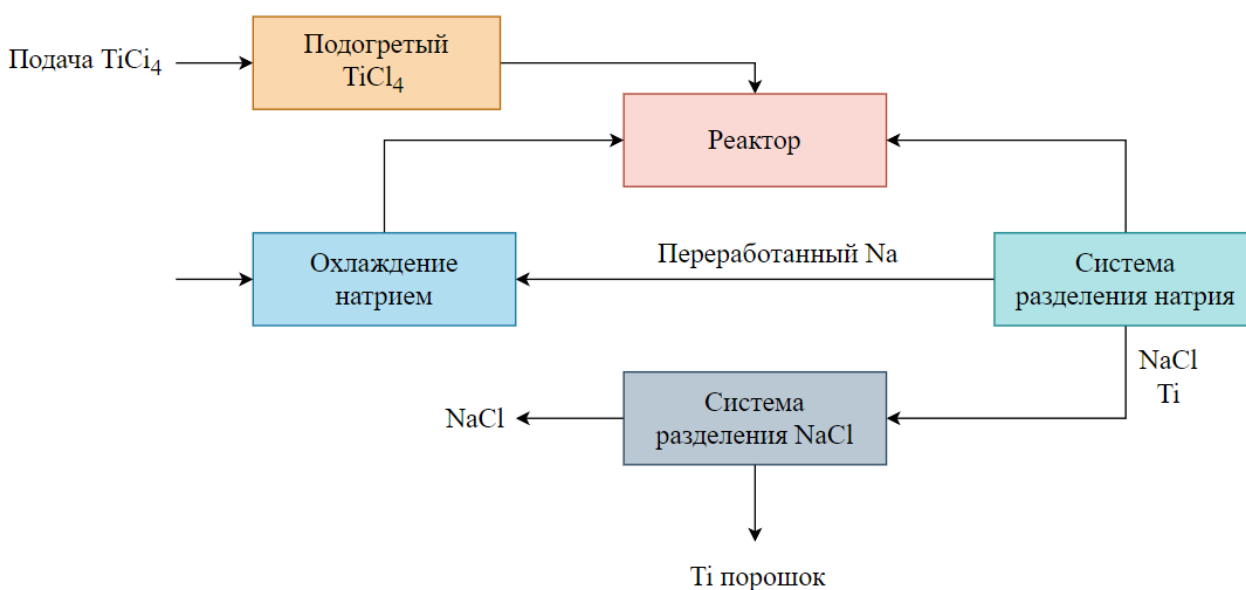


Рис. 1.10. Блок-схема Armstrong-процесса

Промышленное производство

В МТП используют Armstrong-процесс как в инженерных, так и в промышленных целях. В пилотном реакторе, имеющем промышленную производительность, получают титан как для обеспечения потребностей рынка, так и для внутреннего применения, а также для дальнейшего совершенствования технологии и конструкции реактора. В ближайшее время будет построен полноценный производственный комплекс.

Для определения качества, морфологии частиц и их гранулометрического состава титановый порошок, полученный в ходе апробации процесса, был тщательно протестирован и проанализирован. МТП работает с потребителями титанового

порошка над совершенствованием как самого Armstrong-процесса, так и над оптимизацией использования порошков в процессах их переработки различными предприятиями. В таблице 1.9 проведено сравнение свойств наиболее широко используемых материалов со свойствами титана.

Таблице 1.9. Сравнение коррозионных свойств титана со свойствами наиболее широко используемых материалов^{1,2}

Металл	Вес	Прочность	Прочность/вес ³	Показатель коррозии (в морской воде)	Срок службы ¹
Титан	1,00	1,00	1,00	1,00	Не ограничен
Алюминий	0,57	0,29	0,51	0,36	2 года
Сталь	1,67	0,59	0,35	0,06	1 год
Нержавеющая сталь	1,67	0,59	0,35	0,31	200 лет

1. Все свойства материалов указаны относительно титана, за исключением ожидаемого срока службы, в котором указано время, в течение которого коррозия проникает в пластину 16-го калибра, подвергающуюся воздействию морской воды с одной стороны. 2. Указанные значения являются оценочными; свойства изменяются в зависимости от состава сплава и его термической обработки. 3. Соотношение прочности к весу является важным конструктивным параметром. Конструкционная деталь весом в один фунт из титана примерно в три раза прочнее, чем стальная деталь в один фунт.

Производство сплавов

Кроме низкой стоимости и других преимуществ Armstrong-процесс имеет еще одно преимущество перед существующими методами производства титана: при проведении опытно-конструкторских работ показано, что несколько различных хлоридов металлов можно подавать в реактор одновременно и получать титановые сплавы. Возможность получения однородного сплава в одну стадию обеспечивает

дополнительные возможности при последующей переработке. Используя широко известные процессы сплавления невозможно достигнуть однородности образующихся легированных титановых продуктов (сплавов).

В предложенном МТП методе производства сплавов также обеспечивается возможность разработки новых составов сплавов (рис. 1.11). Растворимость компонентов может ограничивать диапазон составов сплавов, которые можно получить из расплавов обычными методами. Предлагаемый процесс обеспечивает широкие возможности для разработки и изготовления сплавов для удовлетворения широкого спектра потребностей различных предприятий. Кроме получения титана технической чистоты, МТП предусматривает выпуск промышленных партий сплава Ti 6-4 (90 % Ti, 6 % Al, 4 % V). Со временем будут получены другие сплавы, обладающие рядом специфических свойств, предусматривающих их использование в специальных условиях.

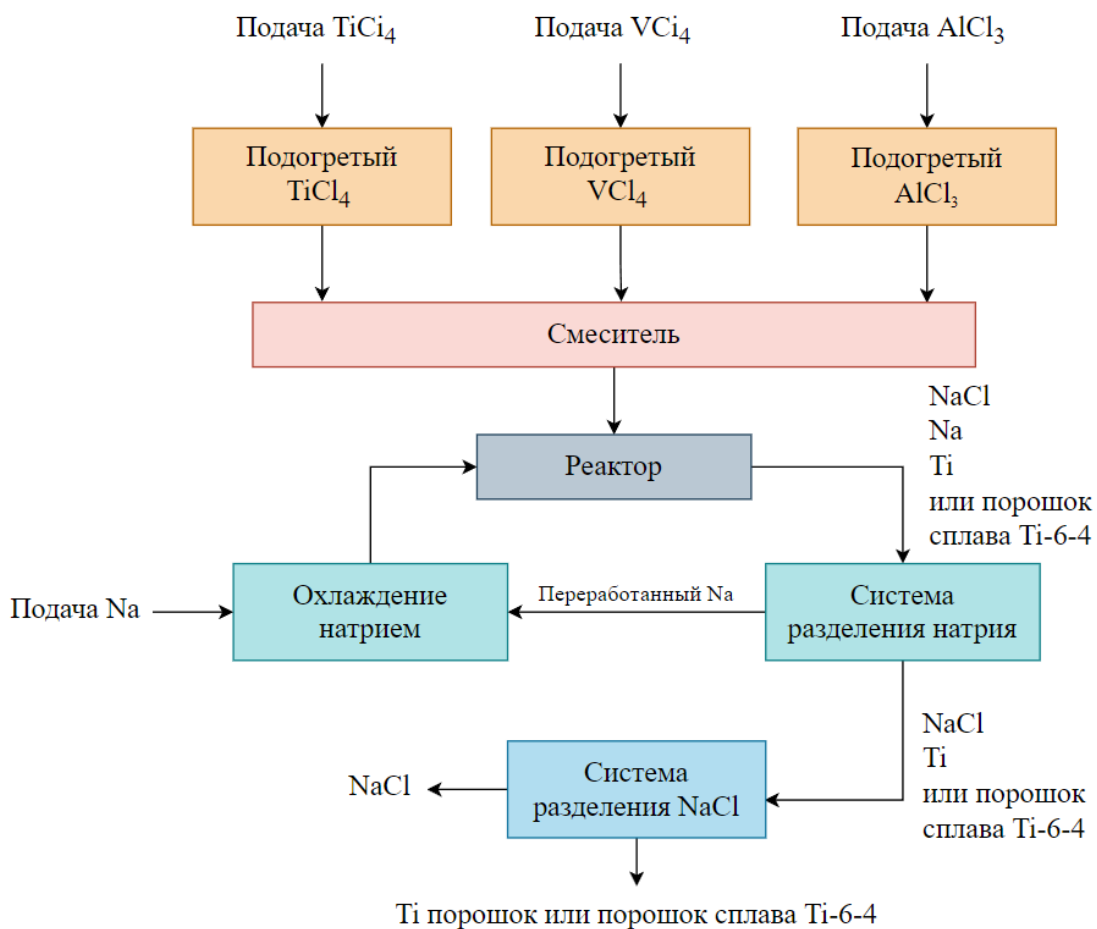


Рис. 1.11. Armstrong-процесс для получения сплавов

Производство деталей

Высокая стоимость получения металлического титана является лишь одним из существующих недостатков для его более широкого применения. Чтобы изготовить детали, предварительно очищенные от примесей слитки выковывают в прокатные формы, например прутки, стержни, пластины и листы. Процесс их обработки с получением готовой детали является дорогостоящим, учитывая твердость титана. Эти процессы также приводят к образованию значительных количеств лома, в том числе загрязненного примесями, образующимися в результате износа инструментов и на других операциях.

Метод порошковой металлургии и другие новые методы производства изделий, в которых количество отходов минимально, являются альтернативными поскольку обладают дополнительным преимуществом, состоящим в гораздо меньшем образовании бракованных изделий. В настоящее время недостатком этих методов является очень высокая стоимость титанового порошка. Сейчас порошок получают из расплава очищенного титана используя различные процессы распыления или многостадийную гидридно-дегидридную технологию.

К сожалению, экономия, полученная при производстве деталей из титанового порошка, полностью компенсируется высокой его стоимостью.

Таким образом, предлагаемый процесс, обеспечивающий получение очень чистого порошка титана, который по стоимости сравним с затратами на неочищенную от примесей титановую губку, открывает принципиально новые возможности. Применение предварительно очищенного исходного материала устраняет необходимость в проведении очистки расплава от примесей и уменьшает риски, связанные с падением производительности из-за образования включений загрязняющих веществ в полученном продукте. Экономически оправданное применение титана на различных рынках сбыта, начиная от корпусов бытовой электроники до автомобилей, становится реальным благодаря доступной стоимости титанового порошка.

Спрос и предложение

На сегодняшний день титан в основном применяют в аэрокосмической отрасли, что приводит к постоянным подъемам и спадам цен на него. Возникающие в результате этого колебания цен, и особенно высокие цены в условиях дефицита предложения титана на рынке, являются серьезным барьером для более широкого использования титана. Высокая стоимость производства деталей с использованием традиционной механической обработки титановых слитков, препятствует его выходу на новые рынки.

Падение спроса на титан также привело к закрытию некоторых заводов по производству титана. В связи с закрытием завода по производству титановой губки Ормет, скорее всего, будет испытываться недостаток мощностей для удовлетворения спроса на титан в ходе следующего цикла роста потребления титана. Тем не менее, большие капитальные затраты в Kroll-процессе не оправданно высоки в условиях спада рынка. Очередное восстановление спроса на титан в аэрокосмической отрасли, а также намерения Министерства обороны США по созданию нового поколения военной техники, в которой широко применяется титан и его сплавы, создаст спрос, который не может быть удовлетворен внутри страны даже за счет импорта.

В процессах переплавки, формовки и механической обработки при переработке металлического титана в изделия образуется значительное количество отходов. Общее количество образующегося лома, начиная от губки до конечного продукта может превышать десять килограммов лома на килограмм получаемых изделий в аэрокосмической промышленности.

Отходы, образующиеся при изготовлении изделий, собирают, очищают и перерабатывают для их дальнейшего использования в процессе легирования губки и слитков. Таким образом, спрос и цены на лом являются основным фактором, обеспечивающим доступность титана и его влияние на ценообразование. В аэрокосмической промышленности разрабатываются технологии, позволяющие сократить существующую огромную разницу между количеством закупаемых на предприятия, производящие изделия из титана, титановых слитков и количеством

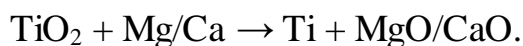
титана в готовых изделиях (соотношение «покупка к полету»). Таким образом, при меньшем количестве лома, направляемого на переработку, цена титанового слитка возрастет. При проведении химического анализа Ti-лома показано, что полученный порошок содержит 0,12-0,23 % мас. кислорода, 0,009-0,026 % мас. азота, 0,013 % мас. углерода и 0,012 % мас. железа, поэтому исследованные образцы удовлетворяют требованиям к титану ASTM Grade 2 [46].

1.1.5.2. ARC-процесс

В исследовательском центре Олбани (ALRC) проводятся исследования нового непрерывного процесса производства металлического титана, в котором титановый порошок получают в солевом расплаве. В этом процессе скорость реакции восстановления контролируют за счет разбавления реагентов расплавом хлоридных солей [47]. Образующиеся потоки расплавов реагентов объединяют в реакторе непрерывного действия с мешалкой, работающем аналогично кристаллизатору. Металлический титан образуется на предварительно добавленных в расплав мелких частицах Ti, и когда частицы Ti становятся настолько большими, что они больше не могут находиться в расплаве, они падают на дно реактора и удаляются из него. Выполненные исследования показали перспективность этого метода, но остаются проблемы с чистотой получаемого порошка и однородностью размеров его частиц.

1.2. Термическое восстановление TiO₂

Процессы, основанные на восстановлении TiO₂, и применяемые для получения металлического Ti, призваны заменить способы восстановления TiCl₄. Термодинамические исследования показывают, что в качестве восстановителей TiO₂ лучше всего использовать Ca или Mg. Этот процесс описывается реакцией:



В качестве исходного соединения при восстановлении также используется твердый раствор Ti-O. Образующийся побочный продукт CaO или MgO можно выщелачивать кислотой вместо проведения процесса дистилляции.

Однако удаление кислорода из оксида титана непростая задача. Это можно понять, анализируя зависимости энергии Гиббса от температуры (ΔG°_{T-T}), приведенные на рис. 1.1 [6, 7]. В частности, с помощью Mg невозможно удалить кислород из оксидов титана и твердых растворов Ti-O, чтобы содержание кислорода в них не превышало 0,5 % мас. Восстанавливая титановые оксиды металлическим Ca при 700 °C можно обеспечить концентрацию кислорода в них не менее 0,02 % мас.

1.2.1. MHR-процесс

Ca часто используется в процессе восстановления TiO_2 для получения металлического Ti. В качестве восстановителя была исследована возможность использования Ca, находящегося в четырех различных состояниях: в виде CaH_2 , паровой фазы Ca и жидкого Ca. Исследования по разработке MHR-процесса начались в 1945 г., но наиболее заметные работы были опубликованы Бороком в 1965 г. [46] и Фрозом и др. в 1998 г. [48]. Гидрид кальция использовали для непосредственного восстановления TiO_2 . В России на основе этого процесса была разработана промышленная технология.

Стоимость титана можно снизить при прямом восстановлении TiO_2 . В настоящее время, одним из промышленных методов является MHR-процесс восстановления оксида титана при 1100 °C по реакции:



MHR-процесс позволяет получать не содержащий хлоридов титановый порошок в одну стадию. Полученный по реакции (1.8) Ti может взаимодействовать с H_2 с образованием TiH_2 при низких температурах, когда TiH_2 находится в стабильном состоянии. Метод, разрабатываемый в Университете Айдахо (США) преследует две цели: определение характеристик титанового порошка, произведенного при высокой температуре в России, и разработка низкотемпературного процесса восстановления TiO_2 с помощью CaH_2 .

Характеристика титанового порошка, полученного при высокой температуре

Компанией ADMA Products (Россия) получены сплавы и СР титановые порошки с использованием процесса восстановления диоксида титана гидридом кальция. Исследователями из Университета Айдахо и компании ADMA в США изучены свойства порошка, полученного методом высокотемпературного восстановления по реакции (1.8). Процесс проводили при 1100-1200 °С. Для получения титанового сплава использовали смесь порошков оксида титана с различными добавками. Такой метод синтеза не требует получения тетрахлорида титана, поэтому содержание хлоридов в полученном порошке очень низкое. СР-порошок титана содержит: Ti-0,34H-0,19O-0,11Fe-0,07Ni-0,06N-0,05Si-0,04Ca-0,03C-0,004Cl % мас. Химический состав сплава Ti-6Al-4V: Ti-4,65Al-3,8V-0,3H-0,20O-0,06Ca-0,06N-0,003Cl % мас.

Частицы СР-титановых порошков и сплава Ti-6Al-4V, полученных кальций-термическим восстановлением, имеют губчатую структуру и состоят из конгломератов мелких частиц, образующихся в ходе процесса восстановления. Для изучения зависимости структуры частиц от их размера, порошки разделены на четыре фракции: первая – от 150 до 215 мкм; вторая – 75-150 мкм; третья – 63-75 мкм; и четвертая менее 63 мкм. Размер частиц и их распределение приведено в таблице 1.10.

Таблица 1.10. Объемная доля порошков с различными размерами частиц

Параметр	Количество фракции, %	
	СР-титановый порошок	сплав Ti-6Al-4V
Размер частиц, D		
D < 63 мкм	20	41
63 мкм < D < 75 мкм	36	27
75 мкм < D < 150 мкм	39	23
150 мкм < D < 212 мкм	5	9

1-ая и 2-ая фракции состоят из очень пористых частиц губчатой структуры, которые имеют форму конгломерата, состоящего из множества мелких соединенных друг с другом частиц.

3-я и 4-ая фракции имеют совершенно иную структуру. Частицы имеют дендритную форму. Они состоят из очень маленьких соединенных друг с другом частиц, но эти маленькие частицы не похожи на губку и поэтому их плотность гораздо выше. 4-ая фракция состоит из частиц с самой высокой полнотью. В этой фракции имеется большое количество отдельных почти сферических частиц.

Условия спекания MHR-порошков сравнивались с условиями спекания CP-порошков, полученных методом гидрирования-дегидрирования (HDH-процесс) в Северо-Западном институте цветных металлов, Баоцзи, Китай. Образцы подвергали уплотнению на холоду при давлении 400-550 МПа и спеканию при 1093 °С, 1150 °С и 1204 °С в течение 4-х часов (Таблица 1.11).

Таблица 1.11. Объемная доля пор в пробах

Параметр	Порозность, %		
	1093 °С	1150 °С	1204 °С
МНР CP-титан	7,6	3,4	2,3
МНР Ti-6Al-4V	16,4	12,6	7,8
HDH CP-титан	7,8	5,3	2,0

MHR – восстановление гидроксида металла; HDH – гидрирование-дегидрирование

Образцы, спеченные из титановых порошков, полученных MHR- и HDH-CP-методами имели практически одинаковую пористость, причем пористость уменьшалась с ростом температуры. Например, объемная доля пор в образцах обоих типов увеличивалась до 16 % после спекания при 1093 °С, по сравнению с порошком, спеченным при 1204 °С (7,8 %). Пористость сплава Ti-6Al-4V, полученного с помощью MHR-процесса, несколько выше, чем соответствующих образцов MHR CP-порошков. Полученные результаты показывают, что детали, спеченные из недорогого

титанового MHR CP-порошка, имеют такую же плотность, как и детали, полученные из значительно более дорогого HDH-порошка.

Восстановление TiO_2 гидридом кальция (CaH_2) при низких температурах

Маккормиком и др. [49] продемонстрирован процесс восстановления $TiCl_4$ магнием, активированным методами механохимии (МА-процесс), при комнатной температуре. В результате расширяются области применения МА-процесса для химического рафинирования с использованием твердофазных реакций. Энергия столкновения шаров в МА-процессе передается ограниченной поверхности частиц взаимодействующих веществ, за счет чего возрастает ее температура в ходе измельчения. Этот процесс обеспечивает возможность проведения высокотемпературных твердофазных реакций при комнатной температуре. Одним из преимуществ МА-процесса является возможность контроля размера частиц тонкодисперсного порошка. Аналогично проведено восстановление TiO_2 гидридом кальция.

1.2.2. PRP-процесс

Процесс восстановления предварительно сформованной заготовки (PRP) был разработан Окабе и др. [50]. В этом процессе восстановитель – стружка Ca – помещают под TiO_2 , поэтому стружка Ca не контактирует с ним. TiO_2 предварительно смешивают с флюсом CaO или $CaCl_2$, формуют в виде блоков, и полученную заготовку помещают в реактор для взаимодействия с парами Ca при температурах от 800 до 1000 °C. При выщелачивании образовавшегося продукта кислотой выделяют мелкий титановый порошок [51].

1.2.3. Процессы восстановления титана кальцием в солевом расплаве

Судзуки предложен другой метод кальциетермического восстановления TiO_2 в расплаве $CaCl_2$, являющегося средой для взаимодействия Ca с TiO_2 и последующего растворения образующегося CaO [52]. Содержание кислорода в титановом порошке не превышает 1000 ppm.

1.2.3.1 EMR-процесс

Порошок титана также можно получить с помощью процесса, называемого электронной реакцией (EMR), в котором кальций используется в качестве восстановителя [53]. Исходный порошок TiO_2 и восстановитель взаимодействовали в солевом расплаве хлорида кальция [50]. В процессе восстановления TiO_2 непосредственно не контактирует с восстановителем.

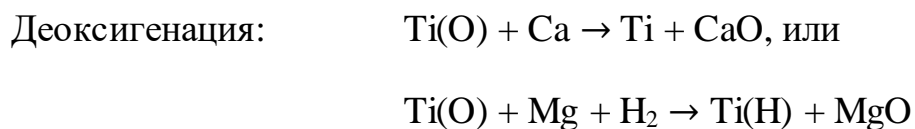
1.2.4. Восстановление с использованием Mg

Одновременно с процессами восстановления TiO_2 кальцием изучалось восстановление металлическим магнием, поскольку металлический магний дешевле и безопаснее в обращении, чем металлический кальций. Первые работы по магниетермическому восстановлению TiO_2 опубликованы 1964 г. (патент США) [54]. Рутил восстанавливали гранулами Mg в присутствии $MgCl_2$, применяемыми в качестве флюса, при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение длительного времени в среде водорода. После выщелачивания кислотой был получен порошок металлического Ti содержание кислорода в котором не превышало 1,7 % мас. Проведены исследования по изучению процесса восстановления TiO_2 с использованием смеси Mg с TiO_2 , а также парами Mg [55-58].

1.2.5. Деоксигенация (удаление кислорода) из твердых растворов Ti-O

В процессе восстановления TiO_2 магнием при температуре $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ невозможно достигнуть содержания кислорода в Ti менее 1 % мас. Все способы получения металлического Ti из TiO_2 восстановлением Mg не обеспечивают требуемое содержание кислорода в Ti. Поэтому необходимо дальнейшее удаление кислорода (деоксигенация) из продукта реакции восстановления, т.е. из твердых растворов Ti-O. Как правило, кислород, оставшийся в твердом растворе Ti-O, можно деоксигенировать используя Ca [59]. Деоксигенацию также можно провести с использованием Mg в среде водорода [60]. Таким образом, процессы восстановления и деоксигенирования можно выразить следующими реакциями:





Процесс деоксигенации Ti или его сплавов с использованием Ca описан в литературе, когда в качестве деоксигенирующих реагентов применяют жидкий или газообразный Ca, соль, насыщенную кальцием, или твердый Ca. В DOSS-процессе [61], запатентованном RMI, для удаления остатков кислорода используется жидкий кальций без флюса CaCl_2 . Также, как в DOSS-процессе, деоксигенацию можно проводить жидким кальцием в солевом расплаве CaCl_2 при 900-950 °C в среде Ar [62]. В [63] описан процесс деоксигенации проводили при 1000-1200°C химически активированной насыщенной кальцием солью – CaCl_2 , растворением паров Ca в этой соли. Процесс с использованием паров Ca проводили в вакууме при относительно низких температурах 500-830 °C [64]. Описан также низкотемпературный процесс деоксигенации при умеренных температурах (< 800 °C) [65, 66], в котором металлический кальций находится в твердом состоянии.

1.2.6. Магнийтермическое восстановление диоксида титана водородом (HAMR-процесс)

Выше было упомянуто, что деоксигенацию Ti или его сплавов можно проводить с использованием Mg в присутствии водорода при низких температурах (600-800 °C) [60, 67]. Новый способ деоксигенации основан на термодинамической стабильности MgO относительно твердых растворов Ti-O в среде водорода. Обнаружено, что водород может взаимодействовать с Ti-O с образованием сплава Ti-O-H. В результате в твердом растворе Ti-O при использовании Mg содержание кислорода снижается до очень низкого уровня и происходит пассивация поверхности частиц Ti или его сплавов Ti к окислению на воздухе. Необходимо обратить внимание на то, что образующийся в процессе деоксигенации MgO можно выщелачивать кислотой. Водород в Ti-порошках или его сплавах также можно легко удалить методом термического дегидрирования. Показано, что содержание кислорода в Ti или его сплавах можно снизить до нескольких сотен ppm. Показано [67], что металлический Ti, полученный с помощью HAMR-процесса, соответствует

требованиям отраслевых стандартов (например, ASTM-B299-13) по химическому составу, в том числе по содержанию элементов примесей.

1.3. Электролиз с катодом из Ti-содержащего материала

1.3.1. FFC (Кембридж)-процесс

FFC (Кембридж)-процесс, разработанный Ченом, Фраем и Фартингом [68, 69], является наиболее широко распространенным примером электролитических процессов (рис. 1.12а). В этом процессе исходный материал TiO_2 прессуют в гранулы и слегка спекают, а затем используют в качестве катода в расплаве электролита из $CaCl_2$ [70] и графита в качестве расходного анода. Восстановление TiO_2 в ходе FFC-процесса осуществляется за счет образования анионов кислорода (на TiO_2 -содержащем катоде), который диффундирует в расплаве к аноду и разряжается.

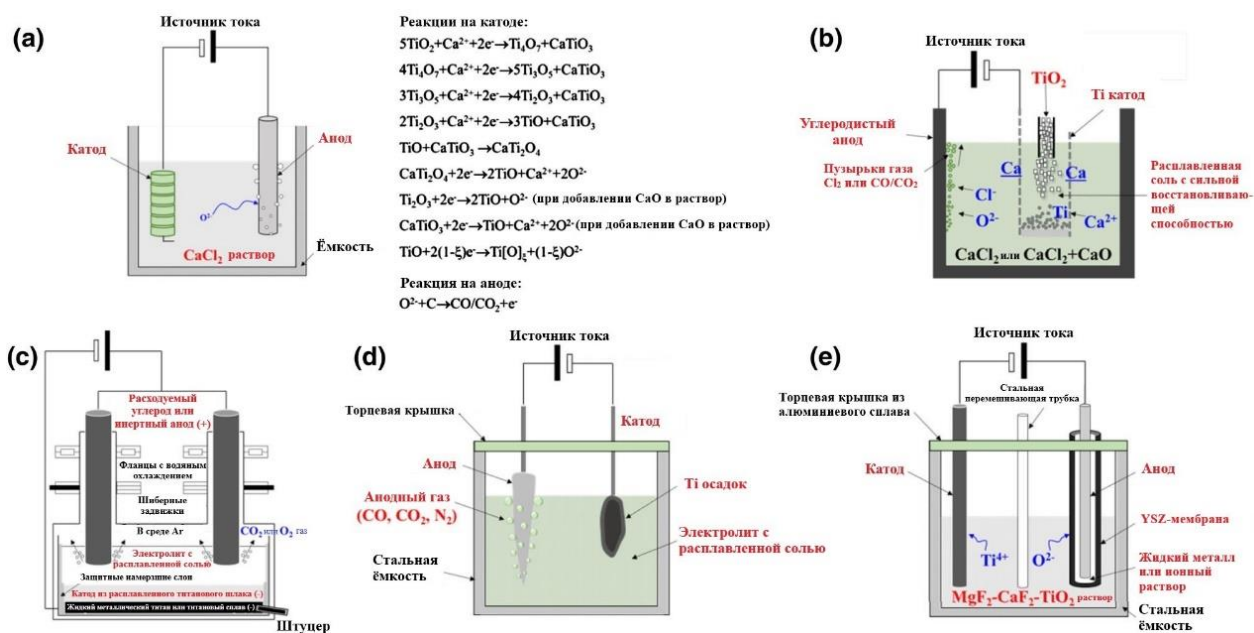


Рис. 1.12. Схемы электролитических ячеек в:

- (а) FFC (Кембридж)-процессе [69], (б) OS-процессе [77], (в) QIT-процессе [79], (г) при использовании Ti-содержащего материала в качестве анода [80, 81 и 82], (д) SOM-процессе [90]

Со времени разработки этого процесса были опубликованы многочисленные работы и сообщения о механизме реакции восстановления TiO_2 до Ti [71-73].

Считается, что механизм реакций на катоде очень сложен, как показано на рис. 2а, и определяющей является стадия восстановления TiO_2 до TiO . На аноде из углерода протекает процесс восстановления анионов O^{2-} . Очевидно, что вероятность образования газообразного CO_2 на аноде гораздо выше, чем CO и Cl_2 . При использовании графитовых анодов все еще имеются возможности для усовершенствования процесса получения высококачественного продукта.

Выполненные расчеты показывают, что в оптимальных условиях FFC-Кембридж процесс обладает экономическими преимуществами при производстве металлического Ti непосредственно из TiO_2 при продолжительности цикла 14-16 часов, выходом по току около 40 % и потреблением энергии ~ 17 кВт·ч/кг при $900^\circ C$.

Необходимо обратить внимание на то, что в FFC-процессе из исходного материала не удаляются другие элементы, поэтому конечный продукт будет содержать все примеси, находящиеся в исходном сырье, и поэтому для получения металлического титана с высокой степенью чистоты необходимо, чтобы содержание примесей в исходном TiO_2 было минимальным.

1.3.2. OS-процесс

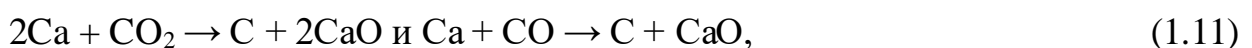
OS-процесс, предложенный Оно, Сузуки и др. [74-78] в 2002 г., состоит в восстановлении TiO_2 металлическим Ca с последующим электролизом CaO для регенерации Ca в солевом расплаве $CaCl_2$ (рис. 1.126). Один из наиболее важных принципов состоит в том, что в расплаве $CaCl_2$ может раствориться несколько молярных процентов Ca и CaO . Поскольку в процессе используется расходующий угольный анод, то на аноде протекает реакция:



а на катоде:



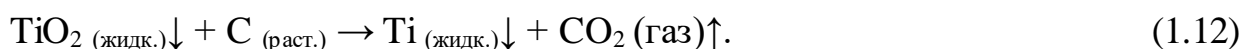
Однако могут иметь место и обратные реакции:



поэтому угольная пыль может загрязнять образующийся металлический Ti и солевой расплав электролита. Таким образом, конструкция катода является одним из ключевых элементов этого процесса.

1.3.3. QIT-процесс

QIT-процесс [79], запатентованный Кардарелли Ф. в 2009 г., представляет собой метод электролиза металлического Ti из TiO₂-содержащих соединений, находящихся в расплаве электролита (рис. 1.14в). В качестве катода, расположенного на дне электролизера, используется TiO₂-содержащий расплав. Слой электролита, такого же состава, как и солевой расплав (например, CaF₂) или проводник, находящийся в твердой фазе, обладающий ионной проводимостью (например, β-Al₂O₃), используется в качестве переносчика ионов O²⁻. На анод изготовленный из расходуемого углеродного или инертного материала, может подаваться горючий газ (например, H₂, CO и т.д.). Температура электролиза изменяется от 1700 до 1900 °С. Метод разработан для извлечения Ti из неочищенного титанового шлака, находящегося в расплавленном состоянии, который получен в электродуговой печи при проведении плавки ильменитового концентрата. Шлак содержит значительные количества примесей (Fe, Mn, Cr, и Si), поэтому для их удаления необходимо провести их предварительное раскисление. Процесс с расходуемым угольным анодом описывается уравнением:



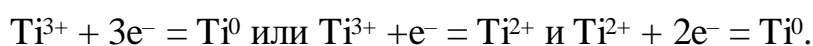
Потребление электроэнергии не превышает 7 кВт·ч/кг Ti.

1.4. Электролиз с анодом из Ti-содержащего материала

Существует еще одна категория электрохимических методов производства Ti представленная несколькими процессами (рис. 1.12г), например USTB-процессом [80], MER-процессом [81] и Chinuka-процессом [82], в которых в качестве расходуемого анода используется титансодержащий материал, в котором титан

находится в низшей степени окисления. В этих процессах в качестве материала катода часто используется железо, молибден, нержавеющая сталь и аналогичные металлы. Электролитом является солевой расплав, в котором могут использоваться LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, KF, NaF, LiF и т.д. и их смеси. TiO₂ и TiCl₄ нельзя использовать в качестве расходного анода, поскольку TiO₂ практически не растворяется в расплаве солей электролита. TiCl₄, с ковалентным типом связи, также имеет ограниченную растворимость в солевом расплаве и не образует комплексных соединений с другими неорганическими солями [81].

В ходе электролиза при анодном растворении Ti-содержащего материала образуются ионы Ti²⁺ и/или Ti³⁺, но Ti²⁺ является более предпочтительным, а также выделяются газы, например CO, CO₂, N₂. При этом металлический Ti осаждается на катоде по реакциям:



Выход по току (η) может быть высоким как для анода, так и для катода; однако если ионы Ti³⁺ образуются при анодном растворении, то выход по току на катоде может быть низким. Принцип процесса электролиза твердого раствора TiC-TiO был предложен в 1955 г. Вайнером и др. [83]. Предполагалось, что металлический Ti можно получить электролизом твердого раствора TiC и TiO, в котором молярное отношение TiC к TiO не превышает 1,0. Твердый раствор приготавливали нагреванием их смеси при 2000-2100 °С в течение ~1 ч в вакууме или инертной среде аргона или гелия. Для того, чтобы не образовывались свободные частицы углерода, в присутствии которых может произойти короткое замыкание ячейки и загрязнение металлического Ti, необходимо контролировать молярное отношение TiC к TiO.

1.4.1. USTB-процесс

В USTB-процессе, предложенном Чжу и др. в 2005 г., используется твердый раствор TiO·mTiC ($0 \leq m \leq 1$) [84], а в качестве анода – оксикарбонитрид титана (TiC_xO_yN_z, $0 < x \leq y \leq 1$, $0 < z < 1$, $x + y + z = 1$) [80]. Исходный TiO₂ смешивали с TiC или C в определенном соотношении [84] для получения TiO·mTiC, затем смесь прессовали в бруски и спекали при температуре выше 1000 °С в вакууме [85] с

образованием твердого раствора Ti_2CO . При получении $TiC_xO_yN_z$, последовательность операций была аналогичной, за исключением того, что в процессе использовали $TiO_{0,25}C_{0,25}N_{0,5}$ [86] и восстановление проводили в среде N_2 .

Для проведения USTB-процесса исходные порошки TiO_2 и TiC смешивали с образованием гомогенной смеси, которую прессовали в таблетки диаметром 20 мм и высотой 10 мм. Таблетки спекали при различных температурах. Структуру спеченных таблеток исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Результаты анализа таблеток, спеченных при 1000 °С, показаны на рис. 1.13, пиков TiO_2 практически нет. Установлено, что процесс восстановления TiO_2 с помощью TiC протекает при температурах выше 1000 °С и описывается реакцией:

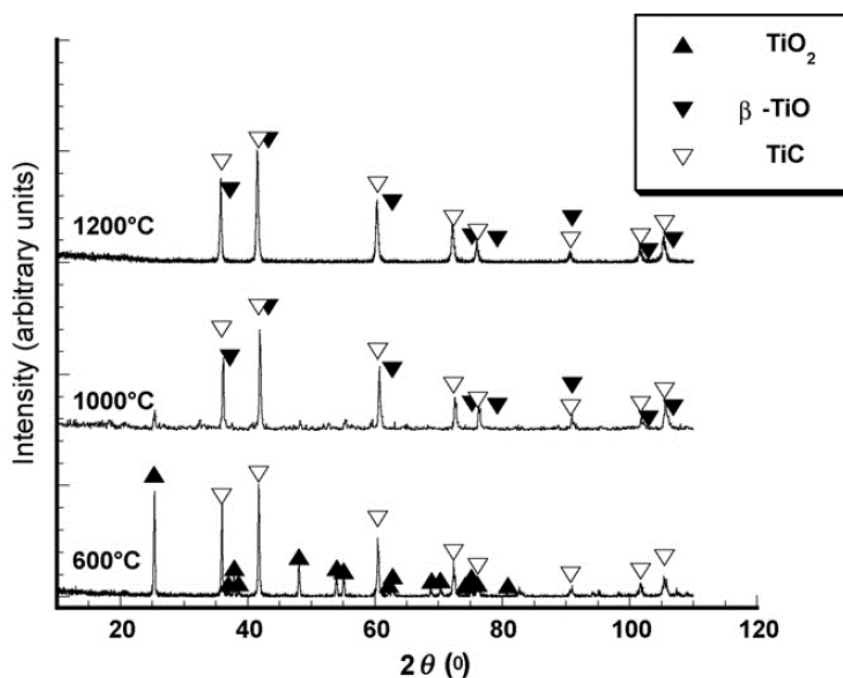
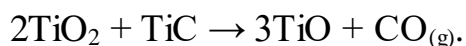


Рисунок 1.13 – Рентгенограммы продуктов, полученных в процессе взаимодействия TiC с TiO_2 , при различных температурах

Константу равновесия этой реакции $K_1 = P_{CO}$ можно рассчитать, используя значения энергии Гиббса соединений, участвующих в процессе. Значения K_1 при 600, 1000 и 1200 °С составляют $1,4 \cdot 10^{-11}$, $2,9 \cdot 10^{-5}$ и $2,7 \cdot 10^{-3}$ соответственно. Видно, что восстановление TiO_2 карбидом титана с образованием TiO по приведенному уравнению при 1000 °С и даже при 1200 °С в вакууме (при давлении 10^{-3} атм)

невозможно. Однако при проведении исследований показано, что при температурах выше 1000 °С процесс восстановления протекает. Это может быть связано с образованием структуры или твердого раствора TiO с TiC (TiC-TiO), поэтому устойчивость TiO снижается, что способствует протеканию реакции. В результате продуктом восстановления является не чистый TiO, а твердый раствор TiC-TiO. При молярном соотношении TiO₂ к TiC, равном 1:2, продуктом реакции является Ti₂CO. Для того, чтобы подтвердить образование этого соединения измеряли электропроводность гранул. Полученные результаты показывают, что электропроводность спеченных гранул резко увеличивается (> 10 000 раз), что может быть связано с изменением кристаллической структуры диоксида титана с образованием твердого раствора Ti₂CO.

Таблетки из Ti₂CO использовали в качестве анода, углеродистую сталь в качестве катода, а Ag/AgCl-электрод в качестве электрода сравнения. Процесс электролиза проводили в солевом расплаве NaCl-KCl при 800 °С. Измерение состава отходящих газов проводили методом газовой спектрометрии. Зависимость силы тока от времени представлена на рис. 1.14.

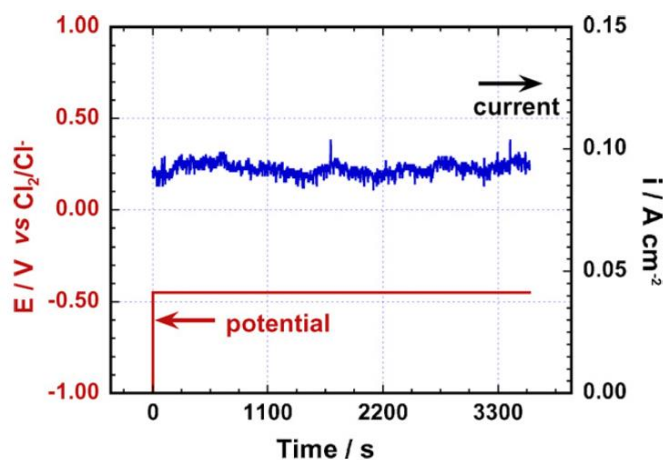


Рисунок 1.14 – Зависимость изменения силы тока от времени, полученная с использованием потенциала $-0,45$ В Cl_2/Cl^- -электрода

Для получения титана высокой степени чистоты расходующийся анод изготавливали из TiC. Однако выделяющийся из TiC-анода углерод мешает проведению непрерывного процесса электролиза. Наоборот, при использовании анода из твердого раствора TiC-TiO углеродный компонент можно выделить в виде $\text{CO}_{\text{газ}}$ вместе с кислородом. Считается, что Ti, являющийся одним из компонентов материала анода, растворяется в

солевом расплаве с образованием катионов титана. Чтобы подтвердить это, на отработанном расплаве выполнены соответствующие исследования. В качестве рабочего электрода использовали вольфрамовый микродисковый электрод диаметром 0,1 мм, а в качестве второго электрода – графитовый стержень диаметром 6 мм, а также Ag/AgCl-электрод сравнения.

На рис. 1.15 показан результат, полученный при использовании вольтамперометрического метода. Один пик появляется при потенциале $-1,6$ В относительно Cl^-/Cl_2 -электрода сравнения. Этот пик отражает процесс восстановления растворенных в расплаве катионов титана в ходе электролиза. Согласно теории Osteryoung и др. [47] для расчета числа обменивающихся электронов при электрохимическом восстановлении необходимо использовать распределение Гаусса по ширине пика. Ширину пика определяли сравнением полученной кривой с распределением Гаусса, при этом показано, что число электронов равно 2,07. Это значит, что катионы титана, образующиеся при электролизе с растворимым анодом, находятся в двухвалентном состоянии – Ti^{2+} . В структуре $\text{Ti}_{\text{пор}}$ обнаружены частицы с размером зерна 40 мкм. На рентгенограмме осажденного на катоде порошка показано, что Ti имеет структуру кристалла титана высокой степени чистоты. В катодном продукте показано, что содержание кислорода, его содержание менее 300 ppm.

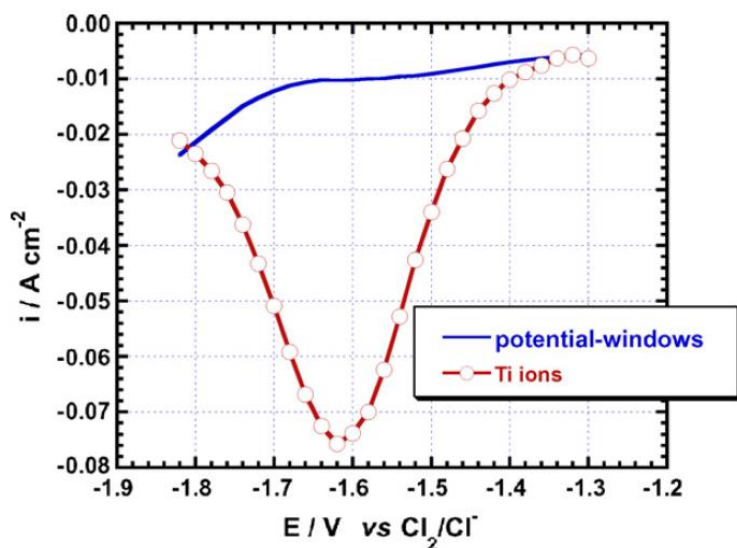


Рисунок 1.15 – Вольтамперограммы фоновых величин (синяя линия) и катионов титана, растворенных в Ti_2CO (красная линия) в расплаве NaCl-KCl

При проведении исследований показано, что при взаимодействии TiO_2 с TiC при температурах выше $1000\text{ }^\circ C$ в вакууме образуется твердый раствор Ti_2CO . Это соединение обладает высокой электропроводностью. Изучена возможность проведения процесса электролиза титана с использованием твердого раствора Ti_2CO в качестве материала анода.

В ходе электролиза при постоянном потенциале определена концентрация выделяющегося на аноде монооксида углерода (CO). Образовавшийся катодный продукт исследован методами сканирующей электродной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что порошки титана могут быть получены электролизом твердого раствора Ti_2CO . Концентрация кислорода в полученных титановых порошках не превышает 300 ppm .

1.4.2. MER-процесс

MER-процесс, запатентованный Уитерсом и Лутфи [81] в 2008 г., характеризуется использованием в качестве анода композита промежуточный оксид титана/углерод, в котором промежуточными оксидами титана могут быть TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 и их смеси, приготовленные карботермическим восстановлением TiO_2 или Ti шлака. TiO является наиболее предпочтительным промежуточным оксидом. В большинстве случаев полученный промежуточный оксид смешивают с углеродом и связующим, прессуют и спекают при $1100-1300\text{ }^\circ C$ для получения прочного композитного анода с хорошим сцеплением частиц.

1.4.3. Chinuka-процесс

Chinuka-процесс, разработанный Фрэм и Цзяо в 2010 г. [82], направлен на поиск нового способа использования руд с низким содержанием TiO_2 , или содержащих слишком большое количество примесей (например, CaO). В Chinuka-процессе используется неочищенный TiO_2 , который взаимодействует с TiC [82] или углеродом [87] для получения расходуемого анода из Ti_2CO . Электролиз проводят в

расплаве солей при 570-910 °С. Согласно патенту [82] примеси, содержащиеся в материале анода, такие как Al, Ca, Cr, Fe и Si, могут анодно растворяться в солевом расплаве вместе с Ti; однако большинство из них останется в электролите из-за их низких концентраций. Поэтому необходимо очищать электролит, контролируя накопление примесей в нем, чтобы гарантировать чистоту выделяющегося Ti-порошка.

1.5. Электролиз с использованием электродов из материалов, не содержащих титан

SOM-процесс [88, 89], в котором Ti-содержащий материал не используется в качестве электродов, разработанный Uday Pal et al., предназначен для решения двух основных задач, стоящих перед процессами электролиза – рецикла ионов в многовалентных металлах и трудностей, связанных с выбором анода из инертного материала [90]. При этом на аноде не образуется CO₂ или CO.

SOM – это процесс с твердой оксидной мембраной. Метод SOM уже использовали в процессе электролиза MgO. Конструкция SOM-установки для восстановления TiO₂, показанная на рис. 2е, состоит из стального тигля, в котором находится флюс из MgF₂-CaF₂-TiO₂, инертного металлического стержня, используемого в качестве катода, и мембраны из стабилизированного иттрием циркония (YSZ). Мембрана выполнена в виде закрытой с одного конца трубки, внутри которой находится либо жидкий металл, выполняющий функцию анода, либо жидкий флюс MgF₂-CaF₂, соединяющий YSZ-мембрану с анодом. Температура процесса изменяется от 1150 до 1300 °С. В ходе процесса растворенные в расплаве катионы Ti⁴⁺ восстанавливаются на катоде, а анионы O²⁻ проходят через YSZ-мембрану и разряжаются на аноде. В усовершенствованном SOM-процессе TiO₂ предварительно восстанавливается газообразным Mg, полученным в SOM-процессе, до TiO или до металлического Ti. В результате после их растворения в SOM-процессе будут образовываться только катионы Ti²⁺, а вероятность образования катионов титана с большей валентностью будет исключена, поэтому промежуточные оксиды титана на катоде выделяться не будут.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования были ильменитовые и рутиловые концентраты. В работе проводили исследования процессов фторирования этих концентратов элементарным фтором на установке оригинальной конструкции, электролитического восстановления титана из его тетрафторида в расплаве фторидных солей щелочных металлов с использованием выпрямителя переменного тока (импульсного блока питания) SPD-73606 и отмывки титанового порошка от солей катодного осадка.

Анализ полученного титанового порошка осуществляли с использованием масс-спектрометрического метода с помощью магнитного секторного масс-спектрометра высокого разрешения JMS-700 компании JEOL Ltd. (Япония) и времяпролетного масс-спектрометра MC-400 компании ИГА (Россия, Санкт-Петербург).

2.1. Характеристика объекта исследования

Химический состав ильменитовых и рутиловых концентратов, использованных в диссертационной работе, приведен в таблицах 2.1 и 2.2 [91-96].

Таблица 2.1. – Химический состав ильменитового концентрата, полученного из руды месторождения Ха Тинь (Вьетнам)

Компонент	Содержание, % мас.
TiO ₂	51,74
FeO	23,31
Fe ₂ O ₃	16,73
MnO	3,35
SiO ₂	2,48
CaO	0,06
MgO	0,23
Al ₂ O ₃	1,02

V ₂ O ₅	0,14
P ₂ O ₅	0,12
Cr ₂ O ₃	0,05
U	0,0002
Th	0,005

Таблица 2.2. – Состав рутилового концентрата Тарского месторождения титановых концентратов (Россия, Омская область)

Вещество	Содержание, % мас.
TiO ₂	93,2
SiO ₂	1,8
FeO	1,5
Fe ₂ O ₃	1,2
Al ₂ O ₃	1,0
MnO	0,6
CaO	0,4
MgO	0,2
V ₂ O ₅	0,1

2.2. Характеристика применяемого оборудования

2.2.1. Импульсный блок питания SPD-73606

При проведении исследований по электролитическому выделению титанового порошка из его тетрафторида в качестве источника питания был использован выпрямитель переменного тока (импульсный блок питания) SPD-73606. Основные технические характеристики источника питания приведены в таблице 2.3.

Источник питания SPD-73606 имеет 3 регулируемых выхода. Каналы 1 и 2 имеют двойной диапазон регулировки тока и напряжения: 30 В / 6 А или 60 В / 3 А,

канал 3: 0,1 В-5 В / 3 А. Сочетание параллельного и последовательного режимов включения каналов позволяет получить следующие комбинации регулировок тока и напряжения: 30 В / 12 А, 60 В / 6 А или 120 В / 3 А.

Таблица 2.3 – Технические характеристики выпрямителя переменного тока (импульсного блока питания) SPD-73606

Показатель	Величина
Максимальная мощность	375 Вт
Количество регулируемых каналов	3
Выходное напряжение	до 60 В
Выходной ток	до 6 А
Двойной диапазон установки для каналов 1 и 2	30 В/6 А и 60 В/3 А
Последовательное включение каналов	до 120 В
Параллельное включение каналов	до 12 А

По пределам регулирования источник SPD-73606 заменяет два линейных источника питания серии GPC (3060D и 6030D), он в 3 раза меньше их по массе. Уровень пульсаций напряжения импульсного источника составляет 5 мВскз / 50 мВпик.

Модель SPD-73606 (рис. 2.1) имеет широкие функциональные возможности и улучшенные повышенные показатели безопасности.



Рисунок 2.1 – Выпрямитель переменного тока (импульсный блок питания) SPD-73606

В источнике предусмотрены: защита от перенапряжения, температурная защита, звуковая сигнализация аномалий, имеется кнопка отключения выхода для установки параметров при снятой нагрузке, интерфейс д/у. Для обеспечения стабильности работы предусмотрено логическое управление вентилятором охлаждения при изменении выходной мощности. Источник питания SPD-73606 имеет КПД ~ 70 % и широкий диапазон входных напряжений для питания источника.

2.2.2. Спектрофотометр КФК-3

Количественное определение концентрации титана в пробах проводили спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра КФК-3, внешний вид которого показан на рис. 2.2.



Рисунок 2.2 – Спектрофотометр КФК-3

Метод основан на образовании комплексного соединения титана с пероксидом водорода, окрашенного в желтый цвет, измерении интенсивности его окраски в сернокислой среде в области светопропускания 400–450 нм при использовании синего светофильтра в кювете толщиной поглощающего слоя 20 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы в соответствующих количествах.

Спектрофотометр КФК-3 предназначен для исследования различных как жидких, так и твердых материалов, пропускающих свет в видимом спектральном диапазоне, и (или) ближнем инфракрасном (ИК) и ультрафиолетовом (УФ)

диапазонах. С использованием КФК-3 измеряли оптическую плотность исследуемых жидкостей и твердых образцов, а также определяли концентрации растворенных веществ в растворах и скорость изменения оптической плотности вещества. Для измерения вышеуказанных величин в спектрофотометре КФК-3 использовали метод сравнения, в котором использовали 2 кюветы с одинаковой рабочей длиной, в одну из которых наливали контрольный раствор, а в другую – исследуемый, и через обе кюветы пропускали свет. По разности интенсивности пропущенного света и определяли искомые величины. Технические характеристики спектрофотометра КФК-3 представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Технические характеристики спектрофотометра КФК-3

Параметр	Значение
Спектральный диапазон, нм	315-990
Спектральный интервал разрешения, нм	5
коэффициент пропускания	0,1-100
Погрешность установки длины волны, нм	не более 3
Среднеквадратическое отклонение абсолютной погрешности	0,15
Диспергирующий элемент – дифракционная решетка вогнутая, радиус, мм	250
число штрихов на 1 мм	1200
Источник питания – сеть переменного тока	220 В, 50/60 Гц
Источник излучения – лампа галогеновая	КГМ 12-10-2
Приемник излучения – фотодиод	ФД 288Б
Рабочая длина кювет, мм	1-100
Габаритные размеры фотометра, мм	500·360·165

2.2.3. Масс-спектрометр ELAN DRC-II

ELAN DRC-II предназначен для исследования элементного состава материалов. Внешний вид ELAN DRC-II приведен на рис. 2.3.



Рисунок 2.3 – Масс-спектрометр ELAN DRC-II (производитель Perkin-Elmer)

Технические характеристики ELAN DRC-II:

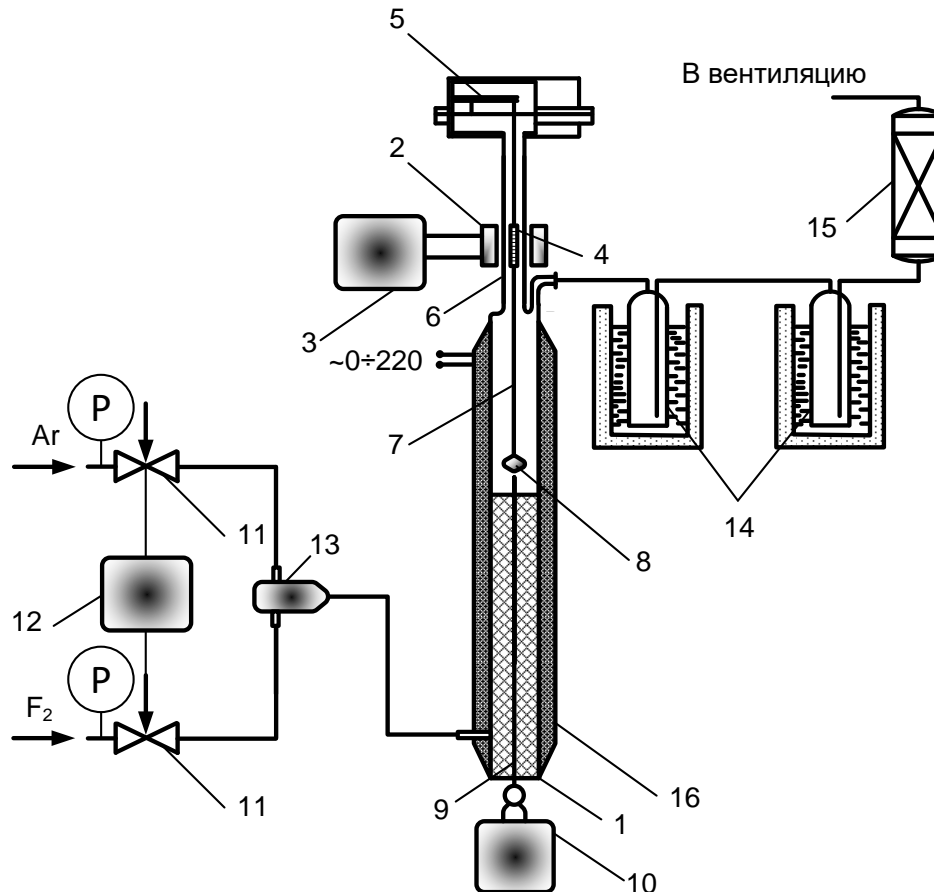
- исследование элементного и изотопного составов материалов, в т.ч. наноматериалов,
- определение количественного состава по всем элементам, кроме H, C, N, O, F, Cl) за один аналитический прогон с пределами обнаружения на уровне 0,1-5 ppt ($0,1-5 \cdot 10^{-6}$ мг/л);
- кратковременная стабильность системы (RSD) при количественном анализе образцов с содержанием 1 мкг/л 4-6 элементов в течение 1 часа не более 2 %;
- долговременная стабильность системы (RSD при количественном анализе образцов с содержанием 1 мкг/л 4-6 элементов в течении 4 часов не более 3 %.

2.3. Установки для проведения процессов

Для изучения кинетических особенностей процесса фторирования использованы рутиловые и ильменитовые концентраты, состав которых приведен в таблицах 2.1 и 2.2.

2.3.1. Установка фторирования рутиловых концентратов

Для изучения особенностей фторирования основного компонента рутилового концентрата – TiO_2 были выполнены кинетические исследования на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 2.4.



1 – реактор фторирования; 2 – индукционная катушка; 3 – регистрирующий прибор;
 4 – электромагнитная катушка; 5 – электромагнитные весы; 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 давления

Рисунок 2.4 – Схема экспериментальной установки фторирования основного компонента рутилового концентрата – TiO_2

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 предназначен датчик 9 и система 10. Расходы газообразных 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).

Для уменьшения влияния тепла реакции на изотермичность условий опытов в схеме установки было предусмотрено разбавление фтора аргоном. Использование массивного реактора и примененного метода подвода газовой смеси позволили свести до минимума температурный градиент: навеска-газовая смесь.

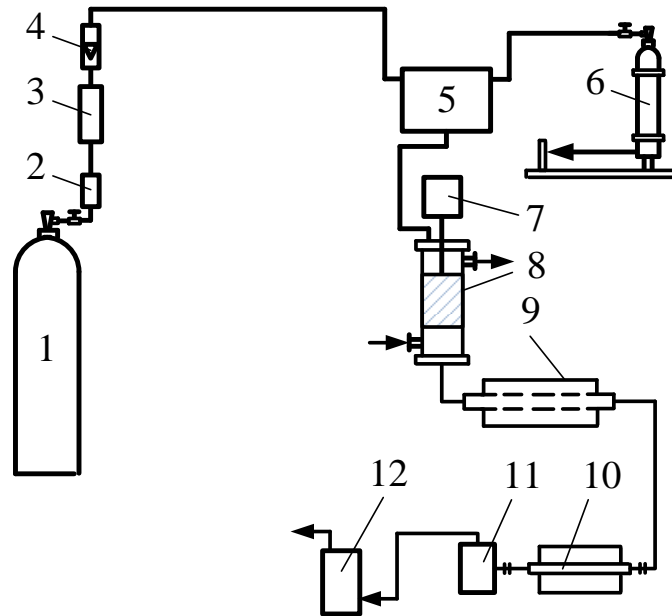
2.3.2. Установка фторирования ильменитовых концентратов

Кинетические особенности фторирования ильменитовых концентратов элементарным фтором были изучены на установке, схема которой показана на рис. 2.5. Основные элементы установки – источники аргона и фтора, устройства для измерения их расхода, смесительная и реакционная камеры, которые соединяются между собой трубопроводами [97-99].

Расход аргона измеряли стеклянным ротаметром или применяли диафрагму или капилляр в комплекте с дифференциальным манометром. Очистку аргона проводили пропусканием его через металлокерамический фильтр с последующим вымораживанием паров воды.

В качестве источника элементарного фтора использовали баллон из монель металла. Для обеспечения необходимого расхода фтора применяли заранее откалиброванные диафрагмы из монель металла, перепад давления между которыми

измеряли мановакууметрами, перед которыми устанавливали специальную мембрану из монель металла.



1 – баллон с Ar; 2 – металлокерамический фильтр; 3 – тканевый фильтр; 4 – ротаметр; 5 – стационарный смеситель элементного 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 – вакуумный насос; 13 – орошаемый скруббер для удаления избытка фтора

Рисунок 2.5 – Схема установки фторирования ильменитового концентрата

При использовании капиллярных устройств невозможно обнаружить их случайные закупорки при проведении процесса. Поэтому аргон пропускали через газовый счетчик, фиксирующий общий объем пропущенного газа, а баллон с фтором размещают на весах, показывающих убыль его массы в ходе процесса.

Для смешивания компонентов газовой смеси как правило, достаточно наличия стационарного смесителя, представляющего собой сосуд удлиненной формы, с одного конца которого вводили исходные компоненты, а с другого отводили образующуюся смесь. Обычно стационарный смеситель является элементом реакционной камеры. Для улучшения смешивания дополнительно применяли

механический смеситель, состоящий из цилиндрического корпуса, внутри которого находилась пористая насадка из никеля.

Чтобы образующийся газообразный тетрафторид титана и фториды летучих примесей не конденсировались трубопроводы подогревали до температуры выше температуры сублимации или кипения этих фторидов. Измерение температуры фторирования до 700 °С проводили хромель-алюмелевыми термопарами, установленными в специальные карманы из монель металла. При более высоких температурах использовали оптический пирометр.

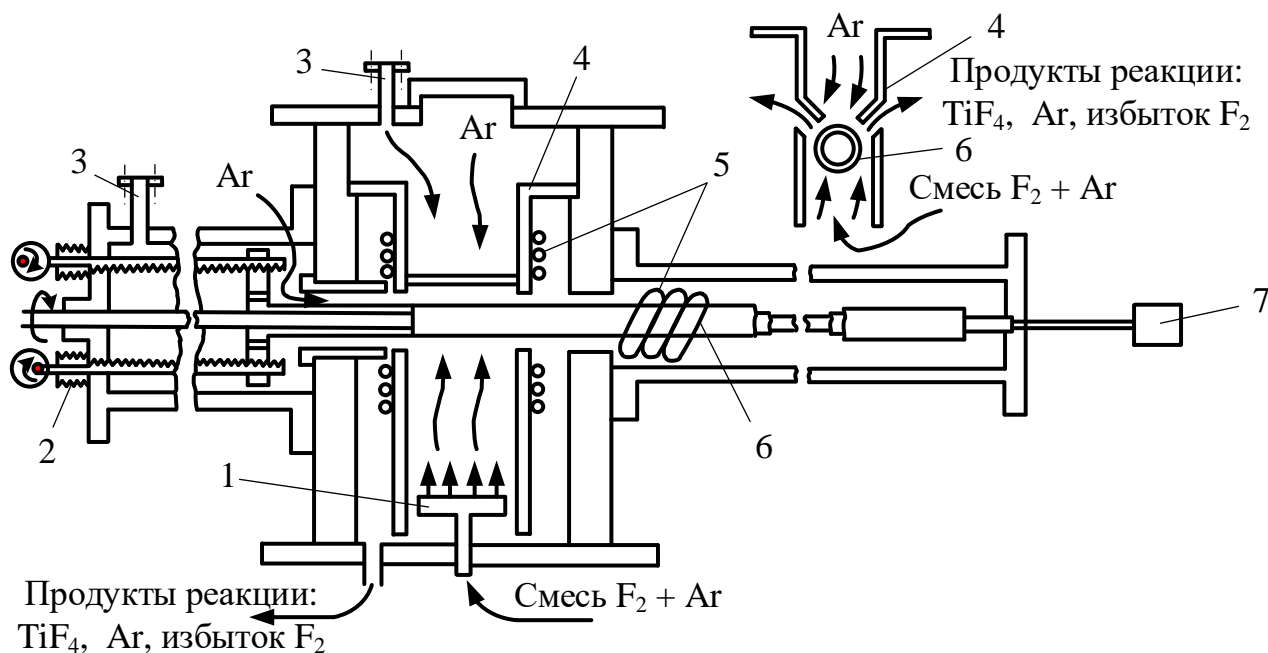
Для выделения из отходящего пылегазового потока захваченного порошка ильменитовых концентратов применяли специальную камеру, в которой захваченный порошок количественно выделялся из газового потока. Такой способ эффективен при выделении мелкого порошка при высоких температурах (до 800 °С).

Нейтрализацию избытка элементного фтора из отходящих газов проводят в орошаемом скруббере с раствором гидроксида натрия или гашеной известью по реакциям:



Образующиеся продукты являются природными соединениями и не представляют опасности для окружающей среды.

Схема реактора фторирования ильменитовых концентратов элементарным фтором представлена на рис. 2.6. В нижнюю часть реактора фторирования, обогреваемого индукторами 5, которые расположены на керамической вставке 4, через форсунки 1 подводят предварительно подготовленную смесь фтора с аргоном. На подложке 6 находится образец ильменитового концентрата. Изменение массы подложки фиксируют регистратором изменения массы 7. Для разбавления и регулировки состава смеси фтора с аргоном предназначены патрубки 3. Образующиеся в процессе фторирования TiF_4 , фториды газообразных примесей, а также Ar и избыток F_2 отводят из средней части реактора фторирования.



1 – форсунка; 2 – механизм перемещения; 3 – патрубки подачи фтора и аргона; 4 – керамическая вставка; 5 – индукторы (для нагрева подложки); 6 – подложка; 7 – регистратор изменения массы подложки

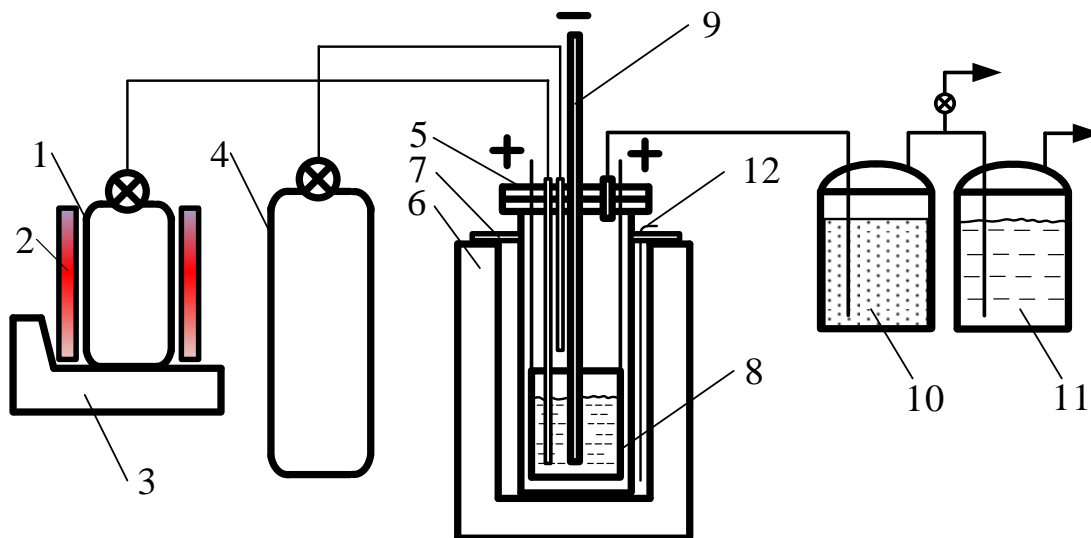
Рисунок 2.6 – Схема реактора фторирования

Твердые и газообразные фториды компонентов ильменитового концентрата, образующиеся в результате фторирования, являются коррозионно-активными веществами. Они могут взаимодействовать с конструкционными материалами, вызывая загрязнение как фторируемого ильменитового концентрата, так и отходящей газовой фазы. Их действие на металлы интенсифицируется при наличии паров воды, поэтому выбор материала реактора фторирования является важнейшей задачей при проведении процесса.

Для удаления паров воды и других посторонних примесей аппаратуру перед процессом сушили и обычно продували инертным газом – аргоном. В ответственных случаях аппаратуру перед процессом вакуумировали и затем заполняли соответствующей газовой смесью. Для улавливания твердых микрочастиц из газовой смеси, образующейся в реакционной камере, использовали никелевые пористые фильтры.

2.3.3. Установка для проведения электролиза

Схема лабораторной электролитической установки приведена на рис. 2.7.



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 2.7 – Схема установки электролитического получения титанового порошка

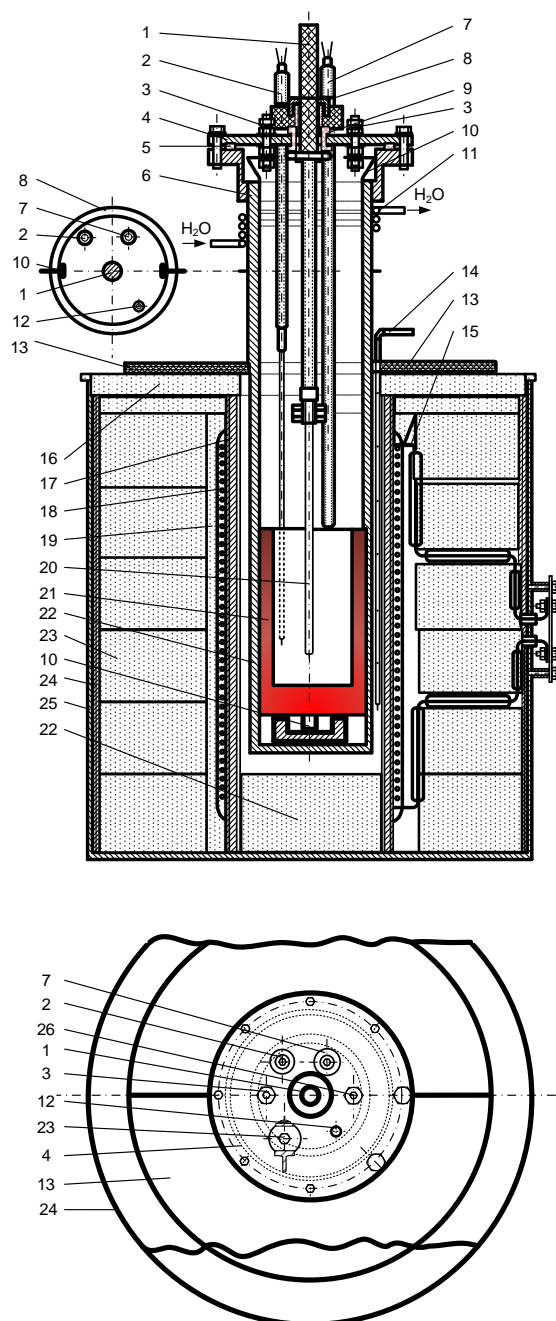
Тетрафторид титана, находящийся в емкости 1, электрическим обогревателем 2 нагревали до $300\text{ }^\circ\text{C}$. При этой температуре TiF_4 находится в газообразном состоянии. Для подачи TiF_4 в электролизер открывали регулировочный вентиль, установленный на корпусе емкости. Измеряя массу емкости 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 патрубков в крышке реторты. Температуру процесса регулировали термопарой 12. Выделяющиеся в ходе электролиза фторсодержащие

газы отводили из электролизера в абсорберы 10 и 11, предназначенные для улавливания фторсодержащих веществ.

На рис. 2.8 показана конструкция электролизера для получения Ti-порошка в расплаве фторидных солей. В тигель (анод) 21 помещали предварительно приготовленный расплав фторидных солей LiF-NaF-KF (FLiNaK) с растворенным в нем TiF_4 . Печь снабжена высокотемпературными нагревателями – тэнами 15 и термопарами 2 и 7 для автоматического регулирования температуры. Чтобы термопары не взаимодействовали с фторидным расплавом и с выделяющимися из него фторсодержащими газами их устанавливали в никелевые чехлы. Корпус тигля 21 является анодом, расположенным в герметичной реторте 22 из нержавеющей стали.

Для обеспечения герметичности к реторте болтами прикрепляли крышку 4, уплотняемую термостойким фторопластом-40 (Ф-40). Прокладку между крышкой и ретортой охлаждали с помощью трубки-спирали 11 с охлаждающей водой. Для равномерности нагревания реторты нагреватели 15 помещали в трубку 17 из электрокорунда (Al_2O_3).

К аноду подсоединяли электрически изолированный анодный контакт 3. Чтобы обеспечить устойчивость под тиглем-анодом устанавливали подставку 10 из нержавеющей стали. Катод 20, находящийся в центральной части электролизера, можно периодически заменять. Положение катода 20 относительно анода 21 регулировали с помощью имеющего герметичное уплотнение держателя 1 и расположенной на нем регулировочной гайки 8. Аргон подавали через верхнюю часть установки по трубке 12 из монель-металла (сплава на основе никеля), проходящей в нижнюю часть тигля. Снаружи электролизер имеет теплоизоляцию из огнеупорных кирпичей 20. В верхней части теплоизоляции находится асбестовая крышка 13, уплотненная алундовым цементом 16 (на основе Al_2O_3). Теплоизоляционные блоки 22 скреплены между собой огнеупорным цементом 18. Для улучшения теплоизоляции пространство между огнеупорными кирпичами 22 и электрокорундовой трубкой 17 заполнено кварцевым (перлитовым) песком 19. С наружной части печи огнеупорные кирпичи укрыты асбестом 23, на котором находится кожух нагревателя 24.



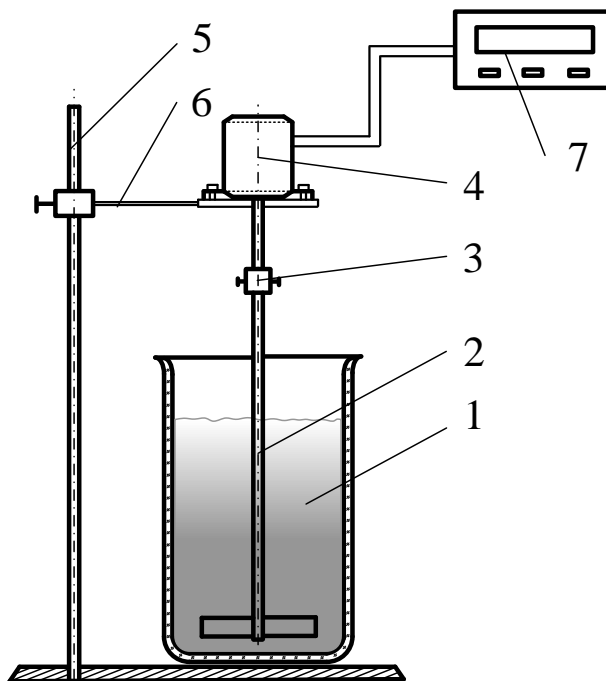
1 – держатель катода; 2 – платино-родиевая термопара; 3 – анодный контакт; 4 – крышка реторты; 5 – уплотнение; 6 – цилиндр из нержавеющей стали; 7 – хромель-алюмелевая термопара; 8 – регулировочная гайка катода; 9 – асбестовая изоляция; 10 – подставка для анода; 11 – охлаждающая трубка-спираль; 12 – вход аргона; 13 – асбестовая крышка; 14 – термопара для регулировки температуры печи; 15 – тэны-нагреватели; 16 – алундовый (Al_2O_3) цемент (уплотнитель); 17 – трубка из электрокорунда (Al_2O_3); 18 – огнеупорный цемент; 19 – засыпка из кварцевого (перлитового) песка; 20 – катод; 21 – тигель (анод); 22 – герметичная реторта; 23 – огнеупорный кирпич; 24 – асбест; 25 – кожух нагревателя; 26 – клапан управления выпуском аргона и газовой фазы

Рисунок 2.8 – Электролизер для получения титана

2.3.4. Установки отмывки титанового порошка от солей электролита

2.3.4.1. Установка «кислотной» отмывки титансодержащего катодного осадка

Схема и общий вид лабораторной установки «кислотной» отмывки титансодержащего катодного осадка показаны на рис. 2.9 и рис 2.10.



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 2.9 – Схема лабораторной установки «кислотной» отмывки титанового порошка

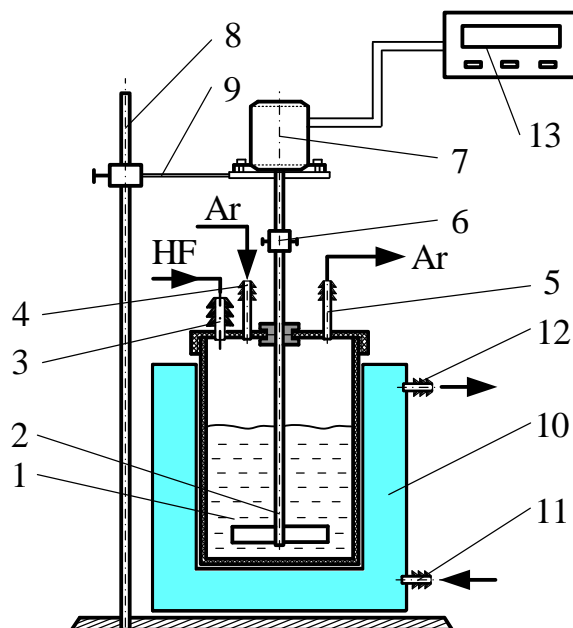
В кварцевый стакан 1 объемом 500 мл с растворами для отмывки добавляли предварительно измельченный катодный осадок. Масса катодного осадка – 80-100 г. Образующуюся пульпу перемешивали лопастной мешалкой 2. Чтобы не происходило загрязнения катодного осадка мешалку изготавливали из фторопласта-4 (политетрафторэтилена). 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.



Рисунок 2.10 – Общий вид установки «кислотной» отмытки титансодержащего катодного осадка

2.3.4.2. Установка отмытки катодного осадка безводным HF

На рис. 2.11 приведена схема установки отмытки катодного осадка безводным HF.



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 сдувка; 6 – соединительная муфта; 7 – электродвигатель; 8 – штатив; 9 – держатель штатива; 10, 11 – штуцеры подачи и отвода охлаждающей жидкости; 12 – источник питания

Рисунок 2.11 – Схема лабораторной установки отмытки 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.

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФТОРИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

3.1. Термодинамика процесса фторирования

В настоящей работе при рассмотрении процесса фторирования проведен термодинамический анализ химических реакций взаимодействия фторирующих реагентов с рутиловым (таблица 2.1) и ильменитовым (таблица 2.2) концентратами. В качестве фторирующих реагентов рассмотрены безводный фтороводород и элементный фтор.

Термодинамические расчеты выполнены Методом Темкина-Шварцмана. Этот метод позволяет получить наиболее точные значения ΔG°_T и $\lg K_p$ при высоких температурах.

Использованные в термодинамических расчетах значения энтальпии ΔH°_{298} , энтропии S°_{298} и теплоемкости c_p приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Значения энтальпии ΔH°_{298} , энтропии S°_{298} и теплоемкости c_p

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$c_p = a + bT + c/T^{-2}$			Литература
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
TiO ₂ рутил	-945,10	50,40	62,86	11,36	-9,96	[100]
FeTiO ₃ ильменит	-1236,40	105,90	116,69	18,25	-20,05	[100]
TiF ₄	-1549,1	159,1	96,71	40,19	-	[101]
FeF ₃	-983,898	104,7	75,36	46,05	-	[101]
FeF ₂	-535,91	87,043	59,45	30,98	-	[101]
HF	-268,79	173,861	26,921	3,433	1,088	[101]
F ₂	0	203,39	34,71	1,84	-3,35	[101]
H ₂ O	-241,98	188,85	26,92	3,43	1,09	[102]
O ₂	0	205,174	29,98	4,2	-1,7	[102]

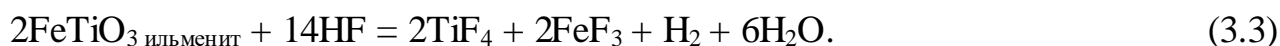
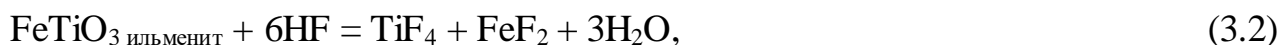
При вскрытии концентратов ряда редких металлов в качестве фторирующего реагента могут использоваться фториды аммония (гидрофторид аммония – NH₄HF₂ или его эвтектическая смесь с NH₄F). По отношению к редким металлам и их оксидам гидрофторид аммония (NH₄HF₂) более реакционноспособен при относительно

низких температурах (60-110 °С), чем безводный фтороводород. Это связано с тем, что продуктами взаимодействия здесь являются фторометаллаты аммония. Их устойчивостью и определяется реакционная способность гидродифторида аммония.

Однако, из-за ряда технических трудностей, высокого коррозионного воздействия на аппаратуру, в настоящее время фториды аммония не находят широкого промышленного применения в пирометаллургических процессах производства редких металлов.

3.1.1 Фторирование рутиловых и ильменитовых концентратов безводным фтороводородом

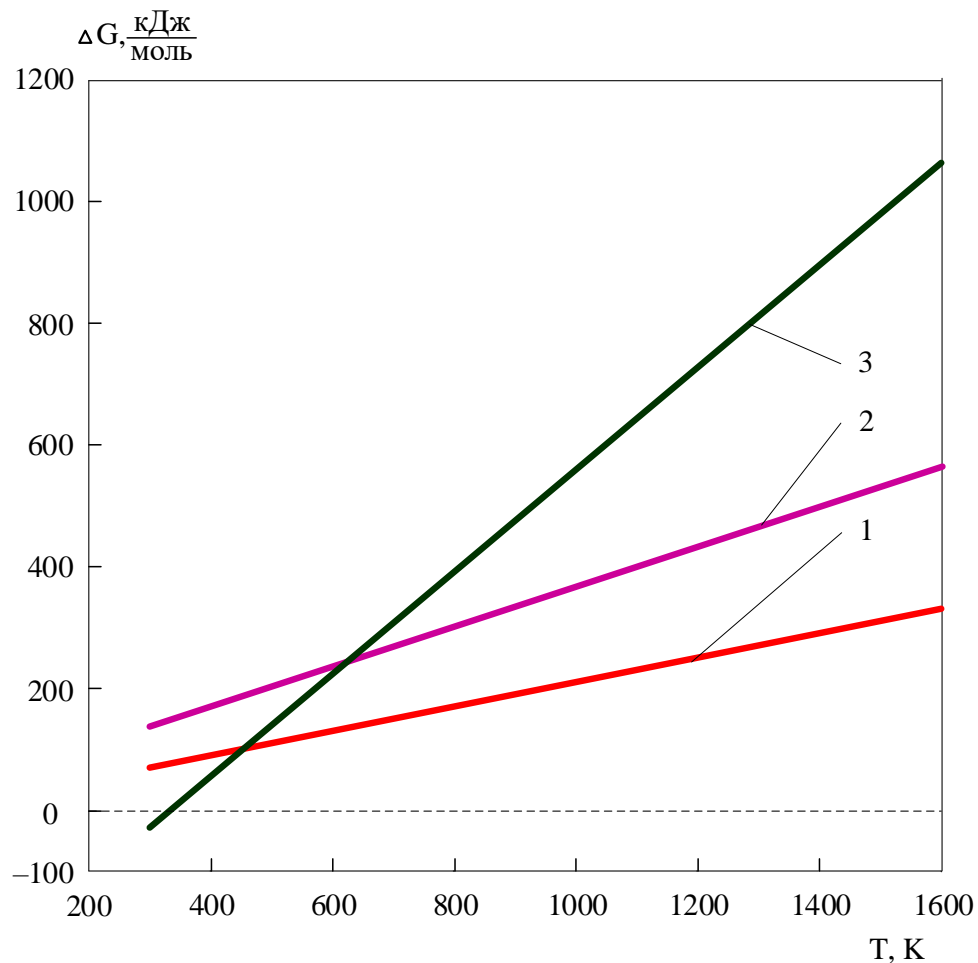
В процессе гидрофторирования рутиловых и ильменитовых концентратов рассмотрим возможности протекания следующих реакций:



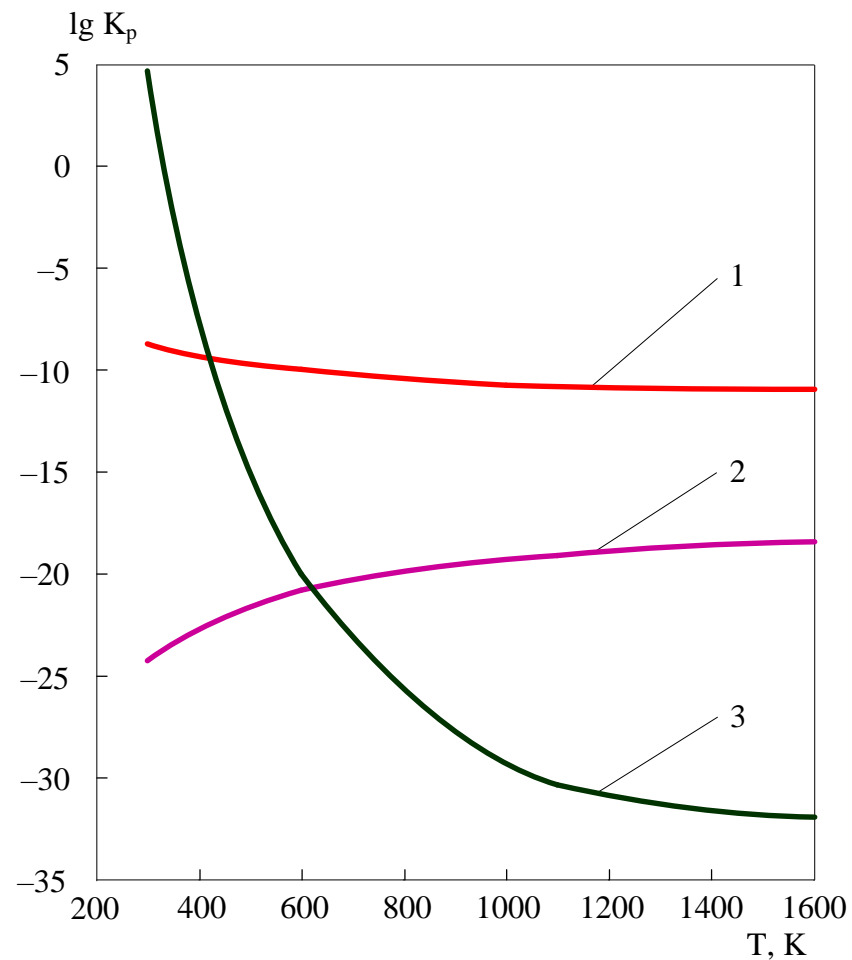
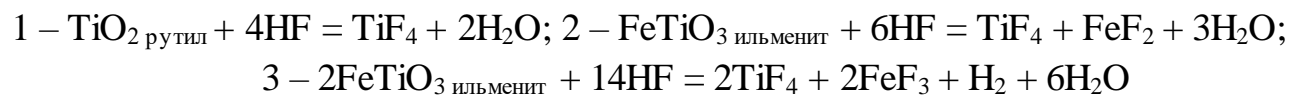
Зависимость изменения $\Delta G^\circ_{\text{T}}$ и $\lg K_{\text{p}}$ от температуры реакций (3.1–3.3) гидрофторирования рутиловых и ильменитовых концентратов приведена на рис. 3.1.

В результате проведения термодинамических расчетов процессов фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов безводным фтороводородом при температурах 298-1600 К показано, что значения $\Delta G^\circ_{\text{T}}$ больше нуля, а значения и $\lg K_{\text{p}}$ соответственно меньше нуля. С ростом температуры величина $\Delta G^\circ_{\text{T}}$ приобретает более положительные значения, а величина $\lg K_{\text{p}}$ становится более отрицательной.

Таким образом проведение процесса фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов безводным фтороводородом невозможно с термодинамической точки зрения.



а)

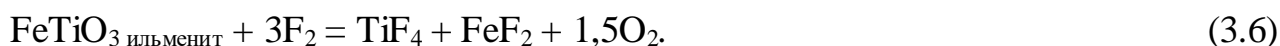


б)

Рисунок 3.1 – Зависимость ΔG°_T (а) и $\lg K_p$ (б) от температуры реакций фторирования рутила и ильменита фтороводородом

3.1.2 Фторирование рутиловых и ильменитовых концентратов элементарным фтором

Рассчитаем термодинамические параметры взаимодействия рутиловых и ильменитовых концентратов с элементарным фтором для следующих реакций:



Температурные зависимости изменения ΔG°_T и $\lg K_p$ реакций (3.4–3.6) фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов элементарным фтором приведены на рис. 3.2.

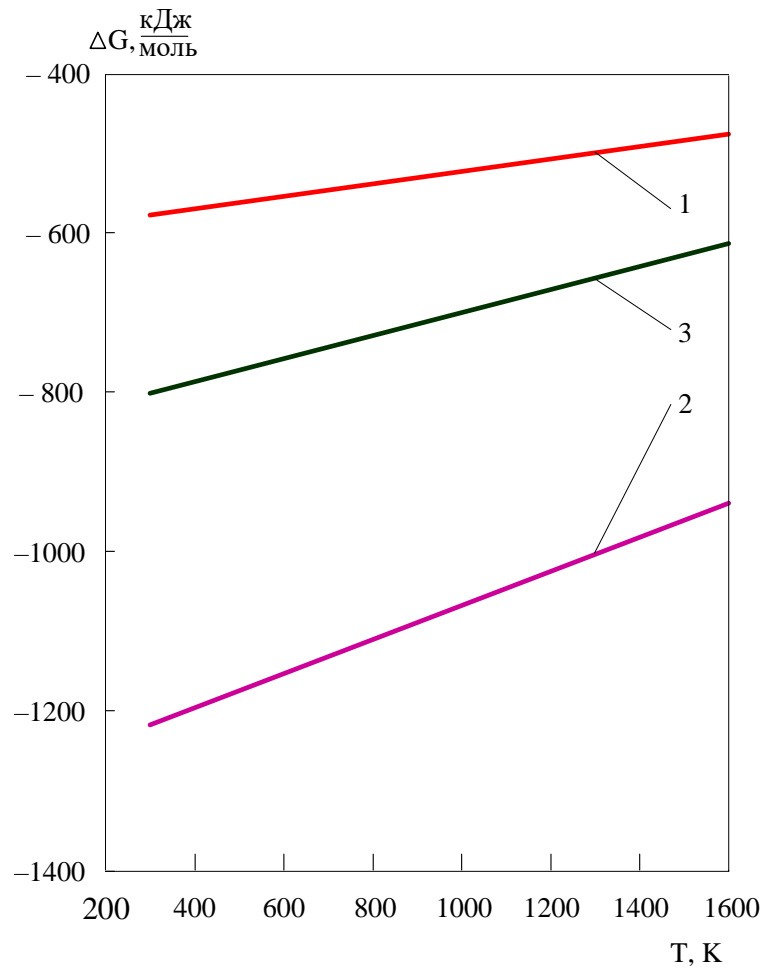
Выполненные термодинамические расчеты процессов фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов элементарным фтором в температурном диапазоне 298-1600 К показывают, что величина ΔG°_T имеет резко отрицательные значения, а величина $\lg K_p$ соответственно значительно больше нуля. С ростом температуры 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 целевых продуктов в виде фторидов.

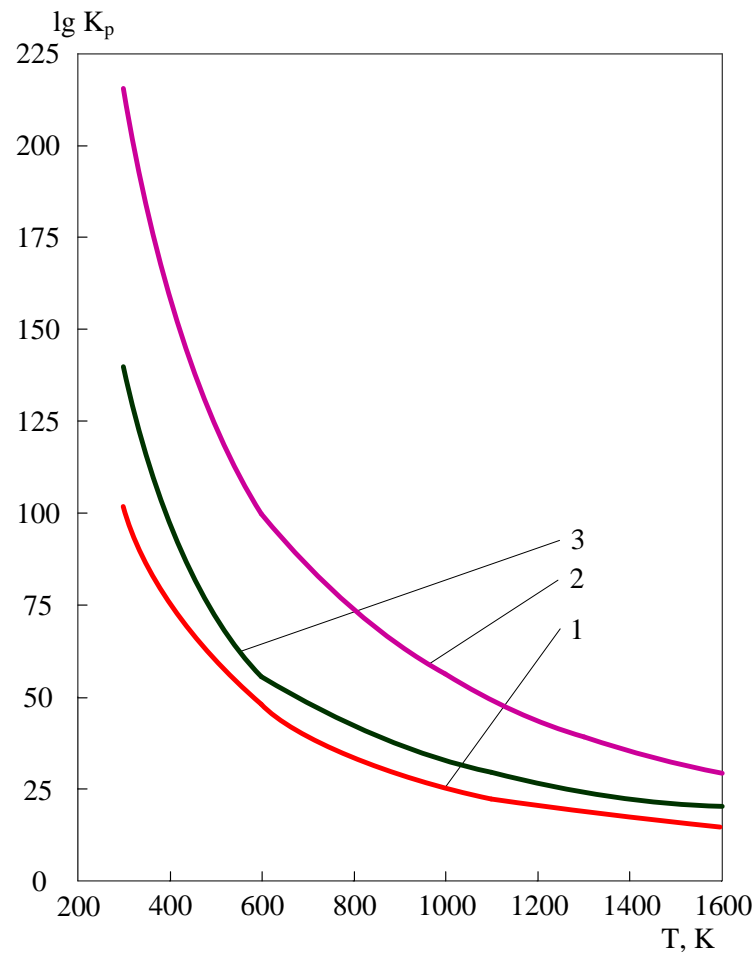
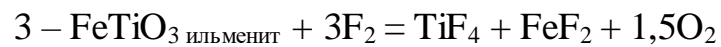
3.1.3 Выбор фторирующего реагента

Рутиловые и ильменитовые концентраты подвергаются обработке фторирующим реагентом с целью выделения титана в виде летучего фторида в газовую фазу.

При фторировании рутиловых и ильменитовых концентратов безводным HF при температуре выше 298 К, они не взаимодействуют с ним (рис. 3.1), поэтому безводный HF нельзя использовать в качестве фторирующего реагента при переработке этих концентратов.



а)



б)

Рисунок 3.2 – Зависимость ΔG°_T и $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования рутила и ильменита элементарным фтором

При обработке рутиловых и ильменитовых концентратов элементарным фтором процесс протекает во всем рассматриваемом температурном диапазоне (рис. 3.2). Поэтому при фторидной переработке таких концентратов в качестве фторирующего реагента необходимо использовать только элементарный фтор. На практике фторирование проводят анодным газом фторных электролизеров, содержащим до 5 % (об.) безводного фтороводорода. При этом содержащийся в анодном газе безводный фтороводород будет расходоваться на образование оксифторида титана ($TiOF_2$) и нелетучих фторидов примесных элементов.

3.2. Кинетические особенности процесса фторирования

3.2.1. Фторирование рутиловых концентратов

Кинетику процесса фторирования TiO_2 элементарным фтором изучали на порошках с гранулометрическим составом 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 TiO_2 массой 280 мг с толщиной слоя навески до 4 мм в температурном диапазоне 300-550 °С. 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.

Реакция фторирования, протекающая на поверхности соприкосновения твердой и газообразной фаз, складывается из следующих основных стадий: 1) транспорта реагирующего газа к поверхности твердого материала; 2) хемосорбции газа на поверхности твердого вещества; 3) химической реакции сорбированного газа с твердым веществом; 4) десорбции газообразного TiF_4 с поверхности твердого продукта; 5) транспорта десорбированного TiF_4 .

Скорость взаимодействия TiO_2 со фтором определяется наиболее медленным из этих процессов. Процессы 1 и 5 – диффузионного характера; для очень тонкого слоя материала роль их сравнительно невелика, поэтому скорость фторирования

определяется процессами 2, 3 и 4. Скорость этих процессов обуславливается температурой; скорость процесса 2 зависит как от величины поверхности твердого вещества, так и от парциального давления фтора в системе. Таким образом, скорость взаимодействия TiO_2 с фтором определяется температурой, парциальным давлением фтора и физико-химическими характеристиками исходного продукта.

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 диоксида титана, которая практически останавливает процесс. С заметной скоростью реакция протекает лишь при 630 К, а при 830 К скорость реакции постепенно возрастает, и улетучивание титана в виде TiF_4 заканчивается в течение 12-14 мин.

Кинетические кривые фторирования диоксида титана фтором имеют S-образную форму, характерную для гетерогенных процессов «газ-твердое» [97]. На кинетических кривых можно выделить три участка: 1 – индукционный период, характеризующийся низкой скоростью и связанный с превращением исходного диоксида титана в промежуточные оксифториды. В течение индукционного периода происходит формирование поверхности раздела фаз, состоящей из промежуточного соединения (оксифторидатитана). Атомы фтора диффундируют внутрь исходного твердого реагента, образуя зародыши промежуточных соединений. На стадии 2 – по мере возникновения новых зародышей скорость возрастает, достигая максимального значения, и дальнейший ход кинетических кривых определяется продвижением поверхности раздела фаз. На стадии 3 – сокращение площади поверхности, за счет расхода твердого реагента приводит к уменьшению скорости превращения [98].

Кинетическая кривая фторирования (рис. 3.3) при 580 К характеризуется большим индукционным периодом [99]. Значительное увеличение скорости фторирования в диапазоне 780-830 К объясняется тем, что реакция переходит в режим горения. Необходимо отметить, что фторирование протекает со значительным тепловыделением, поэтому довольно трудно выдержать изотермические условия процесса.

Математическая обработка количественных данных по взаимодействию диоксида титана с фтором проведена по трем уравнениям: Гистлинга, «сокращающейся» сферы и Яндера [103-104].

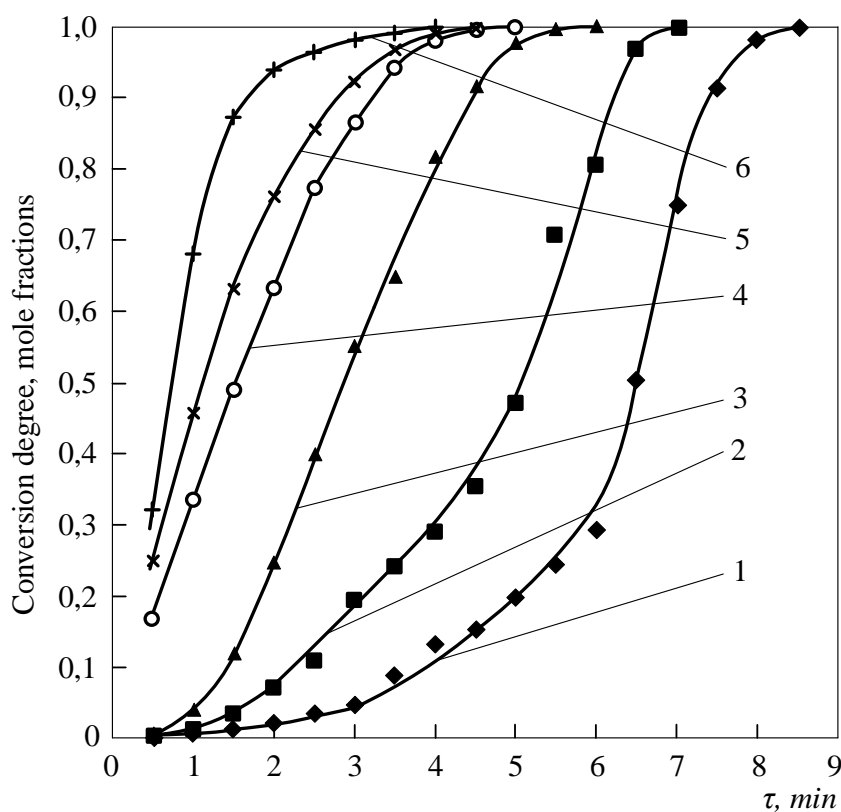
Уравнение Гистлинга используется для описания кинетики процесса во внешнедиффузионной области:

$$1-(1-\alpha)^{2/3}=k\tau, \quad (3.29)$$

где α – степень превращения вещества,

k – константа скорости,

τ – время.



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

Рисунок 3.3 – Влияние времени и температуры фторирования на степень превращения титана в системе диоксид титана-фтор

Уравнение «сокращающейся» сферы применяется для кинетической области:

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau, \quad (3.30)$$

а для описания кинетики реакций, в ходе которых образуются достаточно плотные пленки продуктов, замедляющие поступление фтора к реакционной поверхности реагирования (диффузионная область) используют уравнение Яндера:

$$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = k\tau. \quad (3.31)$$

Применимость этих уравнений для описания механизма фторирования определялась по максимальному коэффициенту корреляции зависимостей $k=f(\alpha, t)$ для каждого кинетического уравнения. На рис. 3.4-3.6 приведены соответствующие зависимости (в скобках указаны температуры процесса фторирования).

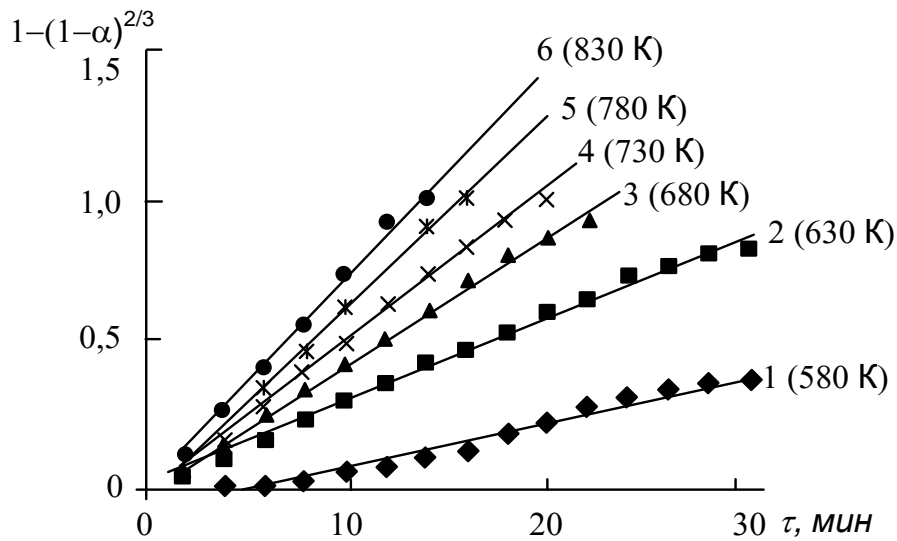


Рисунок 3.4 – Зависимость $1-(1-\alpha)^{2/3}=f(\ln\tau)$ для уравнения Гистлинга

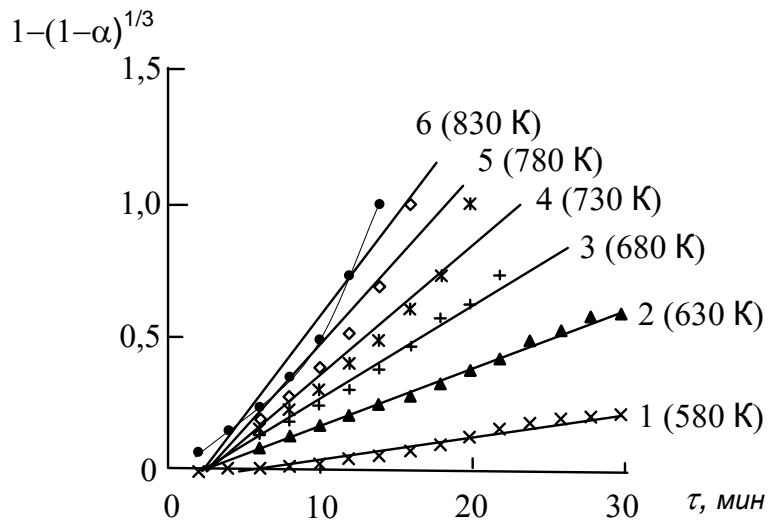


Рисунок. 3.5 – Зависимость $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\ln\tau)$ для уравнения «сокращающейся» сферы

Экспериментальные результаты наиболее корректно (коэффициент корреляции $R^2=0,9581$) обрабатываются 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 [105].

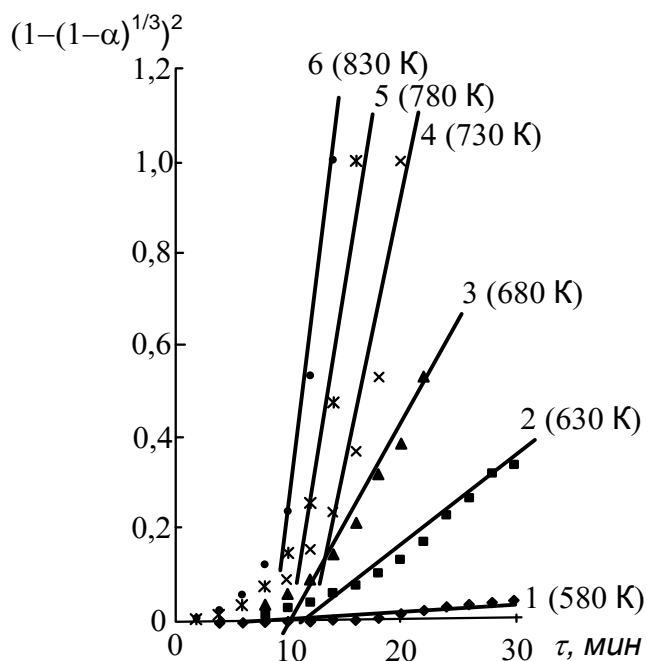


Рисунок 3.6 – Зависимость $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2=f(\ln\tau)$ для уравнения Яндера

Влияние температуры на скорость фторирования диоксида титана, рассчитанное по уравнению Гистлинга, приведено на рис. 3.7. Для определения энергии активации процесса (E_a) проведена линейаризация этой зависимости.

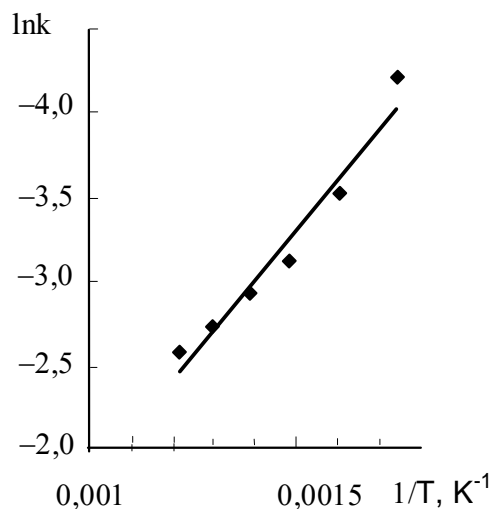


Рисунок 3.7 – Зависимость $\ln k$ от обратной температуры

Прямопропорциональная зависимость наблюдается на протяжении всего процесса фторирования за исключением начальной и конечной стадий. Отклонение от прямолинейной зависимости в начале процесса обусловлено заполнением системы инертным газом – аргоном, который необходим для удаления воздуха из системы; в течение последней стадии процесса фторируется не TiO_2 , а образовавшийся промежуточный оксифторид титана.

По наклону прямой в аррениусовских координатах определено значение кажущейся энергии активации (24600 Дж/моль) и предэкспоненциальный множитель ($k_0 = 3,063 \text{ мин}^{-1}$) процесса фторирования диоксида титана элементарным фтором. Кинетическое уравнение фторирования TiO_2 имеет вид:

$$(1 - (1 - \alpha)^{2/3})^2 = 3,063 \cdot e^{\frac{24,6 \pm 0,1}{RT}} \cdot \tau. \quad (3.32)$$

Необходимо отметить, что все описанные выше закономерности относятся к случаю использования большого избытка фтора. На практике обычно используют минимальный избыток фтора. При образовании из TiO_2 промежуточных фторидов скорость процесса достаточно велика, и фтор можно использовать практически полностью. При получении тетрафторида титана из промежуточных фторидов можно добиться количественного использования фтора только при очень длительном соприкосновении твердой и газовой фаз; это возможно в противоточном процессе, когда свежий фтор подается на обработку частично профторированного продукта, а отходящие газы обрабатывают свежий диоксид титана.

В статических условиях (или при недостаточной интенсивности перемешивания) и при высоких концентрациях фтора может происходить значительное перегревание твердого материала. Поскольку промежуточный оксифторид титана и примеси, присутствующие в рутиловом концентрате, могут спекаться, плохое перемешивание твердой и газовой фаз приводит к оплавлению материала и к еще большему ухудшению условий контакта фаз. Поэтому выгоднее проводить процесс образования тетрафторида титана в газовой взвеси. В этих условиях разогрев частицы незначителен, т.к. ее температура практически равна температуре газа [106].

3.2.2. Фторирование ильменитовых концентратов

Для проведения исследований использовали порошкообразные образцы ильменитовых концентратов (ИК), гранулометрический состав которых варьировался в пределах от $9 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ м с площадью удельной поверхности в пределах 3-5 м²/г. В ходе проведения процесса при контролируемой температуре непрерывно фиксировали массу образца. Для отвода выделяющегося при фторировании тепла и создания изотермических условий фтор разбавляли инертным газом – аргоном.

Установлено, что при 550 °С и ниже фторирование протекает медленно, вероятно, с образованием промежуточных оксифторидов титана, закрывающих поверхность исходных частиц. При более детальном 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 [107].

Зависимости изменения степени превращения α от времени τ при различных температурах приведены на рис. 3.8. Эти зависимости имеют S-образную структуру, которая свойственна взаимодействиям в системе «твердое-газ» [98].

При фторировании ильменитовых концентратов количество твердого продукта увеличивается за счет образования FeF_3 , поэтому степень превращения α рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{m_i - m_0}{m_{\max} - m_0} \quad (3.35)$$

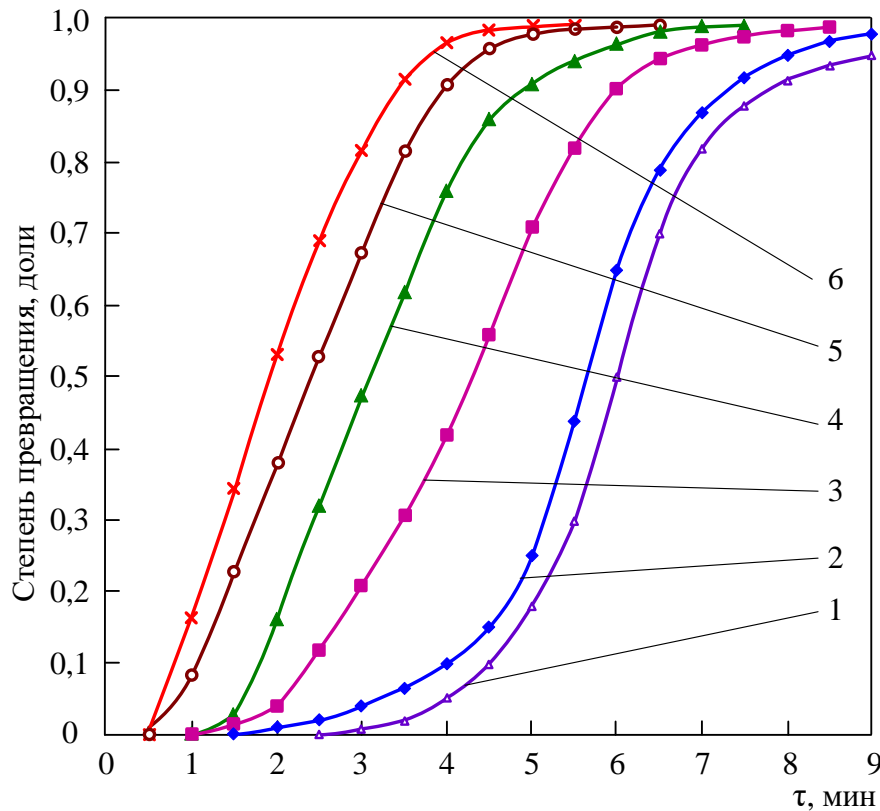
где m_0 – начальная масса образца, г

m_i – масса образца в момент времени фторирования τ_i , г

m_{\max} – масса образца при максимальном времени фторирования τ_{\max} , г.

Процесс фторирования, протекающий 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.



1 – 400 °C; 2 – 500 °C; 3 – 550 °C; 4 – 600 °C; 5 – 650 °C; 6 – 700 °C

Рисунок 3.8 – Зависимость изменения степени превращения в системе «ильменитовый концентрат-фтор» от времени и температуры фторирования

При описании полученных результатов использованы кинетические уравнения Гистлинга $1-(1-\alpha)^{2/3}=k\cdot\tau$, Яндера $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2=k\cdot\tau$, сокращающегося цилиндра $1-(1-\alpha)^{1/2}=k\cdot\tau$, Проута-Томпкинса $\ln(\alpha/(1-\alpha))=k\cdot\tau+C$, Казеева-Ерофеева $\ln(-\ln(1-\alpha))=n\ln\tau+\ln K$, сокращающейся сферы $1-(1-\alpha)^{1/3}=k\cdot\tau$. В результате рассчитаны величины энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (K_0), приведенные в таблице 3.2.

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 начале процесса обусловлено заполнением системы аргоном, необходимым для

удаления воздуха из системы; на конечной стадии процесса образуются твердые нелетучие фториды, и, в частности, трифторид железа. В результате предложенная модель фторирования частиц ильменитового концентрата полностью соответствует полученным кинетическим результатам.

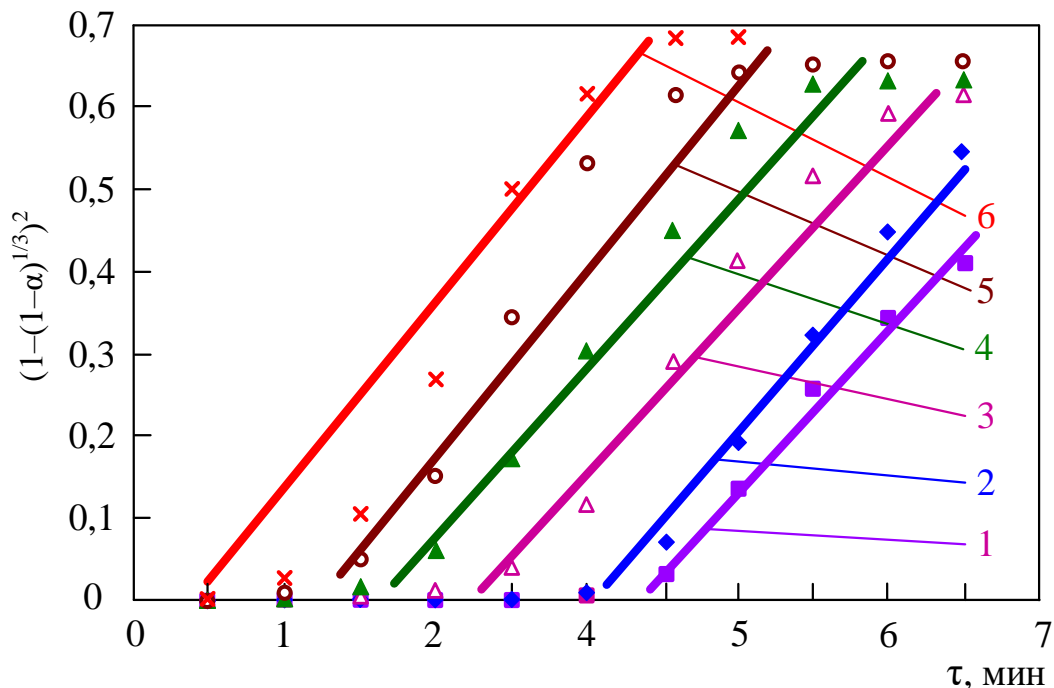
Таблица 3.2 – Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса фторирования ильменитового концентрата элементарным фтором, рассчитанные различными методами

Модель	E_a , кДж	k_0	Величина достоверности аппроксимации R^2
Уравнение Гистлинга $1-(1-\alpha)^{2/3}=k\cdot\tau$	3,74	0,43	0,8988
Уравнение Яндера $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = k\cdot\tau$	5,20	0,81	0,9383
Уравнение сокращающегося цилиндра $1-(1-\alpha)^{1/2}= k\cdot\tau$	6,80	0,01	0,9211
Уравнение Проута- Томпкинса $\ln(\alpha/(1-\alpha)) = k\cdot\tau + C$	15,79	17,29	0,9129
Уравнение Казеева- Ерофеева $\ln(-\ln(1-\alpha))=n\ln\tau+\ln K$	108,91	$1,62\cdot 10^6$	0,9306
Уравнение сокращающейся сферы $1-(1-\alpha)^{1/3} = k\cdot\tau$	6,65	0,90	0,9345

Отклонение от линейности в системе время – величина $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$, происходящее при завершении фторирования объясняется тем, что частицы ильменитового концентрата при реагировании со фтором с разной скоростью образуют как летучие, так и нелетучие фториды. Кроме того, превращение

оксифторида железа в его трифторид определяет кинетику процесса и является его лимитирующей стадией.

По рис. 3.9 определены константы скорости процесса фторирования ильменитового концентрата при различных температурах (таблица 3.3).



Температура фторирования: 1 – 400 °С; 2 – 500 °С; 3 – 550 °С; 4 – 600 °С; 5 – 650 °С;
6 – 700 °С

Рисунок 3.9 – Зависимость $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$ от времени τ при температурах фторирования

Таблица 3.3 – Расчетные кинетические величины (по уравнению Яндера) процесса фторирования ильменитового концентрата элементарным фтором

t, °С	T, К	1000/T, 1/К	k, мин ⁻¹	ln k
400	673	1,486	0,042	-3,169
500	773	1,294	0,056	-2,884
550	823	1,215	0,072	-2,625
600	873	1,145	0,074	-2,607
650	923	1,083	0,076	-2,576
700	973	1,028	0,081	-2,515

По наклону прямой в аррениусовских координатах определена кажущаяся энергия активации (E_a) и предэкспоненциальный множитель (k_0) процесса фторирования ильменитового концентрата элементарным фтором при использовании уравнения Яндера (рис. 3.10).

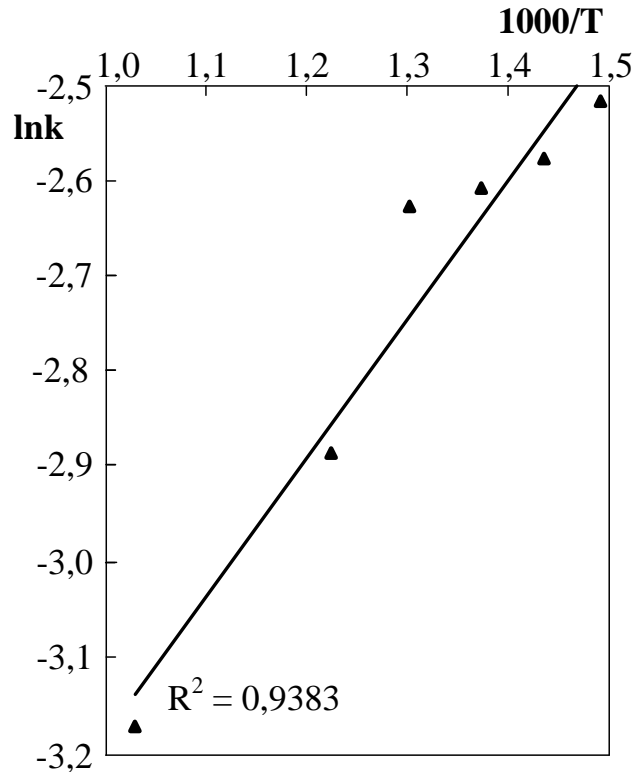


Рисунок 3.10 – Зависимость натурального логарифма константы скорости процесса фторирования ИК от обратной температуры по уравнению Яндера $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k \cdot \tau$

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 энергии активации $E_a = 37,6$ 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) [108].

Выводы по главе 3

При взаимодействии рутиловых и ильменитовых концентратов с элементарным фтором происходит самопроизвольное нагревание системы и сгорание оксидов, входящих в состав этих концентратов с образованием как летучих, так и нелетучих фторидов.

В результате проведения кинетических исследований процесса фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов элементарным фтором изучены зависимости изменения степени превращения во времени в температурном диапазоне 400-700 °С. Показано, что наилучшие результаты для рутиловых концентратов наблюдаются при 550 °С, а для ильменитовых концентратов – при 700 °С. Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно, поскольку существенным становится процесс взаимодействия элементарного фтора с материалом стенок реактора фторирования – монель-металлом. Выполнена математическая обработка количественных данных по взаимодействию компонентов концентрата по уравнениям Гистлинга, Яндера, сокращающегося цилиндра, Проута-Томпкинса, Казеева-Ерофеева и сокращающейся сферы. Установлено, что наиболее точно процесс описывается уравнением Яндера.

В результате определены значения кажущейся энергии активации для рутиловых концентратов 24,6 кДж/моль, а для ильменитовых концентратов – 37,6 кДж/моль и величин предэкспоненциального множителя для рутиловых концентратов $k = 3,063 \text{ мин}^{-1}$, а для ильменитовых концентратов – $k = 0,81 \text{ мин}^{-1}$ процесса фторирования элементарным фтором.

ГЛАВА 4. ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА В СИНТЕЗЕ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ

4.1. Применение тетрафторида титана в процессах электролиза

Kroll-процесс – единственная промышленная технология получения металлического титана. Эта технология основана на получении, последующем использовании и восстановлении титана из его тетрахлорида в хлоридных средах. В большинстве разрабатываемых в настоящее время технологий получения титановых порошков, описанных в главе 1, также применяются хлоридные среды, а металлический титан получают электролитическим методом в расплавах хлоридных электролитов.

В таблице 4.1 приведены температуры кипения (сублимации) тетрахлорида титана и хлоридов основных примесей, образующихся из рутиловых и ильменитовых концентратов.

Таблица 4.1 – Температуры кипения тетрахлорида титана и примесей хлоридов элементов, образующихся из рутилового и ильменитового концентратов

Вещество	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
TiCl_4	136,4
SiCl_4	57,2
VCl_4	154
BCl_3	12,5
PCl_5	159 <small>сублимируется</small>
FeCl_3	315
AlCl_3	192,6 ^{0,229}
CaCl_2	1600
MgCl_2	1412
CrCl_3	950 <small>сублимируется</small>
MnCl_2	1238

Примечание: верхний индекс показывает температуру кипения при давлении 0,229 МПа

Видно, что температура кипения тетрахлорида титана и хлоридов примесей: кремния, ванадия, бора, фосфора имеют близкие значения, поэтому отделение тетрахлорида титана от хлоридов летучих примесей довольно сложная задача, для решения которой необходимо применение специальных установок, увеличивающих стоимость получения металлического титана.

В таблице 4.2 приведены аналогичные значения для тетрафторида титана и фторидов основных примесей, образующихся из рутиловых и ильменитовых концентратов.

Таблица 4.2 – Температуры кипения (сублимации) тетрафторида титана и примесей фторидов элементов, образующихся из рутилового и ильменитового концентратов

Вещество	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
TiF ₄	285,5 сублимируется
SiF ₄	-95,2 сублимируется
VF ₅	48,3
BF ₃	-100,3 сублимируется
PF ₅	-84,6
CrF ₅	30
FeF ₃	1327
AlF ₃	1280 сублимируется
CaF ₂	2500
MgF ₂	2250
MnF ₂	1820

Сравнивая температуры кипения тетрафторида титана и фторидов основных примесей можно сделать вывод о том, что температура сублимации TiF₄ (285,5 °C) значительно отличается от аналогичных величин фторидов примесей. Эти фториды

имеют либо гораздо большую, либо гораздо меньшую температуру. Только пентафторид ванадия имеет температуру кипения (48,3 °С) наиболее близкую к тетрафториду титана. Однако разность их температур, равная 237,2 °С, очень велика, поэтому отделить тетрафторид титана от фторидов примесей не представляет трудностей.

Таким образом, тетрафторид титана обладает несомненными преимуществами по сравнению с тетрахлоридом титана, которые определяются как простотой осуществления процесса разделения, так и затратами на его проведение.

4.2. Выбор состава фторидной эвтектики

Для выбора состава солевого расплава изучены температуры плавления различных смесей солей фторидов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Составы и температуры плавления этих смесей приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Составы и температуры плавления некоторых фторидно-хлоридных эвтектических смесей трехкомпонентных систем [109]

Система, состав, мольные доли	Температура плавления, °С	Система, состав	Температура плавления, °С
LiF (0,465)-NaF (0,115)-KF (0,42)	454	CaF ₂ (0,12-0,13)- LiF (0,59-0,64)-MgF ₂	672-676
KCl (0,065)*-KF (0,475)-LiF	468	CaF ₂ (0,10)-KF (0,62)- NaF	676
BaF ₂ (0,03)-KF (0,47)-LiF	472	AlF ₃ (0,373)-Al ₂ O ₃ (0,032)-Na ₃ AlF ₆	684
KF (0,465)-LiF (0,501)-SrF ₂	483	BaF ₂ (0,031)-KCl (0,753)-LiF	690
KCl (0,33)-NaCl (0,31)-SrCl ₂	500	KF (0,658)-Na ₃ AlF ₆ (0,038)-NaF	694

CaF ₂ (0,111)-LiF (0,511)-NaF	607	AlF ₃ (0,250)-LiF (0,488)-NaF	715
AlF ₃ (0,293)-BaCl ₂ (0,366)-NaF	620	CaF ₂ (0,13)-LiF (0,73)-SrF ₂	740
BaF ₂ (0,070)-LiF(0,545)-NaF	621	BaCl ₂ (0,760)-BaF ₂ (0,065)-CaF ₂	776
BaF ₂ (0,22)-LiF (0,52)-MgF ₂	654	BaF ₂ (0,21)-NaF (0,61)-SrF ₂	804
BaF ₂ (0,19)-KF (0,54)-NaF	658	AlF ₃ (0,131)-Al ₂ O ₃ (0,011)-NaF	881

* В скобках указана молярная концентрация соли в расплаве

Показано, что наименьшей температурой плавления, равной 454 °С, обладает эвтектика, имеющая состав LiF (0,465 M)–NaF (0,115 M)–KF (0,42 M) [110], известная под названием FLiNaK. Диаграмма плавкости FLiNaK представлена на рис. 4.1 [111].

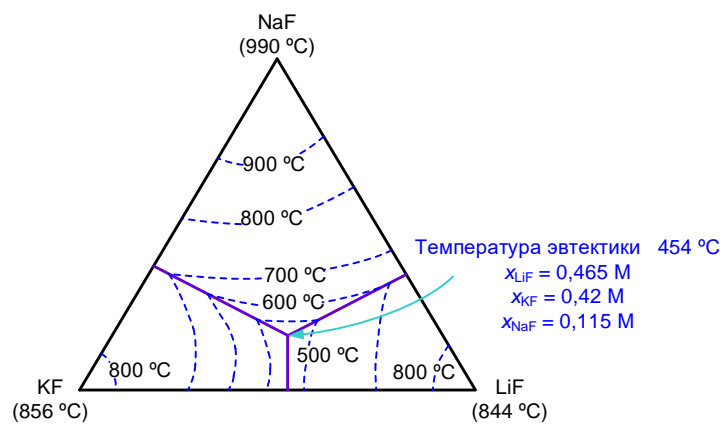


Рис. 4.1 – Диаграмма плавкости расплава FLiNaK, состав и температура эвтектической смеси

При концентрации TiF₄ в эвтектике, равной 2,58 % (1 % по Ti), ее температура плавления возрастает, поэтому электролиз необходимо проводить при температуре примерно на 50 °С выше ее температуры плавления – при 490-550 °С.

Потенциал разложения TiF₄ ($E^\circ = -1,683$ В) значительно ниже потенциалов разложения KF ($E^\circ = -2,925$ В), NaF ($E^\circ = -2,713$ В) и LiF ($E^\circ = -2,495$ В), поэтому

довольно легко провести процесс электролитического получения титанового порошка в эвтектике фторидов щелочных металлов.

Свойства трехкомпонентного расплава LiF-NaF-KF изучены различными авторами [111, 112]. В тоже время сведения о получении титанового порошка из его тетрафторида электролитическим методом с использованием трехкомпонентной эвтектики LiF-NaF-KF в литературе отсутствуют.

4.3. Получение титансодержащего фторидного расплава

Трехкомпонентная фторидная эвтектика LiF-KF-NaF с растворенным в ней TiF_4 обладает минимальной температурой плавления. В процессе электролиза на аноде электролизера выделяется элементный фтор, который затем возвращается в процесс фторирования титановых концентратов.

Для подготовки электролита состава TiF_4 -LiF-NaF-KF тетрафторид титана, барботировали в солевой расплав при 490-590 °С. Чтобы время взаимодействия TiF_4 с фторидным расплавом было максимальным его подавали в «донную область». При этом TiF_4 практически полностью поглощался с образованием фторотитаната калия (K_2TiF_6), поскольку устойчивость этого комплексного соединения выше, чем у фторотитанатов лития и натрия. TiF_4 подавали таким образом, чтобы максимальная концентрация Ti в образующемся расплаве не превышала 3 %.

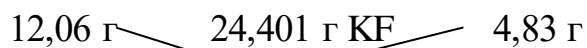
Структура промежуточных соединений, образующихся в процессе электролиза, является ключевым параметром при изучении механизма и состава продуктов, образующихся на различных стадиях этого процесса. Наиболее важными являются исследования по изучению особенностей получения Ti: электролиз протекает в одну стадию после растворения TiF_4 в эвтектике LiF-KF-NaF, или в ходе процесса Ti восстанавливается постепенно с образованием промежуточных соединений по вторичной реакции между образующимися на первой стадии соединениями Ti с Li, Na и K. Титан методом электролиза получали в аппаратах различных конструкций, однако для проведения исследований необходим аппарат, позволяющий точно

определять температуру расплава, и заменять катод с образующимся осадком при кратковременном отключении напряжения с электродов электролизера.

Процесс электролиза проводили в тиглях (анодах) из стеклоуглерода. Катод изготавливали либо из графита, либо из титана. Содержащий некоторое количество расплава катодный осадок анализировали методами химического, спектрального и рентгенофазового анализа.

Эвтектику LiF-NaF-KF (FLiNaK) получали, расплавляя KF·HF при температуре 300-350 °С и постепенно добавляя в него заранее взвешенные количества LiF и NaF.

Эвтектику фторидных солей приготавливали исходя из их соотношения:



$$\frac{12,06}{49,69} \cdot 100 = 24,27 \% \text{ мас.} - \frac{32,803}{49,69} \cdot 100 = 66,01 \% \text{ мас.} - \frac{4,83}{49,69} \cdot 100 = 9,72 \% \text{ мас.}$$

Затем фторидную эвтектику насыщали тетрафторидом титана. При насыщении фторидного расплава при 490-590 °С образуются комплексные фторидные соли. Все операции проводили в герметичном аппарате в среде инертного газа – аргона.

4.4. Электролиз тетрафторида титана в расплаве фторидных солей

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 4.4 представлены основные параметры процесса электролиза. В качестве анода использовали тигель из стеклоуглерода с находящимся в нем фторидным расплавом, а в качестве катода – Ti-стержень.

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. Напряжение поляризации – это величина напряжения разложения фторидных соединений Ti с учетом перенапряжения на аноде и катоде.

Таблица 4.4. Условия проведения процесса электролиза

№	Состав расплава, г	U _{ячейки} , В	I, А	Анод – тигель из стеклоуглерода, катод – Тi стержень				Состав катодного осадка	Состав расплава после проведения электролиза
				U _{поляризации} , В	t, °С	Количество электричества, А·ч	Состав анодного газа		
1	LiF – 23,66 KF – 64,32 NaF – 9,44 TiF ₄ – 2,58	3,75	8	2,62	490	10	F ₂ CF ₄ (примесь)	Ti K ₂ (Na ₂)TiF ₆	LiF-KF-NaF (основа) K ₂ (Na ₂)TiF ₆ (незначительное количество)
2		4,40	15	2,85	540	17,5	F ₂ CF ₄ (примесь)	Ti K ₂ (Na ₂)TiF ₆	LiF-KF- NaF (основа) K ₂ (Na ₂)TiF ₆ (незначительное количество)
3	LiF – 22,37 KF – 60,92 NaF – 8,96 TiF ₄ – 7,75	4,2	16	2,30	530	24	F ₂ (основа) CF ₄ (примесь)	Ti (основа) K ₂ NaTiF ₆ (незначительно е количество)	LiF-KF-NaF (основа) K ₂ (Na ₂)TiF ₆ (незначительное количество)
4		5,2	20	2,15	590	30	F ₂ (основа) CF ₄ (примесь)	Ti (основа) K ₂ NaTiF ₆ (незначительно е количество)	LiF-KF-NaF (основа) K ₂ (Na ₂)TiF ₆ (незначительное количество)

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

В таблице 4.5 представлены результаты исследований, в которых TiF_4 добавляли в расплав фторидных солей через 15 мин после начала электролиза. Концентрация TiF_4 в расплаве составила 7,75 %.

Таблица 4.5. Основные параметры электролиза в расплаве LiF-KF-NaF при добавлении TiF_4 непосредственно в ходе процесса

№	U, В	I, А	t, °С	U _{поляризации} , 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

* Катод – титановый стержень; анод – стеклоуглеродный тигель

На рис. 4.2 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 анодного эффекта и поступления в расплав металлического натрия, выделяющегося на катоде. Нестабильное состояние расплава увеличивалось при увеличении подаваемого на электроды напряжения (2-ая зависимость), за счет этого сила тока падала до очень низкого значения.

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.

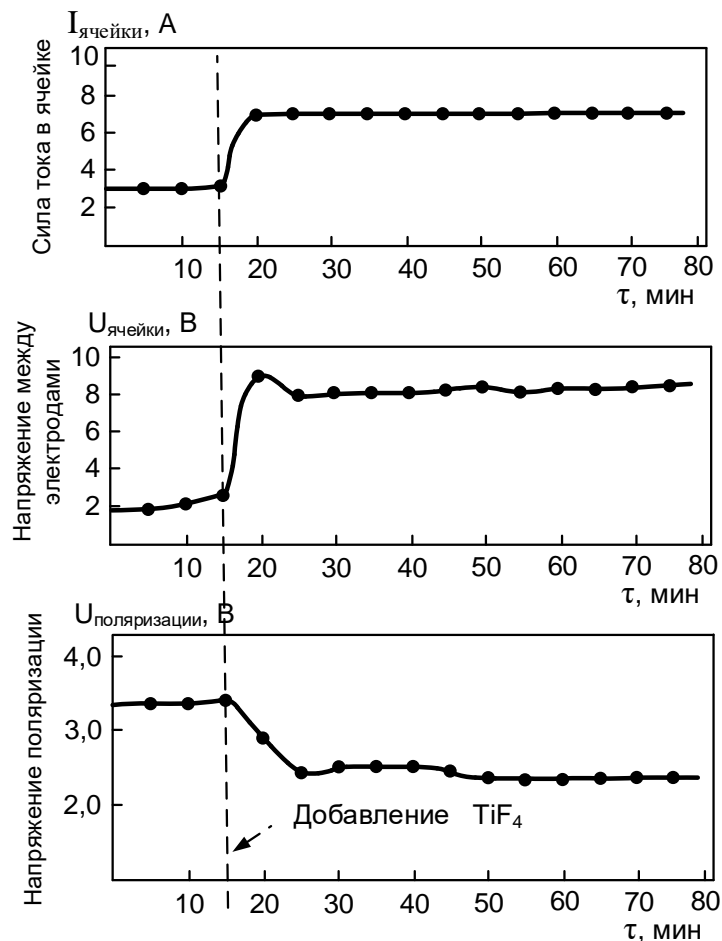


Рисунок 4.2 – Сила тока, напряжение на ячейке и напряжение поляризации до и после добавления TiF_4 в расплав $LiF-NaF-KF$

После добавления TiF_4 расплав окрашивается в светло-серый цвет за счет образования соединения трехвалентного титана в начале процесса, задолго до того, как напряжение поляризации достигает постоянного значения.

4.5. Зависимость выхода по току от катодной плотности тока и от количества электричества

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 °C приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6. Выход по току в зависимости от плотности тока на катоде и от количества пропущенного электричества

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

Показано, что при увеличении катодной плотности тока от 4,2 до 6,3 А/см² выход по току η сначала возрастает, а затем уменьшается. Максимальное значение η = 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.

4.6. Процессы, протекающие в расплаве и процессы диссоциации

Из полученных результатов следует, что при взаимодействии TiF₄ с соевым расплавом электролита на начальном этапе электролиза за счет восстановления четырехвалентного титана в трехвалентный образуется K₂NaTiF₆:



Значительная устойчивость соединения K₂NaTiF₆ определяется высокой энтальпией его образования, за счет которой реакция (4.1) протекает слева направо. При взаимодействии TiF₄ с NaF и KF образуется комплексный анион (TiF₆³⁻), а Ti⁴⁺ переходит в Ti³⁺. Из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что самопроизвольно в расплаве реакция (4.1) слева направо протекает очень медленно. При пропускании тока через расплав скорость процесса резко возрастает:



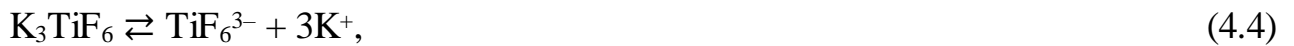
В расплаве K₂NaTiF₆ диссоциирует с образованием комплексного аниона TiF₆³⁻:



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



Диссоциация четырехвалентного фторотитаната натрия 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:



4.7. Механизм электролиза

Из результатов экспериментов можно сделать вывод о том, что процесс восстановления четырехвалентного титана с получением металлического титана протекает в две стадии.

На *первой стадии* происходит восстановление четырехвалентного титана в трехвалентное состояние.

На начальной стадии электролиза образуется металлический Na, поэтому реакцию электролиза на этой стадии можно представить в виде:



Затем протекает реакция получения трехвалентного титана:



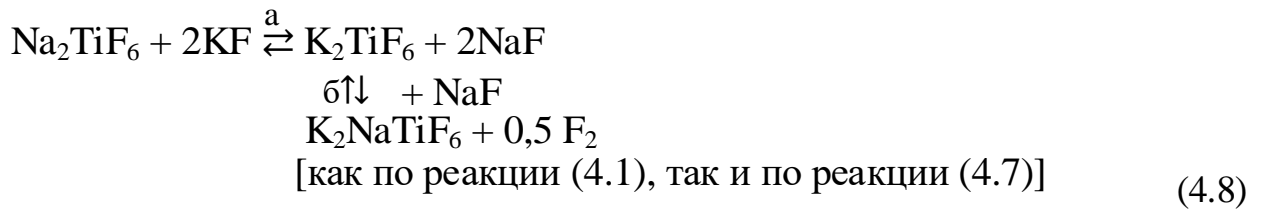
и происходит образование K_2NaTiF_6 по реакциям (4.1) и (4.1a), которыми описывается первая стадия процесса восстановления Ti.

Структура образующегося катодного осадка является дополнительным доказательством того, что реакции по уравнениям (4.1), (4.1a) и (4.7), протекают одновременно. Внешняя эллиптическая область, в которой находится комплексная соль K_2NaTiF_6 светло-серого цвета, подтверждает существование фронта продвижения трехвалентного титана, образующегося по реакциям (4.1) и (4.1a), в

непосредственной близости от катода. Необходимо обратить внимание на то, что сначала на катоде осаждается Na, который начинает перемещаться к торцу электрода. В этих условиях комплексное соединение K_2NaTiF_6 образуется только по реакции (4.7).

Если в расплав LiF-NaF-KF вместо TiF_4 добавлять Na_2TiF_6 , то образование в ходе электролиза комплексного соединения K_2NaTiF_6 , происходит в результате одновременного протекания 2-х процессов.

Первый процесс



Хотя с термодинамической точки зрения реакция (4.8) должна протекать в направлении (а), ее скорость значительно возрастает в направлении (б) за счет образования соединения K_2NaTiF_6 , обладающего более высокой устойчивостью.

Второй процесс

После получения элементного Na по реакции (4.6):



протекает вторичная реакция получения трехвалентного титана в виде комплексной соли:



Однако образовавшийся Na_3TiF_6 , невозможно обнаружить в присутствии KF. Поэтому в 2-х компонентном электролите (NaF и KF) протекает реакция:



Из результатов, представленных в таблице 4.4, видно, что в расплаве LiF-NaF-KF- TiF_4 промежуточный продукт Na_3TiF_6 образуется в ходе электролиза происходит по реакции, аналогичной (4.9).

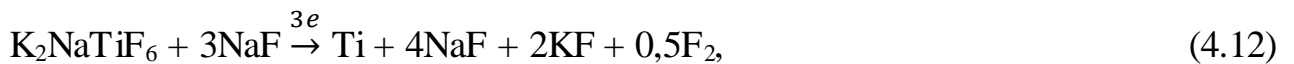
Кроме того, в серии 1, образование промежуточного продукта состава K_3TiF_6 при проведении электролиза расплава LiF-NaF-KF- TiF_4 , можно объяснить протеканием реакции, аналогичной реакции (4.9):



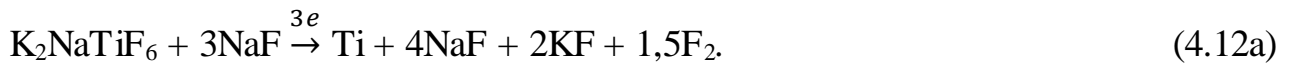
где К – первичный продукт электролиза в отсутствие ионов Na.

На *второй стадии* протекает процесс восстановления трехвалентного с образованием металлического титана.

Этот процесс можно объяснить протеканием реакций по двум механизмам, которые описываются уравнениями:



а общую реакцию электролиза можно записать суммарным уравнением:



Реакция (4.6a) является исходной первичной реакцией электролиза. При образовании соединения K_2NaTiF_6 сразу же протекает реакция деполяризации (4.12) с получением Ti. Это явление наблюдалось в U-образной ячейке при постепенном добавлении TiF_4 в расплав.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что на первой стадии получения металлического Ti при проведении электролиза фторотитанатов в расплавах фторидных солей образуется фторидная комплексная соль трехвалентного титана калия и натрия K_2NaTiF_6 . Изучение особенностей образования фторидных соединений трехвалентного титана в процессе электролиза обеспечит возможности контролирования условий получения Ti-порошков и непосредственного получения Ti из расплавов фторидных солей, а также рафинирования титансодержащих продуктов.

4.8. Исследование вольтамперных зависимостей многокомпонентных титансодержащих фторидных расплавов

Для расплавов фторидных электролитов сложного состава теоретически рассчитать напряжение разложения трудно, поэтому его определяют экспериментально, используя такие методы, как определение э.д.с. химических

цепей, определение э.д.с. поляризации, метод вольтамперных кривых и др. Поскольку фторидные расплавы обладают высокой окислительной способностью при проведении исследований целесообразно использовать метод вольтамперных кривых, который, хотя и не дает точных результатов по определению потенциалов разложения солевых расплавов, но позволяет изучить особенности электродных процессов.

Исследования проводили с эвтектикой LiF-NaF-KF, содержащей 3 % мас. в пересчете на Ti^{4+} . На рис. 4.3 приведены вольтамперные зависимости для эвтектики LiF-NaF-KF при температурах 490-590 °С. Эти зависимости имеют характерные участки (АВ, ВС, СД), которые характеризуют процессы, протекающие в расплаве.

Комплексные фторидные соли $(Li_2, K_2, Na_2)TiF_6$ в твердом состоянии представляют собой соединения с ионными химическими связями, поэтому при расплавлении они будут диссоциировать по уравнению:

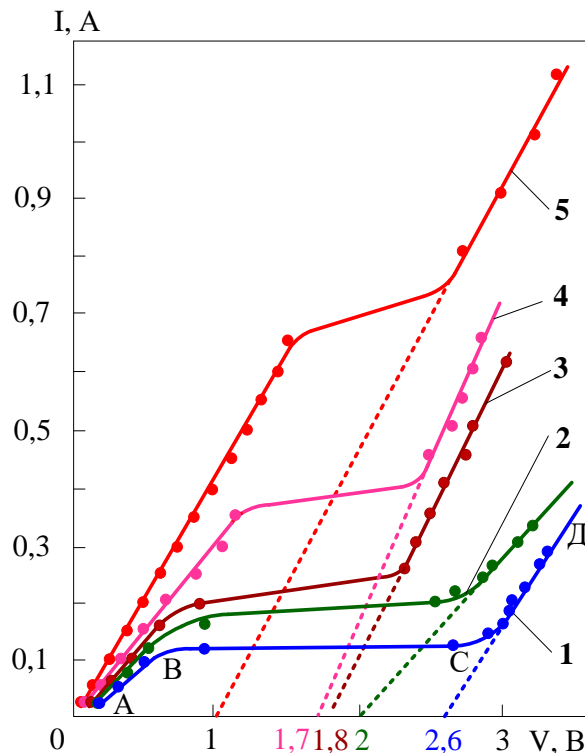
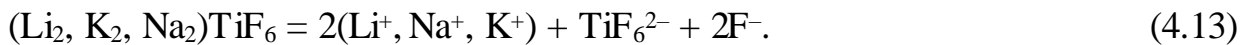


Рисунок 4.3 – Вольтамперные зависимости расплава эвтектики LiF-NaF-KF, содержащей 3 % мас. в пересчете на Ti^{4+} , при различных температурах, °С:

1 – 490; 2 – 510; 3 – 530; 4 – 560; 5 – 590

Анионный комплекс TiF_6^{2-} в дальнейшем может распадаться на более простые ионы, находясь с ними в подвижном равновесии:

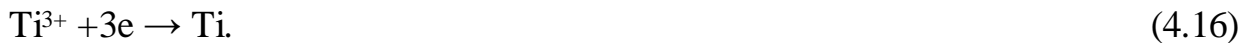


Фториды Li, Na и K в расплаве диссоциируют на ионы Li^+ , Na^+ , K^+ и F^- . Таким образом при электролизе расплава эвтектики LiF-NaF-KF, содержащей 3 % мас. TiF_4 , ток будет переноситься ионами Li^+ , Na^+ , K^+ , TiF_3^+ , F^- , TiF_6^{2-} .

Проанализируем изотерму плавкости при 490 °С. Наклонный участок (AB) на вольтамперной зависимости обусловлен восстановлением комплексного иона TiF_3^+ :



После того, как сила тока достигает предельных значений для восстановления ионов TiF_3^+ (участок BC), определяющим процессом становится процесс осаждения металлического титана (участок CD):



С увеличением температуры расплава величина тока восстановления комплексного иона TiF_3^+ возрастает за счет сдвига равновесия реакции (4.14) в правую сторону, за счет чего концентрация ионов TiF_3^+ увеличивается.

Также проведены исследования по определению напряжения разложения фторотитанатов Na и K, образующихся при барботировании TiF_4 через расплав эвтектики LiF-NaF-KF, содержащей 1, 2 и 3 % мас в пересчете на Ti^{4+} . Исследования выполнены в температурном диапазоне 490-590 °С. Полученные вольтамперные характеристики представлены на рис. 4.4.

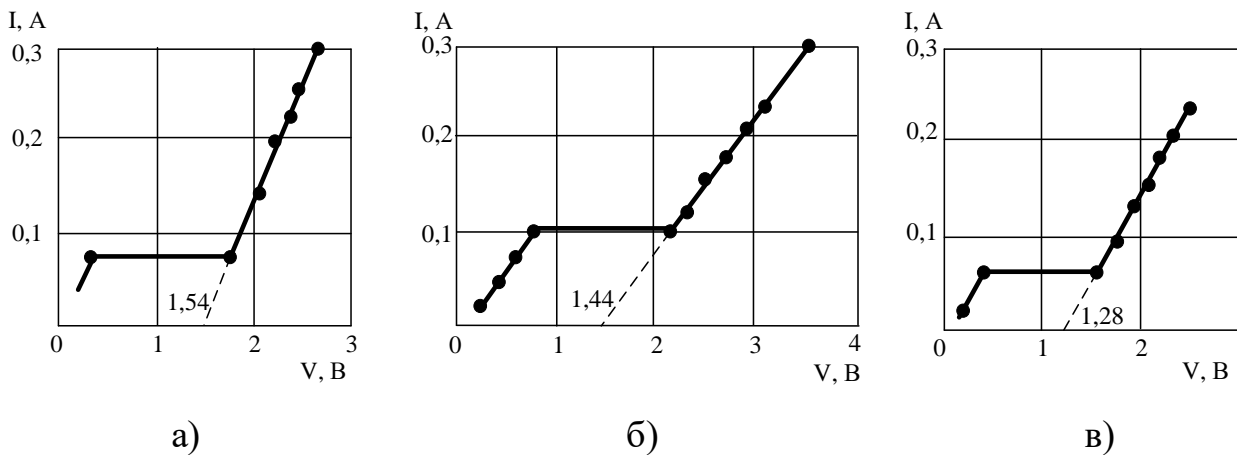


Рисунок 4.4 – Вольтамперные зависимости расплава эвтектической смеси LiF-NaF-KF при различном содержании Ti^{4+} , % мас.:

а – 1, б – 2, в – 3

При добавлении в расплав исследуемой эвтектики тетрафторида титана происходит снижение напряжения разложения системы (от 1,54 до 1,28 В). Причем напряжение разложения постепенно уменьшается с увеличением концентрации TiF_4 . Вероятно такое уменьшение напряжения разложения вызвано увеличением концентрации ионов Ti^{4+} , образующихся в результате диссоциации фторотитанат ионов по реакции:



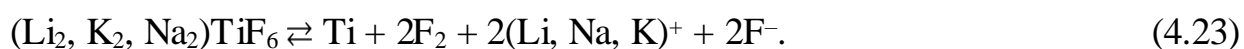
При термодинамическом расчете напряжения разложения TiF_6^{2-} использовали уравнение:

$$E_T = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln N, \quad (4.22)$$

где E_0 – стандартный потенциал разложения TiF_6^{2-} -ионов;

N – мольная доля TiF_6^{2-} в расплаве.

Напряжение разложения $(\text{Li}_2, \text{K}_2, \text{Na}_2)\text{TiF}_6$ для инертного анода определяется изменением энергии Гиббса реакции:



При проведении термодинамического расчета показано, что величина напряжения разложения комплексного фторотитаната в температурном диапазоне 490-590 °С составляет $E_0 = 1,25$ В.

Расчетным путем в диапазоне 490-590 °С получены следующие величины напряжения разложения комплексного фторотитаната в зависимости от концентрации Ti^{4+} в солевом расплаве:

- при концентрации Ti^{4+} в расплаве 1 % – $V = 1,42$ В;
- при концентрации Ti^{4+} в расплаве 2 % – $V = 1,35$ В;
- при концентрации Ti^{4+} в расплаве 3 % – $V = 1,22$ В.

Незначительное несоответствие расчетных данных экспериментальным значениям можно объяснить процессами окисления, протекающими на графитовом аноде.

Для изучения состава образующихся анодных газов проведен их анализ (пробы отбирали каждые 5-7 минут). Для этого определенный объем анодных газов

пропускали через колонку с NaCl, в которой протекала обменная реакция с образованием NaF и Cl₂. Концентрацию выходящих из колонки хлора и примесей (в том числе фторидов углерода) определяли на газоанализаторе с применением в качестве поглотителя раствора KI. Показано, что анализируемые анодные газы в основном состояли из фтора со следовым количеством фторидов углерода.

Результаты анализа приведены в таблице 4.7. Исследования проводили в расплаве эвтектики фторидных солей LiF-NaF-KF, содержащей 3 % мас. в пересчете на Ti⁴⁺, плотность тока: катодная – 0,5 А/см², анодная – 0,11 А/см².

Таблица 4.7. Состав анодных газов, %

Номер пробы	F ₂	CF ₄	O ₂
1	72,4	0,01	0,03
2	73,8	0,01	0,02
3	75,1	0,02	0,01
4	80,3	0,02	–
5	85,6	0,02	–
6	91,2	0,02	–
7	91,4	0,02	–

Примечание. Остальное в газах – аргон

Из таблицы 4.7 видно, что анодные газы при электролизе тетрафторида титана, растворенного во фторидном расплаве указанного состава, состоят в основном из элементарного фтора, а содержание CF₄ незначительно и не превышает 0,02 %.

Наличие в пробах 1-3 незначительного количества кислорода объясняется присутствием оксидов в исходных реактивах, а также неполным удалением воздуха из газового пространства и негерметичностью электролизера. Через 15-20 мин после начала процесса в анодных газах кислорода не обнаружено.

Необходимо обратить внимание на то, что процессы наплавки фторидной эвтектики, ее насыщение тетрафторидом титана, электролитическое восстановление протекают стабильно в строгом соответствии с регламентными (заранее

установленными) нормами. В связи с попаданием влаги из воздуха из-за его подсоса через сальниковые уплотнения электродов, а также в результате перегрева стенок и крышки реторты электролизера для обеспечения температурного режима расплава электролита наблюдалось образование и попадание в электролит продуктов коррозии и загрязнения ими электролитического порошка титана. Для исключения образования такого загрязнения крышку и все детали электролизера из нержавеющей стали, находящиеся над расплавом электролита, электролитическим методом покрывали тонкой пленкой электролитического никеля.

Выводы по главе 4

При проведении исследований по электролитическому получению титанового порошка из его тетрафторида показано, что:

- при растворении TiF_4 во фторидной эвтектике солей щелочных металлов $LiF-KF-NaF$ образуются хорошо растворимые во фторидном расплаве фторотитанаты лития, калия и натрия;

- при проведении электролитического синтеза титанового порошка подтвержден состав эвтектики фторидных солей щелочных металлов (0,465 М LiF – 0,42 М KF – 0,115 М NaF), обладающей минимальной температурой плавления, равной 454 °С;

- при добавлении в трехкомпонентную эвтектику 2,58; 5,17 и 7,75 % TiF_4 (1, 2, 3 % в пересчете на Ti^{4+}) электролитическое выделение титана проводят при 540-590 °С;

- процесс электролиза протекает в 2 этапа. На 1-ом этапе образуются соединения K_2NaTiF_6 , K_3TiF_6 , Na_3TiF_6 , в которых Ti находится в трехвалентном состоянии (Ti^{3+}); на 2-ом этапе выделяется металлический Ti ; в катодном осадке соединений Ti^{4+} в виде K_2TiF_6 и Na_2TiF_6 не обнаружено;

- при постепенном увеличении концентрации TiF_4 от 2,58 до 7,75 % (соответственно от 1 до 3 % в пересчете на Ti) расплав переходит в стабильное состояние: сила тока возрастает с 3 до 7 А, напряжение – с 2 до 8 В; напряжение

поляризации падает с 3,3 до 2,35 В и не изменяется во времени; на катоде выделяется металлический титан;

– при изучении зависимости выхода по току η от катодной плотности тока и от количества пропущенного через расплав электричества показано, что оптимальное значение η , изменяющееся в пределах 47,2-48,5 %, достигается при катодной плотности тока от 4,2 до 6,3 А/см² и количестве электричества 22,9 А·ч;

– при изучении особенностей происходящих в расплаве процессов показано, что при взаимодействии TiF_4 с NaF и KF одновременно протекают диссоциация и восстановление Ti^{4+} с образованием Ti^{3+} в виде комплексного аниона – TiF_6^{3-} ; скорость образования K_2NaTiF_6 резко возрастает при пропускании тока через расплав фторидных солей;

– при увеличении концентрации TiF_4 во фторидном расплаве от 1 до 3 % экспериментально полученные значения напряжения разложения системы уменьшаются от 1,54 до 1,28 В; аналогичные значения, полученные расчетным путем, уменьшаются от 1,42 до 1,22 В; незначительное отклонение связано с протеканием процессов окисления на аноде;

– в ходе электролиза при 490-590 °С концентрация F_2 в анодных газах возрастает от 72,4 до 91,4 %; при этом концентрация CF_4 не превышает 0,02 %; загрязнение незначительным, не более 0,03 %, количеством кислорода на начальной стадии электролиза вызвано особенностями проведения электролиза;

ГЛАВА 5. ОТМЫВКА ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ ОТ СОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТА

5.1. Выбор реагентов и условий отмывки

В главах 3 и 4 описаны процессы фторирования и электролитического восстановления TiF_4 в расплаве фторидных солей, являющиеся ключевыми процессами фторидной технологии получения титана. Не менее важная стадия предлагаемой фторидной технологии титана – процесс отмывки полученного катодного осадка от солей электролита, состав основных компонентов которого приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав основных компонентов катодного осадка, образующегося при электролитическом восстановлении титана

Элемент	Содержание, % мас.
Ti	42,50
LiF	28,75
KF	27,03
NaF	1,72

Необходимо отметить, что в катодном осадке находятся и другие элементы, такие как Si, B, P и др. Однако их содержание несопоставимо мало, по сравнению с указанным в таблице 5.1, поэтому они не могут оказывать существенного влияния на чистоту получаемого титанового порошка. Также в катодном осадке присутствуют комплексные оксидные соли титана вида Me_2TiO_3 , где $Me = Na, K, Li$, сорбирующиеся на частицах получаемого продукта при протекании процесса электролиза. Кроме того, катодный осадок содержит комплексные фторидные соединения, например Me_2TiF_6 , которые полностью не разлагаются в ходе электролиза. Однако их концентрация пренебрежимо мала по сравнению с основными компонентами

катодного осадка, поэтому их влиянием на чистоту отмытого катодного осадка также можно пренебречь.

Таким образом для получения титанового порошка высокой степени чистоты, его необходимо отмыть от следующих примесей:

- фторидных солей электролита (FLiNaK) – LiF, KF, NaF,
- комплексных титансодержащих солей (образующихся при поглощении тетрафторида титана расплавом фторидных солей),
- микропримесей, вносимых за счет исходного титансодержащего сырья и солей фторидного электролита, а также за счет коррозии материала оборудования.

Для этого необходимо найти и апробировать эффективный способ отмытки титанового осадка, полученного путем электролиза из фторидных расплавов, а также разработать технологическую последовательность операций его осуществления в промышленных условиях.

При проведении исследований установлено, что осадок порошка титана с электролитом при охлаждении катода до комнатной температуры очень прочно скрепляется с материалом катода.

Так, при использовании катода из графита, снять осадок с его поверхности практически невозможно. С других испытанных катодных материалов осадок снимался только при охлаждении катода в жидком азоте. При этом вместе с катодным осадком с катода удалялась видимая на глаз пленка толщиной 1-2 мм из материала катода. При измельчении осадка и его отмывке титановый порошок загрязнялся примесями материала катода. Такое загрязнение титанового порошка примесями удалось исключить при использовании катода из титана.

5.2. Условия проведения процесса отмытки

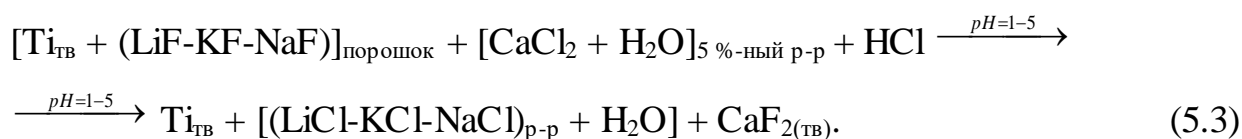
Рассмотрим *два способа* отмытки:

- 1) растворение предварительно измельченного катодного осадка в неорганических кислотах с последующей фильтрацией и сушкой «кислотная отмывка»;

2) отмывка катодного осадка безводным HF с последующей его регенерацией.

Отмывку электролитического порошка титана *первым способом* от фторидных солей электролита выполняли по следующей методике. Куски электролитического титана, находящиеся в смеси с фторидным электролитом, тщательно истирали в агатовой ступке. При истирании титансодержащих порошков они не должны загрязняться дополнительными примесями.

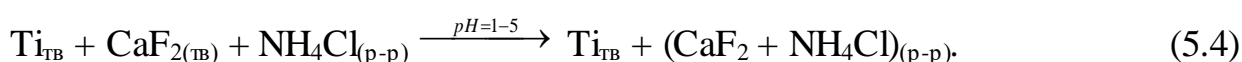
1. Растертый порошок сначала отмывали 5 %-ным раствором хлорида кальция в соляной кислоте в соотношении Т : Ж = 1 : 10. Схема процесса:



Для того, чтобы исключить загрязнения примесями, присутствующими в материале оборудования, для отмывки использовали емкости, изготовленные из материала, стойкого к истиранию. Чтобы процесс протекал с приемлемой скоростью, отмывку проводили при 60-70 °С.

2. Образовавшуюся пульпу фильтровали на вакуумном фильтре через воронку Бюхнера и отделяли отфильтрованный осадок.

3. Полученный осадок отмывали от образовавшегося фторида кальция в 30 %-ном растворе хлорида аммония в соляной кислоте в соотношении Т : Ж = 1 : 10 по реакции:



4. Пульпу, полученную в результате растворения осадка, фильтровали на вакуумном фильтре через воронку Бюхнера или отделяли осадок декантацией.

5. Осадок титанового порошка с примесями солей промывали еще 2 раза по вышеприведенной методике (п.п. 1-4).

6. Полученный титансодержащий осадок промывали в 15-17 %-ном растворе HCl, затем деионизированной водой до нейтрального значения pH, а образующуюся пульпу отфильтровывали или разделяли декантацией. Порошок титана высушивали при 80-90 °С.

7. Отбирали пробу и герметично упаковывали ее в заранее подготовленный контейнер (пробирку, бюкс или полиэтиленовый пакет).

Описанная методика опробована в лабораторных условиях. Потери титана при отмывке не превышали 0,5 %. Это обусловлено особенностями проведения процесса отмывки, при которых фторидные соли электролита хорошо растворяются в неорганических кислотах, а титановый порошок практически нерастворим в них.

При проведении отмывки титанового порошка от электролита было установлено, что образующиеся суспензии практически не фильтруются, а при центрифугировании увеличивается трудоемкость отделения осадка от раствора и происходит потеря значительной части осадка при его снятии с поверхности пробирки, в которой происходит центрифугирование. Поэтому, в основном, порошок и раствор разделяли методом декантации (отстаивания). Этим также объясняется довольно низкий выход титанового порошка в процессе отмывки. Внешний вид катодного осадка показан на рис. 5.1.



Рисунок 5.1 – Внешний вид катодного осадка

В ходе отработки режимов отмывки было также установлено, что из-за большой твердости титанового порошка происходит сильное истирание термостойких стаканов и загрязнение порошков титана примесями. В частности стаканы из стекла «Пирекс» содержат до 12 % мас. V_2O_5 и другие примеси. Для того, чтобы такого загрязнения не происходило вместо стаканов из термостойкого стекла использовали кварцевые стаканы.

Отмытый от солей электролита электролитический порошок титана и плавленный титан показаны на рис. 5.2.



а)



б)

а) порошок электролитического титана; б) плавленный титан

Рисунок 5.2 – Отмытый от солей электролита электролитический титан

Для выделения образовавшегося титанового порошка из катодного осадка необходим реагент, в котором все компоненты солевого расплава (LiF , NaF , KF и $\text{Li}_2(\text{K}_2, \text{Na}_2)\text{TiF}_6$) имели хорошую растворимость, а титановый порошок оставался в первоначальном твердом состоянии. Такими свойствами обладает безводный HF , поэтому при взаимодействии катодного осадка с HF порошок титана легко отделяется от солей фторидного электролита.

Отмывку катодного осадка *вторым способом* проводили в безводном HF . В связи с тем, что катодный осадок после проведения процесса электролиза состоит из фторидных солей электролита (FLiNaK) в смеси с титановым порошком, то следует ожидать, что наилучшим растворителем этих солей является безводный HF . Для NaF и KF существуют диаграммы плавкости $\text{MeF} \cdot x\text{HF}$ ($\text{Me} - \text{Na}, \text{K}$) изображенные на рис. 5.3 и 5.4 [108, 109].

Образование $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ происходит в широком температурном диапазоне (20-250 °C) при условии, что давление HF в исходной газовой фазе выше равновесного давления HF над $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ при выбранной температуре. Чаще всего процесс проводят при 100 °C в соответствии с уравнением:



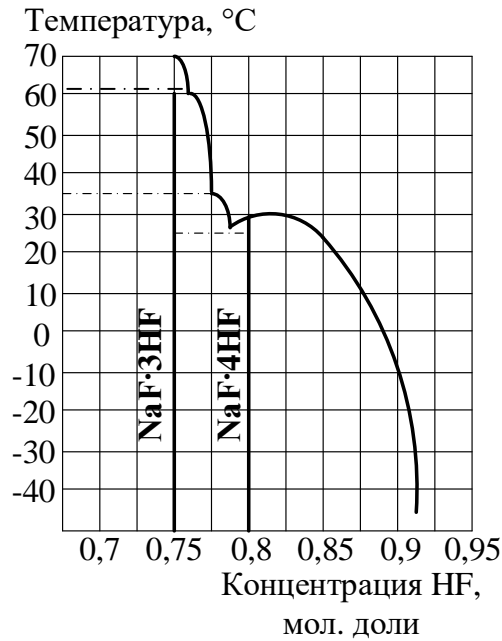


Рисунок 5.3 – Диаграмма плавкости системы NaF-HF

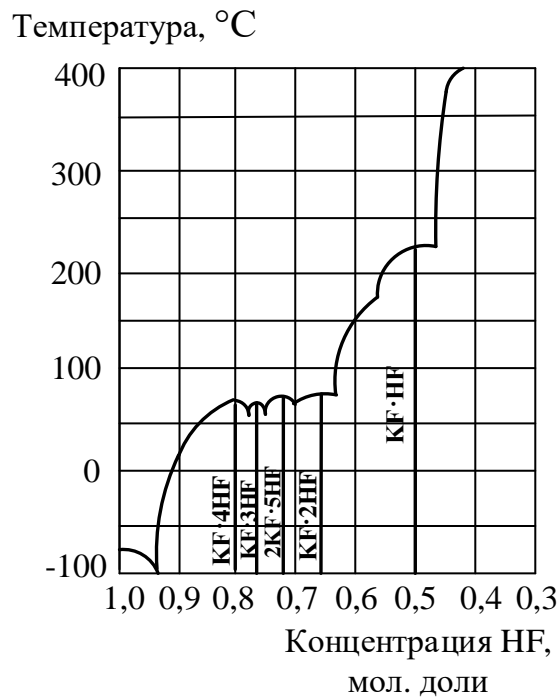


Рисунок 5.4 – Диаграмма плавкости двойной системы KF-HF (диаграмма Кэди)

Синтез полигидрофторидов протекает при повышенной концентрации HF в газовой фазе и температуре ниже 60 °C. В атмосфере 100 %-ного HF полигидрофториды NaF·2HF, NaF·3HF и NaF·4HF образуются при температурах не выше соответственно 60, 50 и 40 °C.

Полигидрофториды натрия – неустойчивые химические соединения. На воздухе $\text{NaF} \cdot 2\text{HF}$ диссоциирует с образованием бифторида за 10-15 мин, а $\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$ разлагается до $\text{NaF} \cdot 2\text{HF}$ за 2-3 мин. Из гидрофторидов натрия в промышленности чаще всего применяют бифторид.

Из приведенных данных следует, что $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ в интервале температур 40-70 °С имеет низкое давление паров. Поэтому NaF можно использовать в качестве эффективного поглотителя HF . Применение этого сорбента выгодно потому, что образующийся по реакции (5.1) $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ разлагается при умеренной температуре.

Давление паров HF над расплавом $\text{KF} \cdot \text{HF}$ определяется соотношением KF и $\text{KF} \cdot \text{HF}$ над твердым $\text{KF} \cdot \text{HF}$, но оно не зависит от степени его разложения. При 206-327 °С давление HF над твердым $\text{KF} \cdot \text{HF}$ значительно ниже, чем над $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ в тех же условиях. Поэтому KF является более эффективным поглотителем HF , чем NaF .

Растворимость фторидов Li , Na и K в безводном HF приведена на рис. 5.5, 5.6 и 5.7 [110, 111].

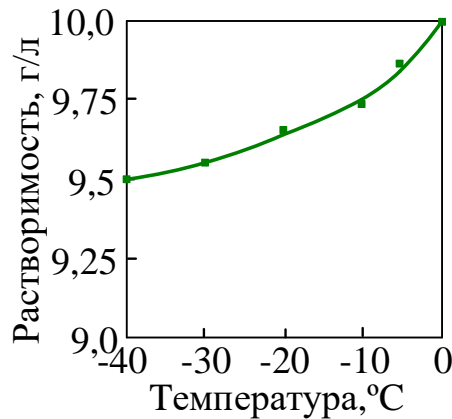


Рисунок 5.5 – Растворимость LiF в HF

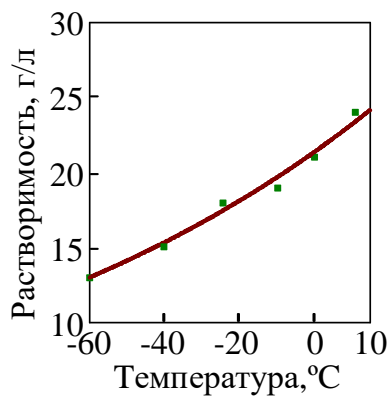


Рисунок 5.6 – Растворимость NaF в HF

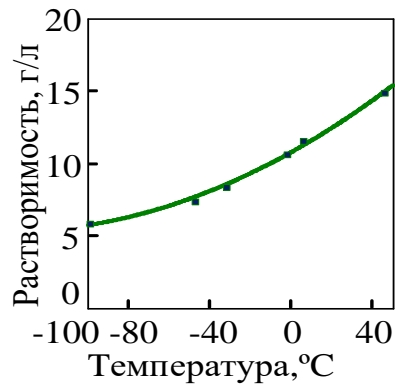


Рисунок 5.7 – Растворимость KF в HF

В температурном диапазоне от -40 до 0 °C растворимость LiF незначительно увеличивается от 9,5 до 10,0 г/л. Растворимость KF в температурном диапазоне от -100 до 40 °C возрастает от 6 до 15 г/л, а растворимость NaF возрастает от 13 до 24 г/л с увеличением температуры от -60 до 10 °C.

Из анализа полученных данных можно сделать вывод о том, что химические соединения KF, NaF, LiF имеют хорошую растворимость в HF. Для того, чтобы выбрать температуру процесса отмывки, рассмотрим зависимость изменения давления паров безводного фтороводорода от температуры (рис. 5.8) [112-114].

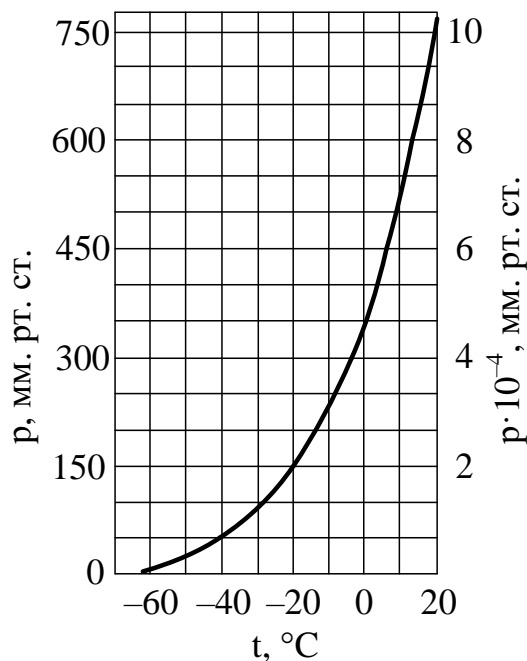


Рисунок 5.8 – Изменение давления паров жидкого фтороводорода от температуры

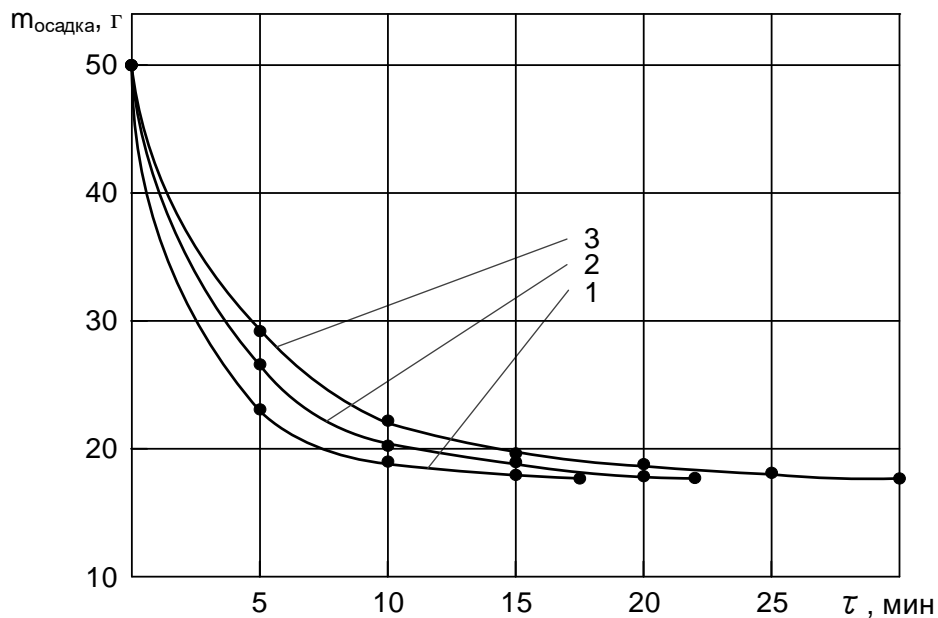
Чтобы давление паров HF было незначительным, выбираем температуру ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), поскольку при этой температуре давление паров HF незначительное (не превышает 7 мм рт. ст). Процесс растворения фторидов K и Na протекает по реакции [115]:



где n – количество молей HF в зависимости от температуры процесса.

Используя данные по растворимости LiF, NaF и KF в безводном HF, выполнены исследования влияния температуры отмывки в диапазоне ($-40\div-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) безводным HF на качество (содержание примесей) получаемых титановых порошков. Такие условия достаточно легко обеспечить, используя герметичную аппаратуру и холодильную установку.

При проведении отмывки были использованы полученные электролитическим методом катодные осадки массой 50 г [116]. 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 [117]. Результаты исследований изменения массы катодного осадка в зависимости от температуры приведены на рис. 5.9.



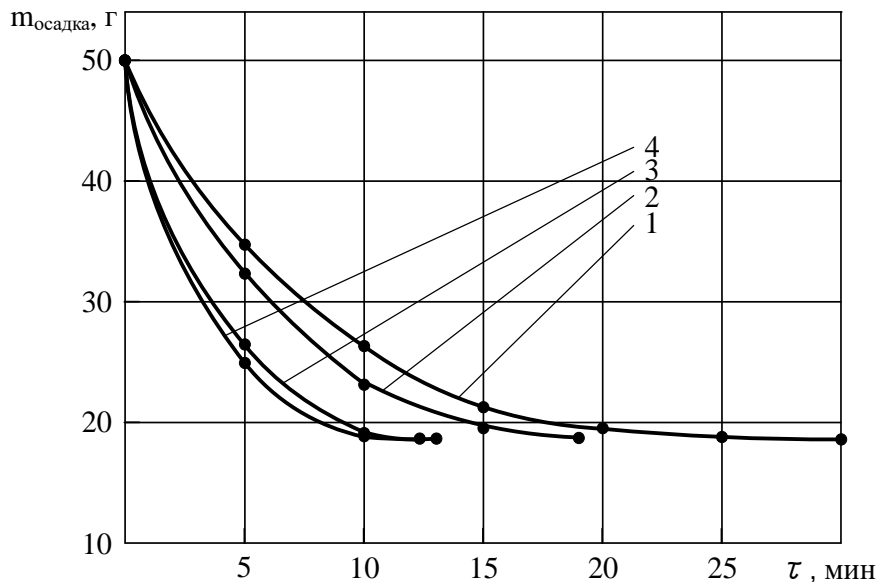
Температура процесса отмывки: 1 – $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 5.9 – Влияние температуры отмывки на изменение массы катодного осадка

Полученные результаты показывают, что при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ уменьшение массы катодного осадка происходит за минимальное время – 20-22 мин. При увеличении

температуры отмывки резко возрастает давление паров HF, находящегося в газовой фазе, и процесс отмывки становится неэффективным. Исследовано влияние избытка HF на скорость растворения фторидных солей, находящихся в катодном осадке при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты исследований представлены на рис. 5.10. Показано, что при увеличении избытка HF от 5 до 20 % об. время растворения фторидных солей, находящихся в катодном осадке, уменьшается. Эти соли 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 процесс растворения осадка необходимо проводить при 20 %-ном избытке HF [118].

Катодный осадок предварительно измельчали для того, чтобы увеличить его удельную поверхность и обеспечить высокую скорость растворения в безводном HF.



Температура процесса отмывки $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$; избыток HF: 1 – 5 % об.; 2 – 10 % об.; 3 – 20 % об.; 4 – 30 % об.

Рисунок 5.10 – Влияние избытка HF на скорость растворения фторидных солей катодного осадка

В процессе «кислотной» отмывки и отмывки безводным HF использовались реагенты высокой степени чистоты (например, HF ГОСТ 17746-96), поэтому загрязнение примесями, присутствующими в реагентах, было незначительным (менее 10 ppm).

5.3. Характеристики титанового порошка

В таблице 5.2 проведено сравнение химического состава титанового порошка, полученного в результате отмычки безводным HF, при проведении «кислотной» отмычки и высушенного в инертной среде с химическим составом титановой губки.

Таблица 5.2 – Состав электролитического титанового порошка после отмычки безводным HF

Элемент	Содержание после отмычки безводным HF, % мас.	Содержание после «кислотной» отмычки, % мас.	Содержание титана в губке марки 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	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	

Al, Mg, Pb, Zr	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Не регламентируется
C	0,03	–	$< 1,5 \cdot 10^{-1}$
N	0,002	–	$< 2 \cdot 10^{-1}$
O	0,07	–	$< 2 \cdot 10^{-1}$

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 марки 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 5.3 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. Полученный титановый порошок обладает твердостью 84-85 единиц по шкале Роквелла (*HRA*), поэтому он относится к веществам с очень высокой твердостью.

Таблица 5.3 – Гранулометрический состав титанового порошка, полученного электролизом из фторидного расплава LiF (22,37 %) - KF (60,92 %) - NaF (8,96 %) - TiF₄ (7,75 %)

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

Выводы по главе 5

Выполнены исследования двух технологий отмывки титанового порошка от фторидных солей катодного осадка – «кислотной» отмывки и отмывки с помощью безводного HF. Применение безводного HF обеспечивает ряд преимуществ, состоящих в:

- практически полном исключении выбросов твердых, жидких и газообразных химически вредных веществ в окружающую среду;
- многократном использовании основного реагента (безводного HF) за счет его рецикла в процессе отмывки;
- получении титанового порошка, в котором содержание примесей после отмывки от фторидной эвтектики не превышает 0,1 %, что гораздо меньше, чем в титановом порошке марок ТГ-Тв и др.;
- обеспечении низких концентраций как металлических примесей, так и примесей неметаллов – С, О, N. Последнее обстоятельство особенно важно, поскольку при низком содержании неметаллических примесей обеспечивается ключевое свойство титана – его пластичность и возможность использования в процессах изготовления деталей, работающих в «напряженных» условиях.
- получении титанового порошка, соответствующего требованиям к материалу для изготовления изделий из компактного титана и его сплавов.

В результате фторидная технология имеет низкую себестоимость переработки дешевого исходного сырья (рутилового и ильменитового концентратов) и высокое качество полученных титановых порошков по сравнению с используемой в настоящее время хлоридной технологией (Kroll-процессом).

ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ

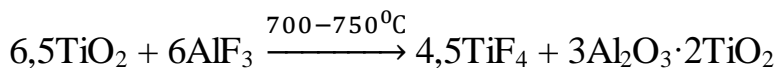
Принципиальная схема фторидной технологии синтеза титанового порошка из ильменитового или рутилового концентратов показана на рис. 6.1. Поскольку ильменитовый концентрат имеет более сложный состав по сравнению с рутиловым, поэтому при фторидной переработке рутилового концентрата определенные стадии процесса, указанные в схеме, не проводятся.

Схема состоит из 4-х основных линий:

- 1) линии запуска процесса;
- 2) линии фторирования;
- 3) линии электролитического получения титана;
- 4) линии отмывки титанового порошка от солей фторидного электролита.

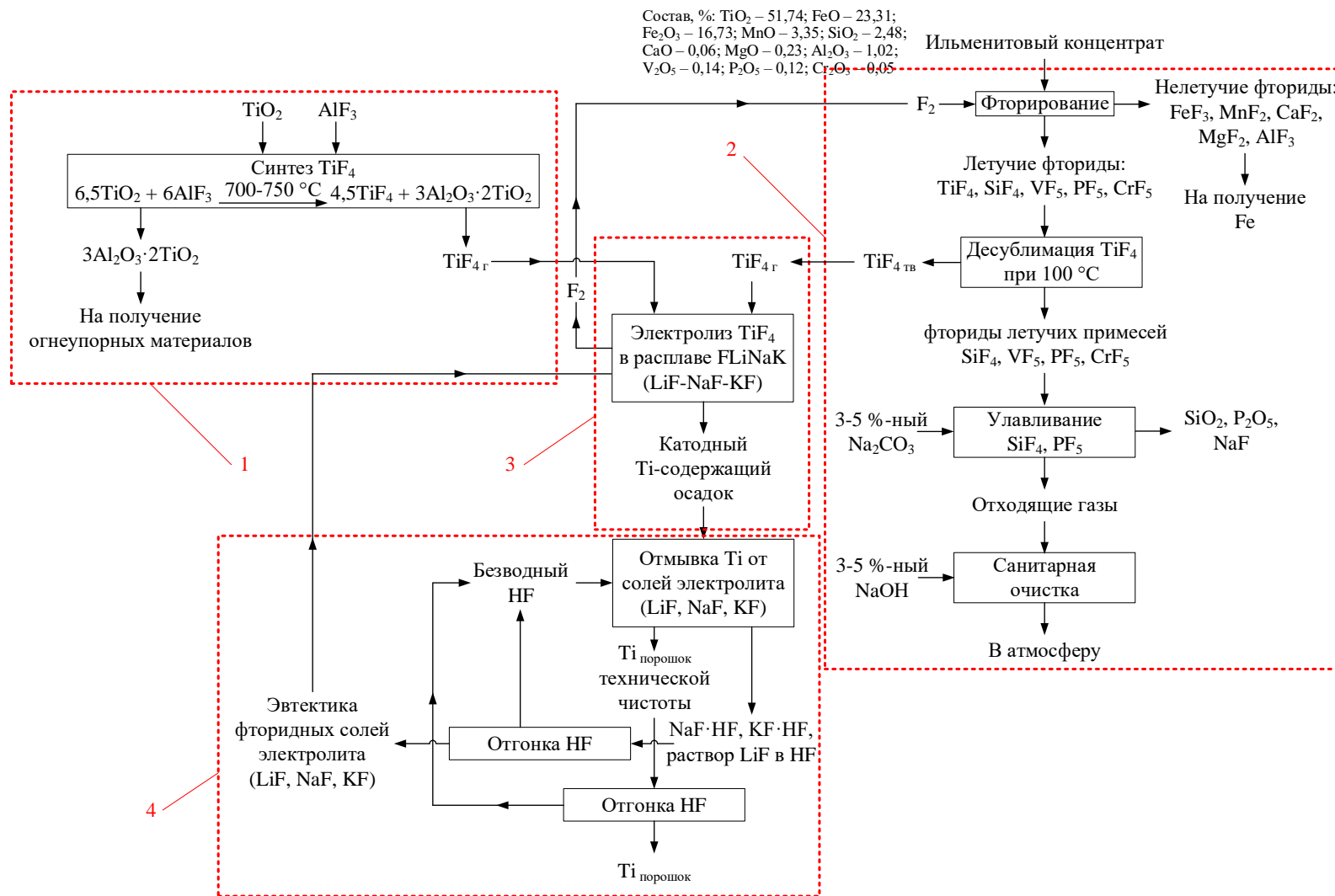
6.1. Линия запуска процесса

Для запуска предлагаемой фторидной технологии необходимо синтезировать TiF_4 . Этот процесс описывается реакцией:



Принципиальная схема запуска фторидного процесса приведена на рис. 6.2.

Исходные порошки TiO_2 и AlF_3 смешивают и образовавшуюся смесь обжигают при 700-750 °С. Исходные вещества (порошки TiO_2 и AlF_3) и побочный продукт $3Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$ 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 $3Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$ с помощью пористого фильтра из монель металла не представляет трудностей. Очищенный от твердых частиц TiF_4 поступает в линию электролиза на электролитическое выделение титана, а образовавшийся $3Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$ обладает низкой теплопроводностью, поэтому его можно использовать в качестве огнеупорного материала для высокотемпературных печей.



1 – линия запуска процесса; 2 – линия фторирования; 3 – линия электролитического получения титана; 4 – линия отмывки титанового порошка от солей фторидного электролита

Рисунок 6.1 – Принципиальная схема фторидной технологии синтеза титанового порошка из ильменитового или рутилового концентратов



Рисунок 6.2 – Принципиальная схема линии запуска процесса для синтеза тетрафторида титана

6.2. Линия фторирования исходных концентратов элементарным фтором

В процессе электролитического получения титана на аноде электролизера образуется элементарный фтор (анодный газ), который возвращается (рециклируется) для проведения процесса фторирования ильменитового или рутилового концентратов. Принципиальная схема фторирования этих концентратов изображена на рис. 6.3.

Исходный ильменитовый или рутиловый концентраты поступают на **2-ую стадию фторирования**, предназначенную для **улавливания избытка фтора**, отходящего с **1-ой стадии**. Этот процесс описывается реакциями:



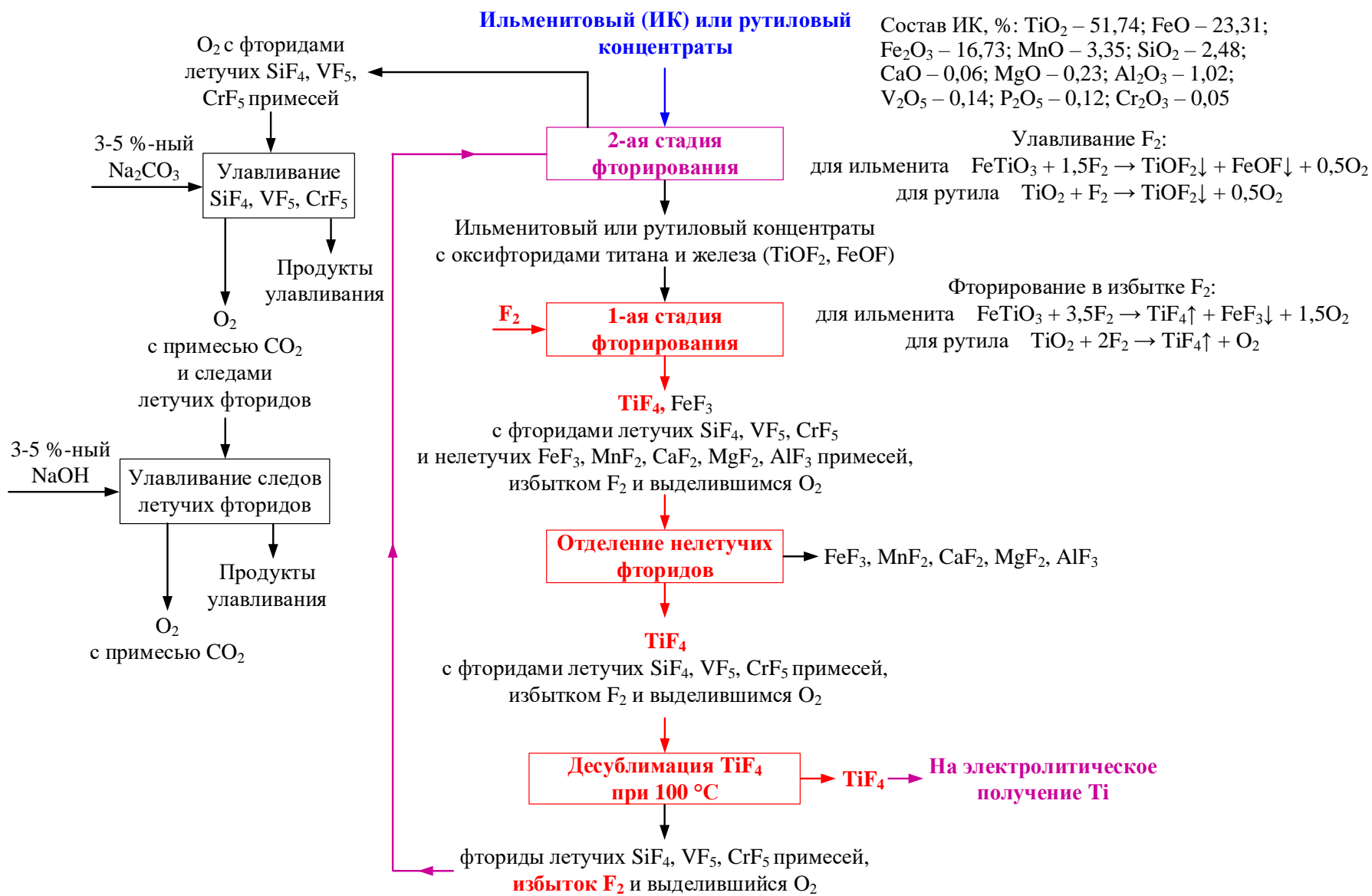
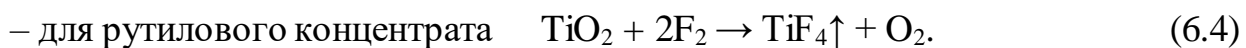


Рисунок 6.3 – Принципиальная схема фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов элементарным фтором

Газовая фаза, отходящая со 2-ой стадии, содержащая O_2 с фторидами летучих SiF_4 , VF_5 , CrF_5 примесей поступает на санитарную очистку с использованием 3-5 %-ного раствора Na_2CO_3 . Для улавливания следовых количеств фторидов, содержащихся в газовой фазе, применяют 3-5 %-ный раствор $NaOH$.

Ильменитовый или рутиловый концентраты с оксифторидами титана и железа ($TiOF_2$, $FeOF$), образующимися в избытке твердой фазы по реакциям (6.1) и (6.2), направляются на **1-ую стадию фторирования, предназначенную для синтеза фторидов элементов в избытке элементарного F_2** . При этом протекают реакции фторирования:



Содержащиеся в твердой фазе оксифториды титана и железа фторируются по реакциям:

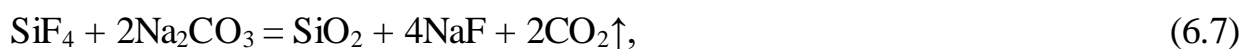


В результате фторирования в избытке F_2 образуется пыле-газовая фаза, содержащая фториды основных компонентов TiF_4 , FeF_3 с фторидами летучих (SiF_4 , VF_5 , CrF_5) и нелетучих (FeF_3 , MnF_2 , CaF_2 , MgF_2 , AlF_3) примесей, избытком F_2 и выделившимся O_2 . Затем пыле-газовая фаза направляется на выделение нелетучих фторидов (FeF_3 , MnF_2 , CaF_2 , MgF_2 , AlF_3) из газового потока. В результате получают газовую фазу, состоящую из TiF_4 с фторидами летучих SiF_4 , VF_5 , CrF_5 примесей, избытком F_2 и выделившимся O_2 .

Из полученной газовой фазы при $100\text{ }^\circ\text{C}$ десублимируют TiF_4 , который направляют на электролитическое получение титанового порошка. Поскольку температуры конденсации (десублимации) фторидов летучих примесей значительно ниже, чем у TiF_4 , они остаются в газовой фазе.

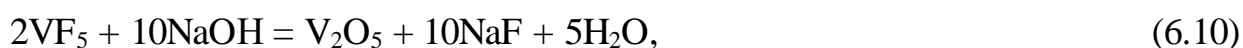
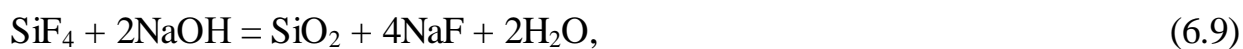
Оставшуюся после десублимации TiF_4 газовую фазу, состоящую из фторидов летучих примесей (SiF_4 , VF_5 , CrF_5), элементарного F_2 и выделившегося O_2 направляют на **2-ую стадию фторирования для улавливания фтора** в избытке ильменитового или рутилового концентратов по реакциям (6.1) и (6.2).

Газовую фазу после улавливания F_2 , состоящую из O_2 с фторидами летучих примесей (SiF_4 , VF_5 , CrF_5) подают на улавливание SiF_4 , VF_5 , CrF_5 взаимодействием с 3-5 %-ным раствором карбоната натрия по реакциям [107]:



Степень улавливания фторсодержащих газов в этом процессе составляет ~95 %.

Для обеспечения санитарных норм к газам, сбрасываемым в атмосферу, газовую фазу после обработки карбонатом натрия направляют на удаление следовых количеств фторидов при обработке 3-5 %-ным раствором гидроксида натрия по реакциям:



Степень улавливания фтора и фторсодержащих газов при взаимодействии с NaOH равна ~95 %.

Обработка фторсодержащей газовой фазы 3-5 %-ными растворами карбоната и гидроксида натрия позволяет провести эффективное удаление фтора и летучих фторидов и обеспечить их концентрацию в сбрасываемых газах ниже предельно допустимого значения, равного 0,15 мг/дм³ [119-126].

Для более тонкой очистки фторсодержащего газового потока от твердых частиц предназначены фильтры 8, в которых в качестве фильтрующих элементов используют полые трубки из прессованного монель металла. Регенерацию фильтрующих элементов проводят обратным током инертного газа – аргона за счет резкого увеличения его давления в течение очень короткого промежутка времени (шоковая регенерация). Выделившуюся твердую фазу собирают в бункерах сбора пыли 9.

Тетрафторид титана выделяют из газового потока десублимацией в конденсаторе 10. Для этого внутрь охлаждающих элементов этого конденсатора подают охладитель, обеспечивающий охлаждение газового потока с 300 до 100 °С.

После образования определенного количества твердого TiF_4 на наружной поверхности охлаждающих элементов конденсатор 10 регенерируют. Для этого фторсодержащий газовый поток направляют в параллельный конденсатор, а во внутреннюю полость охлаждающих элементов подают теплоноситель, обеспечивающий их нагревание до температуры выше температуры сублимации TiF_4 (выше $285,5\text{ }^\circ\text{C}$). В результате прилегающий к охлаждающим элементам слой TiF_4 переходит в газообразное состояние (сублимируется), а основная масса твердого TiF_4 удаляется в емкость 11.

Отходящую со 2-ой стадии фторирования фторсодержащую газовую фазу после прохождения фильтра отделения пыли 8 подают на улавливание летучих фторидов в реактор 12 и затем в скруббер 13. Остающиеся в газовой фазе O_2 и CO_2 насосом 14 сбрасывают в атмосферу.

6.3. Линия электролитического получения титана из тетрафторида

Накапливающийся в емкости 11 твердый TiF_4 поступает в линию электролитического получения титана. Поскольку процесс электролиза проводят в расплаве фторидных солей щелочных металлов, то для насыщения этого расплава тетрафторидом титана его необходимо предварительно нагреть и перевести в газообразное состояние. Принципиальная схема электролитического получения титанового порошка в эвтектике фторидных солей Li, Na и K приведена на рис. 6.4.

Перед проведением процесса электролиза необходимо синтезировать фторидный электролит. Поскольку LiF и NaF – негигроскопичные соединения, а KF обладает гигроскопичностью, то для получения фторидной эвтектики применяют фториды Li и Na, а калий добавляют в виде его гидрофторида – $KF \cdot HF$ (KHF_2). Преимущество такого процесса состоит в том, что KHF_2 имеет низкую температуру плавления – $239\text{ }^\circ\text{C}$. Наоборот температуры плавления LiF и NaF очень высокие – 870 и $992\text{ }^\circ\text{C}$, поэтому при постепенном выделении HF из KHF_2 образуется $NaF \cdot nHF$, температура плавления которого не превышает $300\text{ }^\circ\text{C}$, а LiF обладает высокой растворимостью в HF. В результате процесс синтеза фторидной

эвтектики будет протекать при температуре не выше 300 °С. При постепенном увеличении температуры до 454 °С выделяющийся в газовую фазу HF полностью удаляется из расплава и происходит образование фторидной эвтектики LiF-NaF-KF. Выделившийся HF поступает в процесс отмывки катодного осадка от фторидных солей электролита.

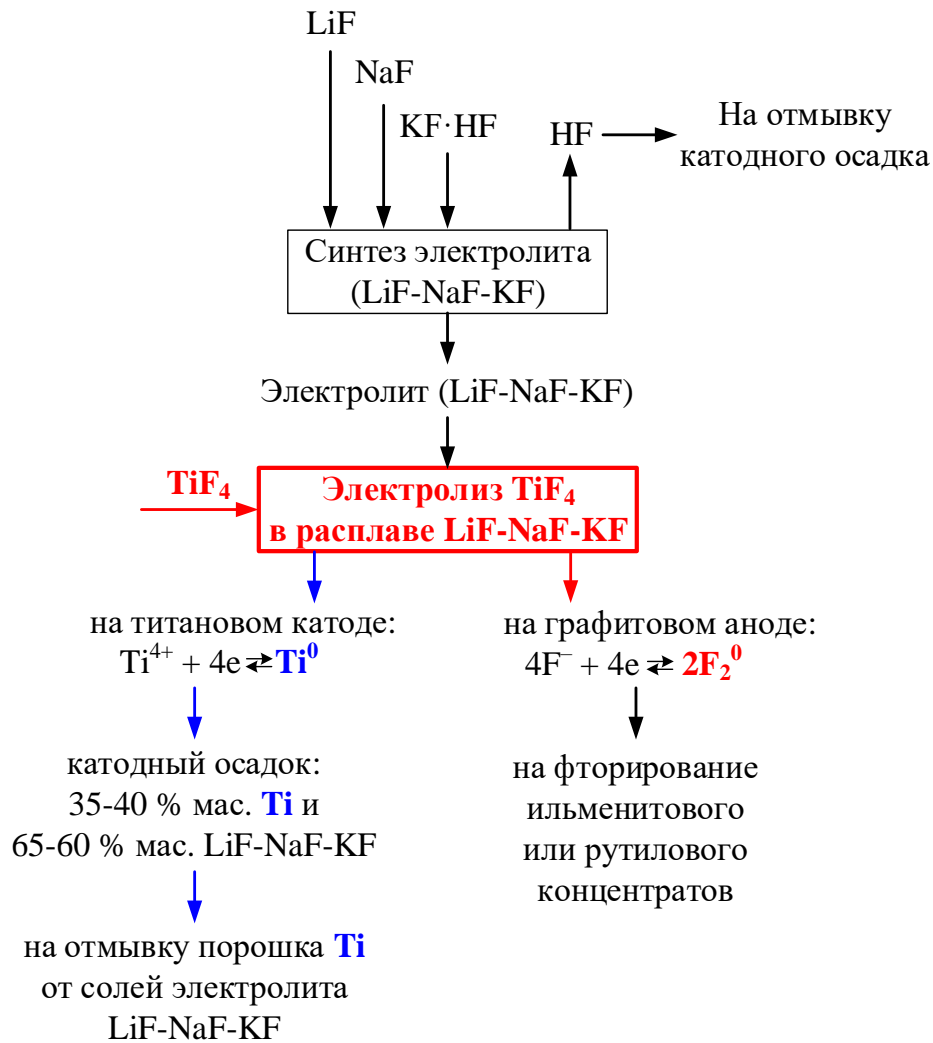


Рисунок 6.4 – Принципиальная схема электролитического получения титанового порошка

В процессе насыщения этой эвтектики тетрафторидом титана до концентрации 3 % по титану (7,75 % в пересчете на TiF₄) ее температура плавления увеличивается на ~50 °С, поэтому электролиз необходимо проводить при незначительном ее перегреве – 550 °С. При этом обеспечиваются условия как для устойчивого проведения процесса, так и минимальное коррозионное воздействие фторидных сред на материал аппаратуры.

В процессе электролиза на катоде образуется катодный осадок, содержащий 35-40 % титанового порошка, который направляют на отмывку титана от солей электролита, а на аноде – элементный фтор, который возвращают (рециклируют) в процесс фторирования.

6.4. Линия отмывки титанового порошка от солей фторидного электролита

Эта линия состоит из 2-х блоков:

- измельчения катодного осадка,
- отмывки катодного осадка безводным фтороводородом.

Принципиальная схема линии отмывки титанового порошка от солей фторидного электролита показана на рис. 6.5. Полученный в процессе электролиза катодный осадок после охлаждения поступает на измельчение в щековую дробилку, в которой куски размером 200-300 мм измельчаются до кусков размером 8-12 мм. Затем эти куски в шаровой мельнице измельчаются до частиц размером 1-2 мм.

Измельченный катодный осадок поступает на отмывку от фторидных солей электролита безводным HF. Этот процесс проводят в 3 ступени в противотоке реагентов. Катодный осадок поступает на 1-ую, а безводный HF на 3-ю ступени.

После каждой из ступеней образуются частично отмытые от фторидных солей электролита катодные осадки (осадки после 1-ой, 2-ой и 3-й ступеней) и растворы LiF, NaF·nHF, KF·mHF и примесей в HF (после 3-й, 2-ой и 1-ой ступеней). Титановый порошок после 3-й ступени направляется на отгонку от HF, которые обезвреживаются растворами Na₂CO₃ и NaOH.

Образовавшийся титановый порошок является конечным продуктом технологического процесса. Из него изготавливают компактный титан или его сплавы. Из раствора LiF, NaF·nHF, KF·mHF и примесей в HF после 1-ой ступени удаляют примеси, затем отгоняют HF, который возвращают на 3-ю ступень отмывки. Фторидные соли электролита (LiF, NaF, KF) возвращают в процесс электролитического получения титана.

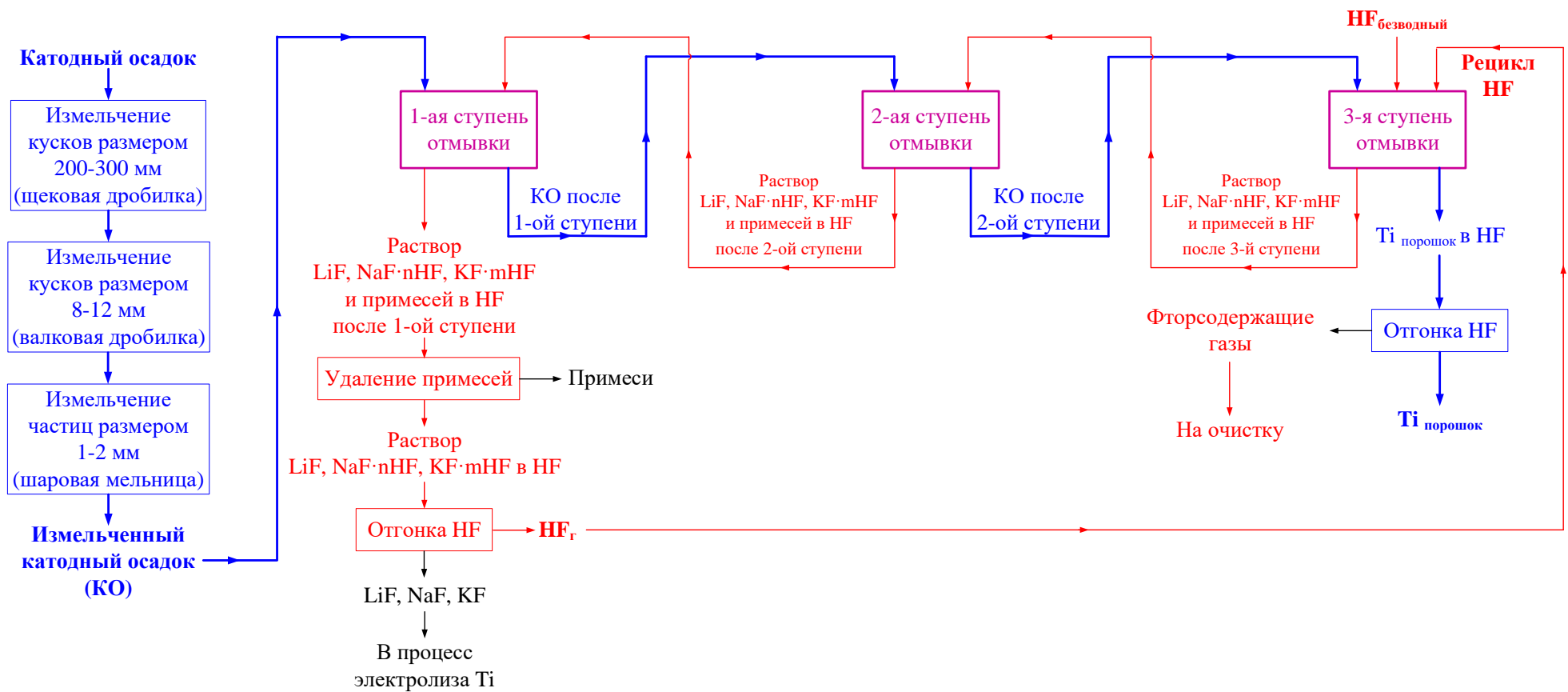


Рисунок 6.5 – Принципиальная схема отмывки титанового порошка от фторидных солей электролита и примесей

После отгонки HF от фторидных солей их направляют на повторное использование в электролизер, а безводный HF вновь возвращают в процесс отмывки. Титановый порошок после проведения процесса отмывки содержит незначительные количества безводного HF. Для удаления микроколичеств HF порошок титана сушат в герметичной печи 7. Этот процесс проводят при 80-120 °С в инертной среде (сухой аргон или гелий). Высушенный порошок титана упаковывают в герметичные пластиковые контейнеры и направляют потребителю.

Пары воды, микроколичества безводного HF и частицы титана в виде пыли, выходящие из сушильной печи, улавливают 5-7 %-ным раствором Na_2CO_3 в абсорбционной колонне, футерованной фторопластом.

Выводы по главе 6

Для решения проблемы получения титановых порошков высокой степени чистоты на основании полученных экспериментальных результатов нами предложена фторидная технология получения высокочистого титана, которая основывается на следующих процессах:

– фторировании ильменитовых и рутиловых концентратов элементарным фтором при 580-830 К и 550-700 °С, кинетика которого описывается уравнениями Гистлинга и Яндера соответственно;

– электролитическом восстановлении образовавшегося в процессе фторирования тетрафторида титана во фторидной эвтектике LiF-NaF-KF при 490-590 °С, катодной плотности в пределах 4,2-6,3 А/см², выходе по току 41,3-48,5 % и количестве электричества 20-27,5 А·ч.;

– отмывке полученного титанового порошка от солей электролита безводным HF при -40 °С. Для того, чтобы время не превышало 10 мин отмывки необходимо проводить в 20 %-ном избытке HF относительно стехиометрически количества.

Предлагаемая фторидная технология имеет ряд существенных преимуществ как перед используемым в промышленной практике магнетермическим процессом

восстановления тетрахлорида титана, так перед современными электролитическими процессами получения титановых порошков из диоксида титана, которые состоят в:

- отсутствию необходимости использования углерода для связывания кислорода в CO и CO_2 в процессе хлорирования исходного сырья по сравнению со фторидным процессом;
- более легком отделении от примесей образовавшегося при фторировании тетрафторида титана во фторидном процессе по сравнению с хлоридной технологией;
- более высокой скорости растворения тетрафторида титана в расплаве эвтектики фторидных солей по сравнению с диоксидом титана в процессе электролиза;
- многократном рециклировании образующегося в процессе электролиза элементного фтора на фторирование исходного сырья;
- возможности многократного использования безводного фтороводорода при проведении отмывки образовавшегося титанового порошка от фторидных солей щелочных металлов, содержащихся в катодном осадке;
- повторном использовании фторидных солей щелочных металлов, выделяемых из катодного осадка и возвращаемых в процесс электролитического получения титановых порошков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

От выбора способов переработки ильменитовых и рутиловых концентратов зависит возможность создания промышленной технологии их переработки и качество получаемого титанового порошка. Предлагаемая фторидная технология является универсальным процессом, предназначенным для переработки титановых концентратов различного состава.

Исследование условий проведения процессов фторирования исходных концентратов, последующего электролитического восстановления титана из его тетрафторида и отмывки титанового порошка от фторидных солей электролита позволяет решить проблемы, возникающие при использовании единственного промышленного метода – Kroll-процесса получения титана. Температуры кипения (сублимации) образующихся в процессе фторирования летучих и нелетучих фторидов значительно отличаются от температуры сублимации тетрафторида титана, поэтому его легко отделить от примесей.

В процессе электролиза фторидных расплавов потенциал выделения титана значительно ниже аналогичных значений потенциалов лития, натрия и калия, что обеспечивает высокое качество получаемых титановых порошков. Применение безводного HF в процессе отмывки образовавшегося при проведении электролиза катодного осадка позволяет обеспечить полноту отделения титановых порошков от образующихся гидрофторидов натрия и калия, а также обеспечить высокую растворимость фторида лития в HF.

Кроме того, во фторидной технологии обеспечивается круговорот (рецикл) двух основных реагентов – элементного фтора в процессе фторирования и безводного HF в процессе отмывки катодного осадка. В качестве побочного продукта при фторировании образуется кислород, улучшающий экологическую ситуацию на предприятии.

Таким образом предлагаемый фторидный процесс позволяет получить не только высококачественный конечный продукт – титановый порошок, но и обеспечить минимальное загрязнение окружающей среды.

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 мин⁻¹, а энергии активации E_a 24,6 и 37,6 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 490-590 °С. Эвтектика, содержащая 0,465 М LiF–0,115 М NaF–0,42 М KF с добавлением в нее 0,03 М (7,75 %) TiF_4 , является оптимальным составом электролита, поскольку обладает минимальной температурой ее плавления ~590 °С из всех изученных в работе расплавов.

3. Для исключения возможности застывания фторидного расплава электролиз необходимо проводить при 490-590 °С, т.е. с небольшим перегревом электролита относительно температуры его плавления. Значения катодной плотности тока должны изменяться в пределах 4,2-6,3 А/см² при выходе по току 41,3-48,5 % и количестве электричества 20-27,5 А·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 °С, 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fray D. Novel methods for the production of titanium / D. Fray // *International Materials Reviews*. – 2008. – V. 53. – № 3. – P. 182-183.
2. McCracken C.G. Review of Titanium-Powder-Production Methods / C.G. McCracken, C. Motchenbacher, D.P. Barbis // *International Journal of Powder Metallurgy*. – 2010. – V. 46. – P. 19-26.
3. Froes F., Eylon D. Powder metallurgy of titanium alloys / F. Froes, D. Eylon // *International Materials Reviews*. – 1990. – V. 35. – P. 162-184.
4. Kraft E. Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies / E. Kraft // Vancouver, EHK Technologies for ORNL. – 2004. – 55 p.
5. Reed T.B. Free Energy of Formation of Binary Compounds: An Atlas of Charts for High-Temperature Chemical Calculations / T.B. Reed // Cambridge: The MIT Press. – 1972. – 81 p.
6. Coughlin J.P. Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy. XII. Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Oxides / J.P. Coughlin // *US Bureau of Mines Bulletin*. – 1954. – 542 p.
7. Mah A.D., Kelley K.K., Gellert N.L., King E.G. and O'Brien C. Thermodynamic properties of titanium-oxygen solutions and compounds / A.D. Mah, K.K. Kelley, N.L. Gellert, E.G. King, C. O'Brien // *Bureau of Mines*. – 1955. – 48 p.
8. Kroll W. The Production of Ductile Titanium / W. Kroll // *Transactions of The Electrochemical Society*. – 1940. – V. 78. – № 1. – P. 35-45.
9. Hunter M.A. Metallic titanium / M.A. Hunter // *Journal of American Chemical Society*. – 1910. – V. 32. – № 3. – P. 330-336.
10. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances / I. Barin // VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, New York. – 1997. – 525 p.
11. Crowley G. How to Extract Low-Cost Titanium / G. Crowley // *Advanced Materials Process*. – 2003. – V. 161. – P. 25-27.
12. Okabe T.H. Preparation and characterization of extra-low oxygen titanium / T.H. Okabe, T. Oishi, K. Ono // *J. Alloys Compd.* 184 (1992) 43–56.

13. Doblin C. Titanium powder from the TiRO™ process / C. Doblin, A. Chryss, A. Monch // *Key Engineering Materials*. – 2012. – V. 520. – P. 95-100.
14. Hansen D.A. Producing titanium powder by continuous vapor-phase reduction / D.A. Hansen, S.J. Gerdemann // *The Journal of The Minerals, Metals*. – 1998. – V. 50. – № 11. – P. 56-58.
15. Van Vuuren D.S. Titanium production via metallothermic reduction of $TiCl_4$ in molten salt: Problems and products / D.S. Van Vuuren, S.J. Oosthuizen, M.D. Heydenrych // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2011. – V. 111. – № 3. – P. 141-147
16. Oh J.M. Deoxidation of Ti powder and preparation of Ti ingot with low oxygen concentration / J.M. Oh, B.K. Lee, C.Y. Suh, S.W. Cho, J.W. Lim // *Mater. Trans.* – 2012. – 53. – P. 1075-1077.
17. Peebles R.E. Investigation of Methods for the Production of High Quality, Low Cost Titanium Alloy Powders / R.E. Peebles, C.A. Kelto // *Powder Metallurgy of Titanium Alloys*. (Warrendale, PA: TMS-AIME). – 1980. – 258 p.
18. Levy J.P. New Developments in Titanium Extraction / J.P. Levy // *Metallurgical Industry*. – 1955. – V. 20. – № 5. – P. 415-418.
19. Denning J.V. Vapour Phase Production of Titanium / J.V. Denning // *Metallurgical Industry*. – 1955. – V. 20. – № 5. – P. 395-398.
20. Ito M. The solubility of MgO in molten $MgCl_2$ - $CaCl_2$ salt / M. Ito, K. Morita // *Mater. Trans.* – 2004. – V. 45. – P. 2712-2718.
21. Kikuchi T. Rapid reduction of titanium dioxide nano-particles by reduction with a calcium reductant / T. Kikuchi, M. Yoshida, S. Matsuura, S. Natsui, E. Tsuji, H. Habazaki, R.O. Suzuki // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2014. – V. 75. – № 9. – P. 1041-1048.
22. Wang W.E. Thermodynamic evaluation of the titanium-hydrogen system / W.E. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1996. – V. 238. – № 1-2. – P. 6-12.
23. Tapphorn R.M. The Solid-State Spray Forming of Low-Oxide Titanium Components / R.M. Tapphorn, H. Gabel // *JOM*. – 1998. – V. 50. – № 76. – P. 45-47.

24. Zuliani G. Process for the Stoichiometric Reduction of Metal Halides in the Gaseous Phase for the Preparation of Special Powder Metals(Ti, Zr, Si) / G. Zuliani // Metall. – 1976. – V.30. – № 10. – P. 934-942.
25. Sohn H.Y. Ti and TiAl powders by the flash reduction of chloride vapors / H.Y. Sohn // JOM. – 1998. – V. 50. – P. 50-51.
26. Harbuck D.D. Gas-Phase Production of Titanium Nitride and Carbide Powders / D.D. Harbuck // Journal Metals. – 1986. – V. 38. – № 9. – P. 47-50.
27. Elliott G.R.B. The continuous production of titanium powder using circulating molten salt / G.R.B. Elliott // JOM. – 1998. – V. 50. – P. 48-49.
28. Elger G.W. et al. Preparation of Submicron Titanium Nitride by Vapor-Phase Reactions / G.W. Elger, D.E. Traut, G.J. Slavens, S.J. Gerdemann // Metallurgical Transactions. – 1989. – № 8, 20B. – P. 493-497.
29. Segall A.E., Papyrin A.N., Conway J.C., Shapiro D. A cold-gas spray coating process for enhancing titanium / A.E. Segall, A.N. Papyrin, J.C. Conway, D. Shapiro // JOM. – 1998. – V. 50. – P. 52-54.
30. Larson H.R., Eagar T.W. The plasma-enhanced recovery of titanium by the electrolysis of titanate slags / H.R. Larson, T.W. Eagar // JOM. – 1998. – V. 50. – P. 56-57.
31. Leland J.D. Economically Producing Reactive Metals by Aerosol Reduction / J.D. Leland // JOM. – 1996. – V. 48. – № 10. – P. 52-55.
32. Tisdale D.G., Toguri J.M., Curlook W. The Vapor Phase Production of Titanium / D.G. Tisdale, J.M. Toguri, W. Curlook // Titanium 1995. – 1996. – V. 2 (London: London Inst, of Met.). – P. 1535-1542.
33. Van Vuuren, D.S. A Critical Evaluation of Processes to Produce Primary Titanium / D.S. Van Vuuren // Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2009. – V. 109. – № 8. – P. 455-461.
34. TZ Minerals International and EHK Technologies. Ti-Metal: The Global Titanium Metal Industry. – 2007. – 258 p.
35. EHK Technologies. Summary of emerging titanium cost reduction technologies, A study for US Department of Energy and Oak Ridge National Laboratory, Subcontract 4000023694. – 2003.

36. Froes F.H. Developments in titanium P/M, University of Idaho, Mines Building, Room 321B.
37. Suzuki R.O. Titanium Powder Prepared by Magnesiothermic Reduction of Ti^{2+} in Molten Salt / R.O. Suzuki, T.N. Harada, T. Matsunaga, T.N. Deura, K. Ono // Metallurgical and Materials Transactions. – 1999. – V. 30B. – № 6. – P. 403-410.
38. Okabe T.H. Deoxidation of titanium aluminide by Ca-Al alloy under controlled aluminum activity / T.H. Okabe, T. Oishi, K. Ono // Metall. Trans. – 1992. – B 23. – P. 583-590.
39. Suzuki K. The high-quality precision casting of titanium alloys / K. Suzuki // JOM. – 1998. – V. 50. – P. 20-23.
40. Niiyama H. Deoxidation equilibrium of solid titanium, zirconium and niobium with calcium / H. Niiyama, Y. Tajima, F. Tsukihashi, N. Sano // J. of the Less-Common Metals. – 1991. – V. 169. – P. 209-216.
41. Hartman A.D. Producing lower-cost titanium for automotive applications / A.D. Hartman, S.J. Gerdemann, J.S. Hansen // JOM. – 1998. – V. 50. – P. 16-19.
42. Finlay W.L. Titanium: Past, Present and Future. Report of the Panel on Assessment of Titanium Availability: Current and Future Needs of the Committee on Technical Aspects of Critical and Strategic Materials. Publication NMAB-392, National Academy Press, Washington D.C. – 1993. – № 1. – P. 208.
43. Crowley G. A new process for titanium extraction and production promises to cut costs and expand applications / G. Crowley // Advantage Material Process. – 2003. – V. 25. – P. 161-165.
44. Wei C. Investigation of Pressing and Sintering Processes of CP-Ti Powder Made by Armstrong Process / C. Wei, Y. Yamamoto, W.H. Peter // Key Engineering Materials. – 2010. – V. 436. – P. 123-130.
45. Gerdemann S.J. Continuous production of titanium powder / S.J. Gerdemann, L.L. Oden, J.C. White // in Proc. 1997 Materials Week «Titanium Extraction and Processing», ed. by B. Mishra, G.J. Kipouros (TMS, Indianapolis, IN, 1997). – P. 49-54.
46. Borok B.A. Obtaining powders of alloys and steels by a complex reduction of oxide mixtures by CaH_2 / B.A. Borok // Trans. Cent. Res. Inst. Ferrous Metall. (Central Scientific Research Institute of Ferrous Metallurgy) – 1965. – V. 43. – P. 69-80.

47. Gerdemann S.J. Continuous production of titanium powder / S.J. Gerdemann, L.L. Oden, J.C. White // Department of Energy, Albany Research Center, 1450 Queen Avenue, S.W., Albany, OR 97321-2198.
48. Froes F.H. The Production of Low-Cost Titanium Powders / F.H. Froes // JOM. – 1998. – V. 50. – № 9. – P. 41-43.
49. McCormick P.G. Application of mechanical alloying to chemical refining / P.G. McCormick // Mater. Trans. JIM. – 1995. – V. 36. – P.161-169.
50. Okabe T.H. Titanium powder production by preform reduction process (PRP) / T.H. Okabe, T. Oda, Y. Mitsuda // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V. 364. – № 1-2. – P. 156-163.
51. Okabe T.H., Kakihira T., Abiko T., in Proc. TMS 2004 Symposium on «Electrochemical Measurements and Processing of Materials», (TMS, Charlotte, North Carolina. – 2004. – P. 67-74.
52. Suzuki R.O. Calciothermic Reduction of Titanium Oxide and in-situ Electrolysis in Molten CaCl_2 / R.O. Suzuki, S. Inoue // Metall. Mater. Trans. – 2003. – V. 34B. – № 6. – P. 287-295.
53. Park I. Production of titanium powder directly from TiO_2 in CaCl_2 through an electronically mediated reaction (EMR) / I. Park, T. Abiko, T.H. Okabe // J. Phys. Chem. Solids. – 2005. – V. 66. – P. 410-413.
54. Henrie T.A., Dolezal H., Kleespies E.K. Magnesium reduction of titanium oxides in a hydrogen atmosphere. U.S. Patent 3,140,170 A, 1964.
55. Boh'var R., Friedrich B., in Proc. EMC 2009, (TMS, Innsbruck, 2009). – P. 1-17.
56. Won C. Titanium powder prepared by a rapid exothermic reaction / C. Won, H. Nersisyan, H. Won // Chem. Eng. J. – 2010. – V. 157. – № 1. – P. 270-275.
57. Nersisyan H. Combustion of TiO_2 -Mg and TiO_2 -Mg-C systems in the presence of NaCl to synthesize nanocrystalline Ti and TiC powders / H. Nersisyan, J. Lee, C. Won // Mater. Res. Bull. – 2003. – V. 38. – № 7. – P. 1135-1146.
58. Eshed M. Reduction of titanium dioxide to metallic titanium conducted under the autogenic pressure of the reactants / M. Eshed, A. Irzh, A. Gedanken // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – № 15. – P. 7066-7069.

59. Zhang Y. A novel chemical pathway for energy efficient production of Ti metal from upgraded titanium slag / Y. Zhang, Z.Z. Fang, Y. Xia, Z. Huang, H. Lefler, T.Y. Zhang, P. Sun, M.L. Free, J. Guo // *Chem. Eng. J.* – 2016. – V. 286. – № 2. – P. 517-527.
60. Zhang Y. Hydrogen Assisted Magnesiothermic Reduction of TiO_2 / Y. Zhang, Z.Z. Fang, P. Sun, T.Y. Zhang, Y. Xia, C.S. Zhou, Z. Huang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016 – V. 138. – P. 6916.
61. Fisher R.L. Deoxidation of titanium and similar metals using a deoxidant in a molten metal carrier. U.S. Patent 4,923,531, 1990.
62. Suzuki R.O. Recycling of Rare Earth Magnet Scraps: Part II Oxygen Removal by Calcium / R.O. Suzuki, A. Saguchi, W. Takahashi, T. Yagura, K. Ono // *Mater. Trans.* – 2001. – V. 42. – № 12. – P. 2492-2498.
63. Okabe T. Preparation and characterization of extra-low-oxygen titanium / T. Okabe, T. Oishi, K. Ono // *J. Alloys Compd.* – 1992. – V. 184. – № 1. – P. 43-56.
64. Oh J.M. Sintering properties of Ti-6Al-4V alloys prepared using Ti/TiH₂ powders / J.M. Oh, B.K. Lee, C.Y. Suh, S.W. Cho, J.W. Lim // *Mater. Trans.* – 2012. – V. 53. P. 1075.
65. Ballard D.E. Reduction of Titanium Dioxide in a Nonequilibrium Hydrogen Plasma / D.E. Ballard, D.C. Lynch // *Met. and Mat. Trans.* – 1997. – V. B, 28B. – P. 1069-1080.
66. Xia Y. Deoxidation of off-grade titanium sponge using magnesium metal in argon and hydrogen mixed gas atmosphere / Y. Xia, Z.Z. Fang, P. Sun, Y. Zhang, T.Y. Zhang, M. Free // *J. Mater. Sci.* – 2017. – V. 52. – P. 4120-4128.
67. Zhang Y. Preparation of low-oxygen-containing Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy powder by direct reduction of oxides / Y. Zhang, Z.Z. Fang, Y. Xia, P. Sun, B. Van Devener, M. Free, H. Lefler, S.L. Zheng // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 308. – P. 299-310.
68. Poulsen E.R. Extractive Metallurgy of Titanium: A Review of the State of the Art and Evolving Production Techniques / E.R. Poulsen, J.A. Hall // *JOM.* – 1983. – V. 35 (6). – P. 60-65.

69. Chen G.Z. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride / G.Z. Chen, D.J. Fray, T.W. Farthing // *Nature*. – 2000. – V. 407. – P. 361-364.

70. Chen G.Z. 2-Forming metal powders by electrolysis / G.Z. Chen // *Advances in Powder Metallurgy. Properties, Processing and Applications. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*. – 2013. – P. 19-41.

71. Schwandt C. Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride / C. Schwandt, D.J. Fray // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 51. – № 1. – P. 66-76.

72. Bhagat R., Dye D., Raghunathan S.L., Talling R.J., Inman D., Jackson B.K., Rao K.K., Dashwood R.J. In situ synchrotron diffraction of the electrochemical reduction pathway of TiO_2 / R. Bhagat, D. Dye, S.L. Raghunathan, R.J. Talling, D. Inman, B.K. Jackson, K.K. Rao, R.J. Dashwood // *Acta Materialia*. – 2010. – V. 58. – № 15. – P. 5057-5062.

73. Alexander D.T.L. The electro-deoxidation of dense titanium dioxide precursors in molten calcium chloride giving a new reaction pathway / D.T.L. Alexander, C. Schwandt, D.J. Fray // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – № 9. – P. 3286-3295.

74. Suzuki R.O. Direct Reduction Processes for Titanium Oxide in Molten Salt / R.O. Suzuki, K. Ono // *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. – 2007. – V. 59. – № 1. – P. 68-71.

75. Suzuki R.O. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl_2 / R.O. Suzuki, K. Ono, K. Teranuma // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2003. – V. 34. – P. 287-295.

76. Suzuki R.O. Reduction of TiO_2 in molten CaCl_2 by Ca deposited during CaO electrolysis / R.O. Suzuki, S. Fukui // *Materials Transactions*. – 2004. – V. 45, № 5. – P. 1665-1671.

77. Suzuki R.O. Calciothermic reduction of TiO_2 and in situ electrolysis of CaO in the molten CaCl_2 / R.O. Suzuki // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2005. – V. 66. – № 2-4. – P. 461-465.

78. Ono K. A new concept for producing Ti sponge: Calciothermic reduction / K. Ono, R.O. Suzuki // *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. – 2002. – V. 54. – P. 59-61. №

79. Gardarelli F. Method for electrowinning of titanium metal or alloy from titanium oxide containing compound in the liquid state // U.S. Patent 7,504,017 B2, 2009.

80. Song J. The Equilibrium between Titanium Ions and Metallic Titanium in the Molten Binary Mixtures of LiCl / J. Song, Q. Wang, M. Kang, S. Jiao, H. Zhu // *Electrochemistry*. – 2014. – V. 82. – № 12. – P. 1047-1051.

81. Withers J.C. Additive Manufacturing to Produce Standard and Custom Alloy Titanium / J.C. Withers, R.O. Loutfy, S.M. Pickard // *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*. Published: 2 May 2016. – P. 286-294.

82. Alpert M.B. Electrolytic Preparation of Titanium from Fused Salts: I. Preliminary Electrolytic Studies with Diaphragmed Cells / M.B. Alpert, F.J. Schultz, W.F. Sullivan // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1957. – V. 104. – P. 555-561.

83. Sibert M.E. Electrodeposition of Titanium on Base Metals / M.E. Sibert, M.A. Steinberg // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1955. – V. 102. – P. 641-652.

84. Jiao S.Q., Zhu H.M., Gu X.F. Patent Application CN 200510011684.6, 2005.

85. Jiao S.Q. Electrolysis of Ti_2CO solid solution prepared by TiC and TiO_2 / S.Q. Jiao, H.M. Zhu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 438. – P. 243-246.

86. Wang Q.Y. A new consumable anode material of titanium oxycarbonitride for the USTB titanium process / Q.Y. Wang, J. Song, J. Wu, S.Q. Jiao, J. Hou, H.M. Zhu // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 8086 (2014).

87. Kjos O.S. Titanium Production from Oxycarbide Anodes / O.S. Kjos, G.M. Haarberg, A.M. Martinez // *ECS Transactions*. – 2009. – V. 16(49). – P. 229-237.

88. Pal U.B. A lower carbon footprint process for production of metals from their oxide sources / U.B. Pal // *JOM*. – 2008. – V. 60. – P. 43.

89. Suput M. Solid oxide membrane technology for environmentally sound production of titanium / M. Suput, R. Delucas, S. Pati, G. Ye, U. Pal, A.C. Powell // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* – 2008. – V. 117. – P. 118-122.

90. Pal U.B. The use of solid-oxide-membrane technology for electrometallurgy / U.B. Pal, A.C. Powell // JOM. – 2007. – V. 59. – P. 44-49.

91. Карелин В.А. Исследование напряжения разложения системы $K_2TiF_6-LiF-NaF-KF$ / 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.

92. Ле Ш.Х., Киеу Т.Б., Карелин В.А., Жерин И.И., Смороков А.А., Овсянникова (Карелина) Н.В. 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.

93. 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. Киеу, V.A. Karelin, I.I. Zherin // International Journal of Electronics and Communication Engineering (IJECE). – 2022. – V. 11, № 1. – P. 15-29.

94. Ле Шон Хай, 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.

95. Ле Шон Хай, 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.

96. Ле Шон Хай, Овсянникова (Карелина) Н.В. Флотационное обогащение титансодержащих песков из Вьетнама // Изотопы: технологии, материалы и применение сборник тезисов докладов VI Международной научной конференции

молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 26-29 октября 2020 г.: / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: ТПУ, 2020. – С. 77.

97. Щербаков В.И. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами / В.И. Щербаков, В.А. Зуев, А.В. Парфенов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 127 с.

98. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль. – М.: Химия, 1969. – 622 с.

99. Karelin V.A., Voroshilov F.A., Strashko A.N., Sazonov A.V., Ovsyannikova (Karelina) N.V. 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.

100. Новый справочник химика и технолога. Сырьё и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. I. – С.-Пб., АНО ПРО «Мир и семья», АНО ПРО «Профессионал», 2002. – 988 с.

101. Верятин У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, И.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогожин, И.В. Коробов // Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

102. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ. Справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

103. Карелин В.А. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов / В.А. Карелин, А.И. Карелин. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 184 с.

104. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива / А.А. Копырин, А.И. Карелин, В.А. Карелин. – М.: ЗАО «Издательство Атомэнергоиздат», 2006. – 576 с.

105. 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.

106. Le Hai Son, Le Thi Mai Huong, Ovsyannikova (Karelina) N.V., Karelin V.A.; Research of the fluorination process of Rutile concentrate, Vietnam conference on nuclear science and technology, August 07-09, 2019, Ha Long City, Quang Ninh, Vietnam, P. 231-232.

107. Ле Шон Хай, 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.

108. Ле Шон Хай, Овсянникова (Карелина) Н.В. Исследование процесса фторирования ильменитовых концентратов // Изотопы: технологии, материалы и применение сборник тезисов докладов VI Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 26-29 октября 2020 г.: / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: ТПУ, 2020. – С. 79.

109. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии / А.М. Сухотин. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

110. Beneš O. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications / O. Beneš, R.J.M. Konings // Journal of Fluorine Chemistry. – 2009. – V. 130, № 1. – P.22-29.

111. Shao-Chun Lee. Comparative Studies of the Structural and Transport Properties of Molten Salt FLiNaK Using the Machine-Learned Neural Network and Reparametrized Classical Force fields / Lee Shao-Chun, Zhai Yanqin, Li Zhixia, P. Walter Nathan, Rose Melissa // J. Phys. Chem. – 2021. – V.125, № 37. – P.10562-10570.

112. Справочник по расплавленным солям / Под. ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1972. Т.2. – 160 с.

113. 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.

114. 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.

115. Ле Шон Хай, Овсянникова (Карелина) Н.В. Переработка ильменитовых концентратов из Вьетнама // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров сборник тезисов докладов X Международной научно-практической конференции, г. Томск, 09-11 сентября 2020 г.: / Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий, Российский фонд фундаментальных исследований; ред. кол. И.В. Шаманин, В.П. Кривобоков, А.Г. Горюнов, В.А. Карелин. – Томск: Ветер, 2020. – С. 137-138.

116. Галкин Н.П. Улавливание и переработка фторсодержащих газов / Н.П. Галкин, В.А. Зайцев, М.Б. Серегин. – М.: Атомиздат, 1975. – 240 с.

117. Галкин Н.П. Химия и технология фтористых соединений урана / Галкин Н.П., А.А. Майоров, У.Д. Верятин, Б.Н. Судариков, Н.С. Николаев, Ю.Д. Шишков, А.Б. Крутиков. – М.: Госатомиздат, 1961. – 348 с.

118. Коган В.Б. Справочник по растворимости, Т. 1. Бинарные системы. Кн. 2 / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – М.-Л.: издательство Академии наук СССР, 1962. – 1961 с.

119. Галкин Н. П., Крутиков А.Б. Технология фтора / Н.П. Галкин, А.Б. Крутиков. – М.: Атомиздат, 1968. – 188 с.

120. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов / Э.Г. Раков. Моск. хим.-технол. ин-т им. Д.И. Менделеева. – М.: 1990. – 162 с.

121. Рихванов Л.П. Циркон ильменитовые россыпные месторождения – как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона / Л.П. Рихванов,

С.С. Кропанин, С.А. Бабенко, А.И. Соловьев, В.М. Советов, Т.Ю. Усова, М.А. Полякова. – Кемерово: ООО «Сарс», 2001. – 214 с.

122. Запольская М.А. Физико-химические свойства фтористого водорода / М.А. Запольская, Н.Г. Зенкевич, Е.Г. Комарова. – М.: Атомиздат, 1977. – 326 с.

123. Файнзильберг А.А. Фтористый водород как реагент и среда в химических реакциях / А.А. Файнзильберг, А.А. Фурин. – М.: Наука, 2008. – 307 с.

124. Karelin V.A. Application of the Electrolysis for the Purposes of Receiving Titanium-based Powders from Fluoride Fusions / V.A. Karelin, A.N. Strashko, A.V. Dubrovin, A.V. Sazonov // Procedia Chemistry. – 2014. – V. 11. P. 49-55.: 1st International Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology, ISIF 2014, Tomsk, Russia.

125. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов / Н.П. Галкин, В.А. Зайцев, М.Б. Серегин. – М.: Атомиздат, 1975. – 240 с.

126. Беспямятнов Г.П. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. / Г.П. Беспямятнов, К.К. Богушевская, А.В. Беспямятнова, Ю.А. Кротов, Л.А. Зеленская, В.Ф. Плехоткин, Г.Г. Смирнов – Л.: Химия, 1972. – 375 с.

УТВЕРЖДАЮ
Президент
Института технологии
радиоактивных и редких элементов
Фам К.М.



Дата

АКТ

об использовании результатов научно-исследовательских работ

Комиссия в составе:

Председатель комиссии: Президент Института технологии радиоактивных и редких элементов – Фам К.М.;

Членов комиссии: главный исследователь – Нгуен Т. Х.;
эксперт – Люу С. Д.;
секретарь – Буй К.Ч.;

составила настоящий акт о результатах проведения совместных работ.

В соответствии с Меморандумом о сотрудничестве между Вьетнамским институтом Атомной энергии и Национальным исследовательским Томским политехническим университетом проводятся научно-исследовательские работы по разработке фторидной технологии переработки ильменитовых концентратов, полученных из ильменитовых руд месторождений, расположенных во Вьетнаме.

В соответствии с выше указанным Меморандумом были проведены исследования по разработке фторидной технологии переработки ильменитовых концентратов, полученных из ильменитовой руды месторождения Ха Тинь, расположенного в северной части Вьетнама. В предлагаемой технологии применяются три процесса:

- процесс фторирования ильменитовых концентратов элементарным фтором с получением тетрафторида титана;
- процесс электролитической переработки тетрафторида титана в расплаве эвтектики фторидных солей щелочных металлов LiF-NaF-KF (FLiNaK) с получением титан-содержащего катодного осадка;
- процесс отделения («отмывки») титанового порошка от фторидных солей катодного осадка с помощью безводного фтороводорода.

В предложенной фторидной технологии используется многократный рецикл элементного фтора и безводного фтороводорода. Это позволяет свести к минимуму количество образующихся отходов и обеспечить низкое экологическое воздействие на окружающую среду. На основании выполненных исследований предложены схемы рассмотренных выше процессов. Результаты исследований изложены в статьях:

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

– Карелин В.А., Егоров Н.Б., Ле Х.Ш., Карелина Н.В., Киеу Б.Т., Ле Х.Т. Исследование напряжения разложения системы $K_2TiF_6-LiF-NaF-KF$ // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т.71. – №8. – С.51-58;

– Karelin V.A., Le Son Hai, Karelina N.V., Strashko A.N., Sazonov A.V., Le Huong M.T. Thermodynamics and Kinetics Research of the Fluorination Process of the Concentrate Rutile // Metals. – 2021. – V. 12, Issue 1. – Article Number 34;

– Ле Х.Ш., Киеу Б.Т., Карелин В.А., Жерин И.И., Смороков А.А., Карелина Н.В. Особенности обогащения вьетнамских ильменитовых руд методом магнитной сепарации и химическая переработка полученных концентратов // Вестник Кузбасского государственного Технического университета. – 2021. – №4. – С. 41-48;

– Le S.H., Karelina N.V., B.T. Kieu, Karelin V.A., Zherin I.I. Application of electrostatic and electromagnetic separation for beneficiation of ilmenite ores from Vietnam // International Journal of Electronics and Communication Engineering (IJECE). – 2022. – V. 11, Issue-1. – P. 15-29;

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

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

а также в материалах Международных и Российских конференций:

– Химия и химическая технология в XXI веке, проходившей в 2021, 2020 годах;

– Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов, проходившей в 2020 году;

– Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине, проходившей в 2020 году;

– Изотопы: технологии, материалы и применение, проходившей в 2020 году;




– Вьетнамской конференции по ядерным исследованиям и технологии, проходившей в 2019 году.

Результаты проведенных научно-исследовательских работ будут использованы в Институте технологии радиоактивных и редких элементов во Вьетнамском институте Атомной энергии для разработки промышленной технологии химической переработки не только ильменитовой руды месторождения Ха Тинь, но и ильменитовых руд различных месторождений, расположенных во Вьетнаме.

Председатель комиссии
Президент
Института технологии
радиоактивных и редких элементов

 Фам Куанг Минь

Члены комиссии
Главный исследователь
Эксперт
Секретарь

 Нгуен Чонг Хунг
 Люу Суан Динь
 Буй Конг Чинь





**Инжиниринговый центр
неорганических материалов**

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Общество с ограниченной ответственностью
«Инжиниринговый центр неорганических материалов»**

634021, Томская обл., г. Томск, ул. В. Высоцкого, д. 28. стр. 2, тел. + 8 (3822) 70-18-24.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Овсянниковой Н.В. на тему: «Разработка фторидной технологии получения титановых порошков высокой степени чистоты», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Настоящий акт составлен об использовании при проведении научно-исследовательских работ результатов экспериментального получения титановых порошков высокой степени чистоты по предлагаемой фторидной технологии. Полученные Карелиной Н.В. оригинальные результаты о процессах фторирования титаносодержащих концентратов, электролитическом восстановлении тетрафторида титана, образующегося в ходе фторирования, и выделении образовавшегося титанового порошка из катодного осадка фторидных солей электролита представляют большой научный и практический интерес. На основании выполненных исследований предложены технологические схемы обогащения. Результаты исследований изложены в статьях:

- Карелин В.А., Ле Ш.Х., Карелина Н.В., Ле Х.Т.М. Процессы электростатической сепарации и флотации в обогащении ильменитовых руд из Вьетнама и химическая переработка полученных концентратов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 2. – С. 38-52;
- Thermodynamics and Kinetics Research of the Fluorination Process of the Concentrate Rutile / V.A. Karelin, Son Hai Le, N.V. Karelina, A.N. Strashko, A.V. Sazonov, Huong M.T. Le // Metals. – 2021. – V. 12, Issue 1. – Article Number 34;
- Применение процесса флотации для обогащения ильменитовых руд из Вьетнама. / Ш.Х. Ле, Т.Б. Киеу, В.А. Карелин, И.И. Жерин, Н.В. Карелина, А.А. Смороков // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т.67. – № 8. – С. 1-9;
- Особенности обогащения вьетнамских ильменитовых руд методом магнитной сепарации / Ш.Х. Ле, Т.Б. Киеу, В.А. Карелин, И.И. Жерин, А.А. Смороков, Н.В. Карелина // Вестник КузГТУ. - 2021. - №4. - С. 41-48;
- Le S.H., Karelina N.V., B.T. Kieu, Karelin V.A., Zherin I.I. Application of electrostatic and electromagnetic separation for beneficiation of ilmenite ores from Vietnam // International Journal of Electronics and Communication Engineering (IJECE). – 2022. – V. 11, Issue-1. – P. 15-29;

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

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

а также в материалах Международных и Российских конференций:

– Химия и химическая технология в XXI веке, проходившей в 2021, 2020 годах;

– Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине, проходившей в 2020 году;

– Изотопы: технологии, материалы и применение, проходившей в 2020 году.

Результаты проведенных научно-исследовательских работ используются в Инжиниринговом центре неорганических материалов (ИЦНМ) Томского политехнического университета для разработки промышленной технологии получения титановых порошков высокой степени чистоты из титансодержащих концентратов.

Директор



А.В. Добрынин