

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН**

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

Айдарханов Даулет Айдынулы

Исследование возможности электролитического получения титана и его
соединений из отечественного титансодержащего сырья

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

7M07204 – Metallurgy and enrichment of useful minerals

Алматы 2024

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

УДК 669-1.

На правах рукописи

Айдарханов Даулет Айдынулы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Исследование возможности электролитического
получения титана и его соединений из
отечественного титаносодержащего сырья

Направление подготовки 7M07204 – Metallургия и обогащение
полезных ископаемых

Научный руководитель
канд. техн. наук, ст. преподаватель

Бошкасва Л.Т.
«04» 06 2024 г.

Рецензент
доктор PhD, с.н.с.

Есенгараев Е.К.
«04» 06 2024 г.

2024 г.
Исполнитель: Есенгараев Е.К.
Ученый секретарь филиала РГП ИЦ
КПМС РК ГНПОПЗ «Казметанобр»
«04» 06 2024 г.

Нормоконтроль
доктор PhD, ст. преподаватель

Джуманкулова С.К.
«02» 06 2024 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой
«Металлургия и обогащение
полезных ископаемых»
канд. техн. наук, ассоц. проф.

Барменшинова М.Б.
«05» 06 2024 г.

Алматы 2024

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им. К.И. Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

7M07204 – Metallurgy and enrichment of useful minerals

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«Металлургия и обогащение
полезных ископаемых»
канд. техн. наук, ассоц. проф.
Барменшинова М.Б.
«01» 12 2024 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Айдарханов Даулет Айдынулы

Тема: «Исследование возможности электролитического получения титана и его соединений из отечественного титаносодержащего сырья»

Утверждена приказом ректора Университета №408/от «23» 11 2022 г.

Срок сдачи законченной диссертации «10» 06 2024 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: материалы практики, отчеты о научно-исследовательской работе, патентно-информационная литература.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) литературный обзор по научным разработкам и практическому применению электролитического получения титана;

б) теоретические исследования по выбору состава электролита для электролиза титана;

в) технологические исследования и определение оптимальных параметров;

г) приложения.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): 10 слайдов.



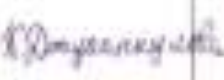
Рекомендуемая основная литература: 1. Лебедев В. А. Metallurgy титана: учеб. пособие. – Екатеринбург: Изд. УМЦ УПИ, - 2015. – 194 с.;

2. Лебедев В.А. Электрохимия расплавов: уч. пос. - 3-е изд., -Екатеринбург: Изд. Урал. ун-та, - 2019, - 132 с.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	17.10.22-20.05.23	
Теоретические исследования	22.05.23-14.10.23	
Технологические исследования	23.10.23-31.05.24	

Подписи
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

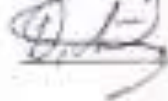
Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Теоретическая часть	Бошкаева Л.Т., канд. техн. наук, ст. преподаватель	04.06.2024г.	
Технологическая часть	Бошкаева Л.Т., канд. техн. наук, ст. преподаватель	04.06.2024г.	
Нормоконтролер	Джуманкулова С.К., доктор PhD, ст. преподаватель	04.06.2024г.	

Научный руководитель



Бошкаева Л.Т.

Задание принял к исполнению обучающийся



Айдирханов Д.А.

Дата

«21» 12 2024г.

АННОТАЦИЯ

Диссертационная работа состоит из 68 страниц машинописного текста, включающего 22 рисунков, 15 таблиц, 32 библиографических источников и приложений.

В диссертационной работе представлены результаты проведенных исследований по определению возможности электролитического получения титана и его соединений из отечественного титаносодержащего сырья.

В работе приведены результаты критического анализа информационно-патентных источников о высокой себестоимости титана по традиционной технологии и новых технологиях получения титана, включая новых технологий электролиза титана. Подробно описаны сложности получения титана электролизом в предлагаемых новых способах.

В работе также приведены результаты термодинамических и экспериментальных исследований по выбору электролита, изучению электропроводности исходного титанового шлака и выбранного исходного электролита, а также определению некоторых оптимальных параметров электролиза. На основе полученных результатов сделаны выводы по определению возможности электролитического получения титана из титанового шлака, полученного из отечественного титаносодержащего сырья.

АНДАТПА

Диссертациялық жұмыс 22 суреттен, 15 кестеден, 32 библиографиялық дереккөздерден және қосымшалардан тұратын 68 беттік машинамен басылған мәтінінен тұрады.

Диссертациялық жұмыста титан мен оның қосылыстарын отандық титанды шикізаттан электролиз арқылы алу мүмкіндігін анықтау бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Жұмыста дәстүрлі технология бойынша титанның құны жоғары болатыны және титан алудың жаңа технологиялары, соның ішінде титан электролизі бойынша жаңа технологиялар туралы ақпараттық-патенттік дереккөздерді сыни талдау нәтижелері келтірілген. Ұсынылған жаңа әдістерде электролиз арқылы титан алудың қиындықтары егжей-тегжейлі сипатталған.

Жұмыста сонымен қатар тиімді электролитті таңдау, бастапқы титан шлағының және таңдалған бастапқы электролиттің электр өткізгіштігін зерттеу және электролиздің кейбір оңтайлы параметрлерін анықтау бойынша термодинамикалық және эксперименттік зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Алынған нәтижелер негізінде отандық титанды шикізаттан алынған титан шлағынан титанды электролиз арқылы алу мүмкіндігін анықтау бойынша қорытындылар жасалды.

ANNOTATION

The dissertation work consists of 68 pages of typewritten text, including 22 figures, 15 tables, 32 bibliographic sources and appendices.

The dissertation work presents the results of research conducted to determine the possibility of electrolytic production of titanium and its compounds from domestic titanium-containing raw materials.

The paper presents the results of a critical analysis of information and patent sources on the high cost of titanium using traditional technology and new technologies for producing titanium, including new technologies for titanium electrolysis. The difficulties of obtaining titanium by electrolysis in the proposed new methods are described in detail.

The paper also presents the results of thermodynamic and experimental studies on the choice of electrolyte, the study of the electrical conductivity of the initial titanium slag and the selected initial electrolyte, as well as the determination of some optimal parameters of electrolysis. Based on the results obtained, conclusions were drawn to determine the possibility of electrolytic production of titanium from titanium slag obtained from domestic titanium-containing raw materials.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1 Современное состояние и перспективы развития титановой промышленности	10
1.1 История развития производства и применение титана	10
1.2 Некоторые свойства титана	10
1.3 Сырье для титановой промышленности	11
1.4 Традиционная технология производства металлического титана	12
1.5 Металлотермические новые способы	16
1.6 Новые электролитические способы получения титана	18
2 Методы и методика исследований	26
2.1 Методы изучения состава и свойств исходных материалов	26
2.2 Результаты изучения состава и свойств исходных материалов	27
2.3 Методика определения вязкости титановых шлаков	34
3 Экспериментальные исследования	37
3.1 Эксперименты по выбору электролита	37
3.1.1 Термодинамические исследования поведения титанового шлака (TiO ₂) в выбранном электролите	37
3.1.2 Эксперименты по определению электропроводности выбранного электролита	41
3.2 Эксперименты по определению свойств расплава электролита в присутствии титанового шлака	44
3.2.1 Эксперименты по определению электропроводности расплава электролита в присутствии титанового шлака	45
3.2.2 Эксперименты по определению вязкости расплава электролита в присутствии титанового шлака	46
4 Технологические исследования	49
4.1 Экспериментальные исследования по определению некоторых оптимальных параметров электролитического получения титана из титанового шлака в расплаве K ₂ TiF ₆ -NaCl	49
4.2 Состав и качество продуктов электролиза	51
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	54
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	56
Приложение А	59
Приложение Б	66
Приложение В	68
Приложение Г	70

ВВЕДЕНИЕ

Объектом исследования является процесс электролитического получения титана из титансодержащего сырья.

Целью является исследование и определение возможности электролитического получения титана и его соединений из отечественного титансодержащего сырья.

Основные задачи включали:

- выполнение критического анализа литературных данных;
- изучение состава и свойств исходных веществ;
- теоретическое изучение поведения основных компонентов сырья в процессе электролитического получения титана;
- проведение экспериментальных исследований;
- разработка модели процесса электролитического получения титана и его соединений из отечественного низкосортного титансодержащего сырья.

Актуальность темы. Большой интерес к титану, как к «металлу века и космической эры», объясняется уникальным сочетанием в нем физико-механических свойств (как, низкая плотность, механическая прочность, коррозионная стойкость и др.) и значительными его запасами в земной коре. В мире титан производят по традиционной схеме, включающий процесс Кролля: выплавка титановых шлаков, их хлорирования и очистка $TiCl_4$, магнетермического восстановления $TiCl_4$ до титановой губки, вакуумной очистки титановой губки и электродугового переплава последнего с получением компактного металла. Для получения титана по этой схеме предъявляется высокое требование к качеству исходного рутила или титанового шлака. С учетом снижения качества природного сырья, получение чистого металлического титана в последние годы сопровождается со значительными технологическими трудностями, что впоследствии отражается на его высокой себестоимости. По оценкам экспертов, падение цен на титан в 1,5–2,0 раза вызовет взрывной рост спроса на него как минимум до 1 млн т/год только за счет вытеснения легированных сталей, применяемых в автомобилестроении США. Поэтому в последние годы основные усилия исследователей направлены на снижение себестоимости металлического титана путем совершенствования или устранения наиболее затратных технологических переделов в традиционной – периодической и многостадийной технологии получения титана, требующей высокую чистоту исходных веществ и реагентов (шлака, хлора, магния) и дорогого оборудования в обслуживании. Титановый шлак имеет полупроводниковое свойство благодаря высокой электропроводности низших оксидов титана, содержащихся в шлаке, и может быть использован в качестве электродного материала при электролизе титана. В связи с этим, представляет огромный интерес изучения процесса электролитического получения титана из титановых шлаков, полученных от электроплавки отечественных

низкосортных ильменитовых концентратов, и поэтому данная тема является актуальным.

Место выполнения научно-исследовательской работы. Научно-исследовательская работа выполнялась на кафедре «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» НАО КазННТУ им. К.И. Сатпаева совместно с лабораторией тугоплавких и редких металлов РГП «НЦ КПМС РК», а также на лаборатории физико-химических исследований ИГН им. К.И. Сатпаева.

Методологическая база обеспечивалась применением сертифицированных методик и проверенных приборов. Применялись ситовый, рентгенографический, спектральный и химический методы анализов, а также методы импедансной спектроскопии для определения электросопротивления шлаков и вибрационный для определения вязкости расплавов.

Научная новизна работы:

- впервые проводится исследование по электролизу титана из титановых шлаков, полученных из местного низкосортного сырья;

- экспериментально установлен оптимальный состав электролита-растворителя, он состоит из 62 % K_2TiF_6 и 38 % $NaCl$;

- экспериментально установлено, что самое высокое содержание металлического титана (38,62%) на катоде получился при концентрации шлака в электролите 2%, при температуре 720 °С, катодной плотности тока 9А/см², анодной плотности тока 2,3 А/см².

Публикации: Айдарханов Д.А., Бошкаева Л.Т., Мырзакулов М.К., и др. Поиск новых эффективных способов получения металлического титана из низкокачественных ильменитовых концентратов // Труды межд.конф. «Ұлытау – Қазақстан металлургиясының бесігі», посв. к 110-тилет. акад. И.А. Онаева. – Алматы, - КазННТУ, -2023. – С. 218-222.

1 Современное состояние и перспективы развития титановой промышленности

1.1 История развития производства и применение титана

Титан является достаточно распространенным металлом в земной коре после алюминия, железа и магния. Заменяя никель в производстве конструкционных изделий и техники, титан нашел широкое применение во многих отраслях промышленности. Его стали называть металлом века благодаря уникальным свойствам, как высокая механическая прочность, жаростойкость, относительная легкость, коррозионная стойкость в агрессивных средах и хорошая пластичность. Благодаря указанным качествам титан применяется в авиационно-космической технике, судостроении, машиностроении, медицине и т.д. [1]

История получения титана начинается с 1789 г., когда английский ученый В. Мак-Грегор нашел новый минерал и назвал его менаканом. М. Клапрот в 1795 г. получил металл из минерала рутила и назвал его титаном, также доказал схожесть рутила и менакана. В 1825 г. И. Берцелиус восстановлением фтортитаната калия K_2TiF_6 получил черновой титан. В 1887 г. Л. Нильсон и О. Петерсон восстанавливали тетрахлорид титана натрием и получили 95 %-ной чистоты титан. В 1910 г. М. Хантер, повторяя этот опыт, получил титан чистотой 99,7–99,8 %, но данный металл считался тогда хрупким из-за присутствия примесей в его составе. В 1925 г. Аркель и де Бур, разработали йодидный способ очистки титана термической диссоциацией йодида титана. Данный способ до настоящего времени считается очень дорогим. Только в 1940 г. Кролл нашел способ магниетермического восстановления тетрахлорида титана, и начиная с 1945 г. до настоящего времени во многих странах в производстве получают титан этим способом. При этом титан получается не в виде компактного металла, а в виде губки. Для получения компактного титана и его сплавов потребуются еще более высокие температуры. Таким образом, еще более широкому применению титана на сегодняшний день мешает только высокая его стоимость, связанная с энергоемкостью его производства [1, 2].

1.2 Некоторые свойства титана

Титан взаимодействует практически всеми элементами периодической системы Д.И. Менделеева, кроме щелочных и щелочноземельных металлов и инертных газов. При этом с тугоплавкими металлами и ураном образует непрерывные твердые растворы, с галогенами, серой, селеном и теллуrom образует химическое соединение, а остальными элементами образует интерметаллическое соединение [1, 2].

Таким образом, титан способен растворять кислород, водород, азот и углерод. Наличие этих примесей ухудшает механические свойства металлического титана и делает его хрупким. Поэтому его уникальные свойства зависят от его чистоты. На воздухе титан устойчив, а при нагревании свыше 400 °С взаимодействует с кислородом воздуха и покрывается оксидной пленкой. Взаимодействие с водородом начинается с 300 °С, но нагреванием в вакууме можно легко удалить водород. Свыше 800 °С титан поглощает азот и углерод, образуя нитриды и карбиды. В отличие от водорода, кислород, азот и углерод трудно удаляются из титана [1-3].

1.3 Сырье для титановой промышленности

Как ранее отметили, титан является более распространенным металлом и встречается в основном в виде оксидных минералов во многих горных породах. Среди множества минералов, промышленное значение имеют рутил TiO_2 , ильменит $FeO \cdot TiO_2$, лейкоксен $TiO_2 \cdot nH_2O$ и арizonит $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$ (они считаются видоизмененным ильменитом в коре выветривания), перовскит $CaO \cdot TiO_2$, сфен $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, анатаз и брукит (считаются другой модификацией рутила). По сравнению с другими рутил состоит из 90–95 % TiO_2 , но рутиловые месторождения редко встречаются, можно сказать истощены. Поэтому сейчас в промышленности в основном используются ильменитовые концентраты. Стандартный ильменит в своем составе, кроме 52,66 % TiO_2 , содержит FeO , и является более распространенным минералом титана по сравнению с рутилом. Крупные месторождения ильменита имеются в Австралии, Канаде, США, Индии, Африке, Украине, России и Казахстане [1-3].

Казахстанский единственный производитель титана АО «УК ТМК» до развала СССР производил до 35 тыс. т титановой губки в год и являлся одним из крупных производителей высококачественной губки титана в мире. Сырьевая база комбината тогда была ориентирована на богатые украинские месторождения, где содержание TiO_2 было не менее 65-66 %. После распада СССР из-за нехватки сырья производительность производства резко падало до 8-5 тыс. т. Поэтому было вовлечено местное низкосортное ильменитовое сырье (с содержанием TiO_2 49-51 %) для совместной плавки с украинскими концентратами (с TiO_2 66 %). По проведенным оценкам запасов было выявлено в стране 17 месторождений титанового сырья, среди них наиболее подготовленными были Обуховское и Славянское месторождения, расположенные в Северо-Казахстанской области (в 40 км к северу от г. Кокшетау), Сатпаевское в Восточно-Казахстанской области (в 220 км к югу от г. Усть-Каменогорска), Шокашское в Западно - Казахстанской области (в 110 км к северо-западу от г. Актобе) [3, 4]. Среди них для эксплуатации в титановом производстве выбрано Сатпаевское месторождение, так как оно расположено вблизи к УК ТМК и обеспечено наиболее выгодной

транспортной инфраструктурой. Руды Обуховского и Шокашского месторождений несмотря на повышенное содержание TiO_2 в них (52% и 55%, соответственно), сейчас применяются в ферросплавном производстве для получения ферротитана и др.

Ильменитовые руды в зависимости от вида и содержания оксида железа в нем относят либо к титаномагнетитовым рудам или железотитановым. Сатпаевские ильменитовые руды больше относятся к железотитановым, так как в составе железа находится в основном в виде Fe_2O_3 (см. гл.2).

Наиболее дешевым и простым способом обогащения природного ильменита является гравитационный способ (обычно состоит из 2-х и более стадий), иногда его совмещают с флотацией. Для доводки (очистки) черного концентрата используют еще магнитную или электрическую сепарацию. Для производства губчатого титана пригодны ильменитовые концентраты с содержанием 52–65 % TiO_2 , ниже этого значения применяются только для производства пигментного диоксида титана, для выплавки ферросплавов и карбидов [1-2].

1.4 Традиционная технология производства металлического титана

Традиционной технологией производства металлического титана в мире считается процесс Кроля и Хантера, т.е. магние- или натриетермический способ получения губчатого металла. Схема магниетермического способа получения титана приведена на рисунке 1.

Из-за высокого содержания оксидов железа в ильменитовом концентрате прямое получение тетрахлорида титана из него невозможно. Поэтому из ильменитовых концентратов сначала получают титановый шлак с содержанием TiO_2 не менее 80%. Для этого применяют восстановительную электроплавку, где железо выделяется в отдельный продукт – чугун. Плавка проводится при высоких температурах (1650–1750°C) в присутствии дорогостоящего углеродистого восстановителя (природного антрацита). Можно использовать предварительно брикетированную или не брикетированную (порошковую) шихту. В титановых шлаках допускается содержание оксида железа от 5 до 15%. Согласно диаграмме состояния системы $FeO - TiO_2$ (рисунок 2), в конечном шлаке титан находится в виде низших оксидов (Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO), которые способны взаимодействовать с железом и другими примесями и образовывать твердые растворы и шпинелиды сложного состава. Повышенное содержание оксидов железа (свыше 8%) в шлаке объясняется этим. Однако, после разливки, при остывании шлака эти низшие оксиды поглощают кислород с воздуха, насыщаются и превращаются в TiO_2 [1-4].

На практике восстановительная электроплавка – это очень сложный процесс и для его проведения обычно потребуется очень много энергии из-за необходимости увеличения продолжительности плавки и высокой

температуры (иногда до 1750-1950 °С). При этом на качество титанового шлака влияют многие факторы, как состав исходного ильменитового концентрата, расход восстановителя, температура, продолжительность, вязкость и электропроводность расплава и др. Расплав титанового шлака является очень агрессивным, что при малейшем падении температуры может застывать внутри печи и для его расплавления потребуется очень высокая температура. А при малейшем повышении температуры шлак вспенивается и разливается через край печи [3, 4].

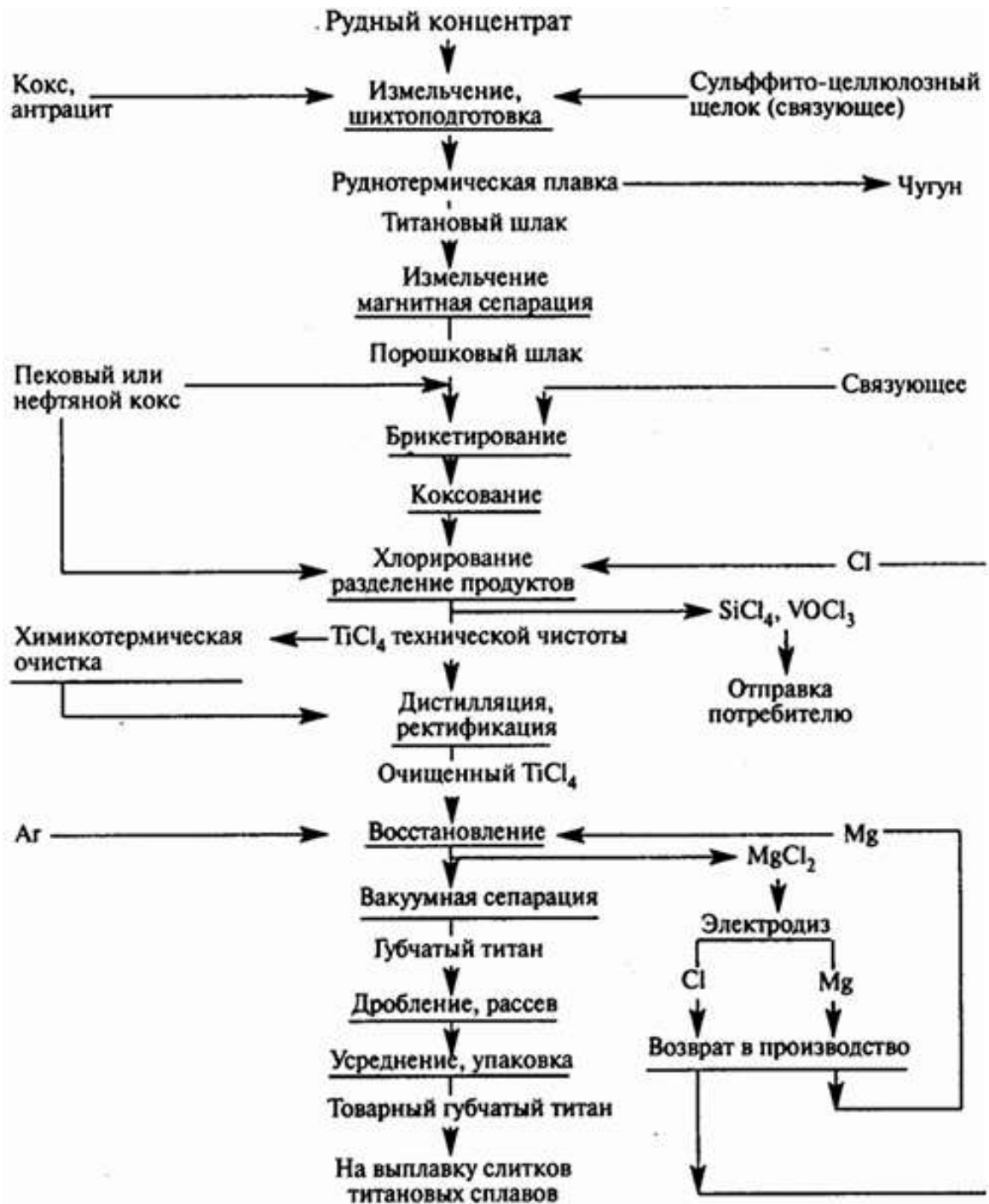


Рисунок 1 - Схема магниетермического получения титана [4]

Причину всех этих трудностей в литературе связывают с образованием твердых растворов и шпинелидов за счет низших оксидов титана, которые обязательно появляются в расплаве параллельно с процессом восстановления оксидов железа при 1000-1100 °С. С появлением низших оксидов повышается вязкость, электропроводность и температура плавления шлака, в итоге все это приводит к плохому разделению чугуна от шлака и повышенному содержанию железа (до 15%) в конечном шлаке [5].

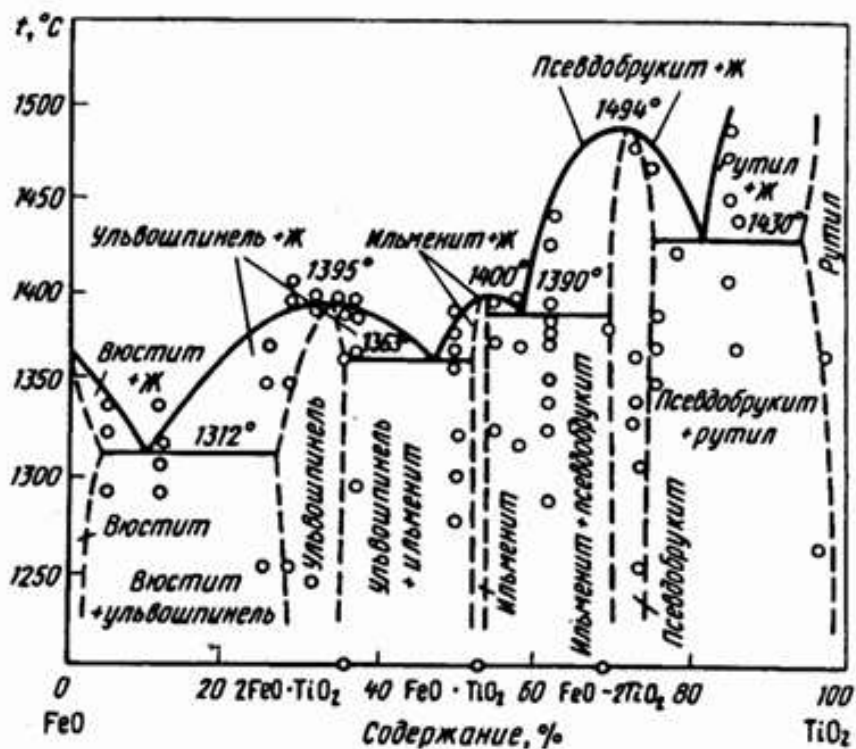


Рисунок 2 - Диаграмма состояния системы FeO–TiO₂ [5]

В итоге на 1 т шлака может затрачиваться от 1900 кВт·ч электроэнергии. Расход углеродистого восстановителя (антрацита) рассчитывают для получения шлака с 3–5 % FeO. Часть антрацита дают вместе с шихтой, а часть при доводке шлака. Общий расход антрацита составляет 20-23% от массы концентрата. Для снижения FeO до 5-3 % в литературе предлагается использовать флюсы на основе оксидов и хлоридов кальция, магния, натрия, марганца, которые способны замещать FeO в шлаке и помогают снизить тугоплавкость, вязкость и электропроводность шлака. Полученный шлак является исходным сырьем при получении тетрахлорида титана и от его качества зависит чистота TiCl₄ [4, 5].

В производстве тетрахлорида титана сначала дробят и измельчают титановые шлаки до фракций +0,1 мм и с помощью магнитной сепарации удаляют из него металлическое железо. Далее шлак поступает на хлорирование в солевом или шахтном хлораторе. Основная реакция хлорирования:



Температура процесса 700–750 °С. Присутствие углерода необходимо не только для связывания кислорода, но и для активизации хлора, т.е. перехода его в атомарное состояние на поверхности углерода. Атомарный хлор повышает скорость хлорирования. В качестве углеродистого материала используют пековый и нефтяной кокс. В процессе хлор расходуется не только для образования тетрахлорида титана, но и для образования хлоридов примесей - железа, алюминия, кремния, ванадия и др. В итоге образуется парогазовая смесь (ПГС), содержащий технический тетрахлорид титана и газы, а также отходы в виде отработанного расплава титановых хлораторов (ОРТХ), возгонов и кислых стоков. Далее ПГС поступает на конденсацию технического тетрахлорида титана. Технический TiCl_4 очищают от примесей в ректификационных колоннах. Чистый тетрахлорид титана имеет температура кипения 134 °С, поэтому на выходе колонны его улавливают практически в чистом виде (содержание примесей 10^{-3} – 10^{-5} %) и направляют на магнетермическое восстановление [3-6].

Магнетермическое восстановление тетрахлорида титана протекает по реакции при температуре 1000 °С в инертной атмосфере (гелия или аргона) для предотвращения взаимодействия титана с кислородом, азотом и водородом воздуха:



Данная реакция экзотермическая, где на 1 кг титана выделяется около 687 МДж тепла. Поэтому процесс ведут с охлаждением реактора. В процессе кроме губчатого титана образуется хлорид магния. Коэффициент использования магния обычно составляет 60-65 %. Губчатый титан загрязняется металлическим магнием и хлоридом магния, которые ухудшают свойство титана. Поэтому его подвергают вакуумной очистке (вакуумной сепарации) с нагреванием до температуры 1200 °С. При вакуумной сепарации на очистку 1 тонны губки требуется теоретически 1500 кВт·ч электроэнергии, а на практике расходуется в 3–4 раза больше [3-4].

Восстановление тетрахлорида титана натрием (процесс Хантера) применяется редко, только в некоторых зарубежных заводах. Восстановление натрием проходит также при температуре 850-1000 °С. Несмотря на дороговизну натрия, в данном процессе после измельчения реакционной массы титан получают в виде порошка и не требуется проводить вакуумную сепарацию при высоких температурах, так как остатки NaCl из порошков титана можно смыть водой. Однако, применение выщелачивания требует утилизации большого объема растворов NaCl . Поэтому, натриетермический процесс является более энергоемким, чем магнетермический вместе с вакуумной сепарацией [5, 6].

Далее губчатый или порошковый титан направляется на вакуумный переплав для получения компактного металла или сплавов титана с другими металлами. Это очень дорогостоящий процесс, требующий температуру выше 2000 °С [6].

Недостатки традиционной технологии заключается в периодичности процессов и многостадийности технологии. Кроме этого, предъявляются жесткие требования к исходной сырье по содержанию TiO_2 и примесей (SiO_2 , Al_2O_3 , CrO_2 и др.); требуется почти во всех процессах высокая температура и большой расход углеродистого восстановителя и электроэнергии; образуются в большом количестве не утилизируемые хлорсодержащие твердые отходы и сточные воды. В наше время качество природного сырья ухудшилось, поэтому уровень отходов в производстве титана увеличивается. Эти недостатки в конечном счете влияют на себестоимость титана и мешают его широкому использованию в качестве конструкционного металла и повышению спроса. По мнению экспертов, спрос на титан сдерживает только его высокая стоимость, если цены будет снижена в 2 раза, то и спрос будет быстро расти очень быстро [1, 7].

1.5 Металлотермические новые способы

Новые исследования ученых в сфере производства металлического титана направлены на снижение его себестоимости путем совершенствования многостадийной традиционной технологии.

Одним из новых способов является TIRO-процесс, разработанный австралийскими исследователями CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation). В TIRO-процессе на первой стадий $TiCl_4$ восстанавливают твердым магнием с получением титана, вкрапленного $MgCl_2$, на второй стадий разделяют титан от $MgCl_2$. Данный процесс пока исследован только в лабораторных условиях [8].

Исследователями ИТП (International Titanium Powder) предложен способ «Armstrong-Process». В нем предлагают непрерывное восстановление газообразного $TiCl_4$ жидким натрием. При этом порошкообразный титан выносится из реактора жидким натрием, далее их разделяют фильтрацией и выщелачиванием. Схема Armstrong-процесса приведена на рисунке 3. Далее полученные порошки титана предлагается подвергать валковой прокатке и получить в виде больших листов. Данная технология испытана в пилотном режиме, по его результату стоимость порошка титана составляет около 8 долларов за кг, а проката 14 долларов за кг, то есть в 5 раз дешевле титанового порошка, полученного традиционным способом. Однако, регенерация натрия из продуктов Armstrong-процесса осуществляется только электролизом, что требует опять больших расходов электроэнергии и сложной аппаратуры [9].



Рисунок 3 - Схема Armstrong-процесса

Предложен также способ получения ультрадисперсного порошка титана восстановлением парообразного $TiCl_4$ парами натрия. В данном способе предлагается провести процесс при температуре ниже температуры кипения $NaCl$, чтобы данная соль обволакивала частицы титана и препятствовала их слипанию друг с другом. Меняя температуру и давление можно регулировать размеры порошков. Процесс не требует сложного аппаратного оформления. После охлаждения и выщелачивания получили нанопорошок диаметром 30 нм. По мнению авторов, из смеси паров $TiCl_4$ и $AlCl_3$ при 1400 К можно получить порошки $TiAl$, $TiAl_3$ крупностью до 300 нм. Предложенный газофазный способ проводился пока только в лабораторном режиме. Основные недостатки связаны с тем, что зона контакта газовых реагентов тонкая, также регенерация натрия электролизом требует затрат [10].

В другом способе, предложенном учеными университета штата Айдахо (США), авторы предлагают получить ультрадисперсный порошок титана в шаровой мельнице с помощью механохимической активации жидкого $TiCl_4$ и смеси CaH_2 и Mg . Также можно получить порошки сплавов металлов с титаном из твердых $AlCl_3$, VCl_3 и жидкого $TiCl_4$. В качестве матрицы предлагают использовать $NaCl$ для предотвращения слипания нанопорошков титана. После механохимической активации проводят выщелачивание, сушку, прессование и обжиг в вакууме при 1000°C. В результате получили хрупкий сплав титана в гидридной форме $(TiAl_{(0,117)}V_{(0,04)})H_2$ [11].

Известен также способ термической диссоциации $TiCl_4$ с помощью плазмохимии до температуры 6000 К в атмосфере аргона или водорода (для связывания хлора) или их смеси с быстрым охлаждением титана по реакции:



В итоге получили нанопорошки титана или его гидроксида. Способ называется RPQP-процесс. Разработчики в ИТТ (Idaho Titanium Technologies Inc.) проводили исследование данного процесса в пилотном масштабе и предложили технологию, приведенную на рисунке 4 [12].

Расход энергии за 1 кг Ti по этой технологии обошлись в 50 кВт·ч. Улавливание наночастиц титана или гидрида титана происходит с помощью герметичных циклонов. Порошки загрязнены с HCl и субхлоридами титана ($TiCl_2$, $TiCl_3$). Прокалкой в вакууме до температуры 750–850° очищают от примесей.

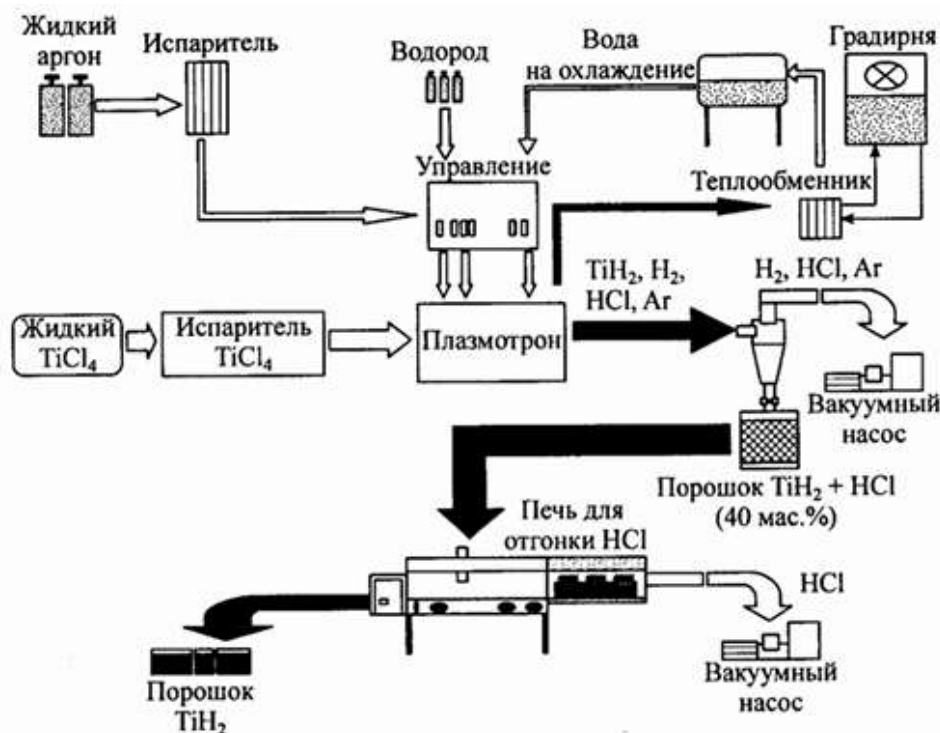


Рисунок 4 - RPQP-процесс [12]

По мнению авторов, предложенная технология высокопроизводительная (500 кг титана за 1 час), есть возможность снизить капитальные расходы и автоматизировать весь процесс, удельный расход электроэнергии низкая.

1.6 Новые электролитические способы получения титана

Электропроводность титанового шлака можно определить по электропроводности диоксида и низших оксидов титана. Диоксид титана свыше 200 °C обладает полупроводниковым свойством. При комнатной температуре удельное электрическое сопротивление низших оксидов титана в 2 раза меньше, чем у графита. Удельная электропроводность диоксида и низших оксидов титана увеличивается с повышением температуры и уменьшением содержания кислорода [1, 13]. Используя эти свойства составляющих шлака, можно получить титан электролизом.

Из теории широко известен, что электролиз в металлургии титана может применяться с целью рафинирования черного металла, где анодом служит

черновой титан, катодом – сталь, а электролитом – расплавленные хлориды щелочных металлов (NaCl или смесь NaCl+KCl). Температура электролита 850 °С, катодная плотность тока 0,5-1,5 А/см². Но данный способ предназначен только для очистки черного титана [13].

Электролитическая экстракция титана малоизвестна, видимо не было особой необходимости в этом, так как на практике широко применялись методы Кроля и Хантера. Тем не менее известно, что электролизом расплавов можно получить титан из его различных соединений, но данный процесс ограничен некоторыми особенностями, препятствующими его применению на практике. Одним из них является сложность выбора электролита - расплава солей, которые будут служить хорошим растворителем для соединений титана (TiO₂, TiCl₄ и др.). В таблице 1 приведены растворимость соединений титана в некоторых расплавленных хлоридах и фторидах. Среди известных соединений титана четыреххлористый титан отдельно не может служить в качестве электролита, так как в жидком состоянии он не диссоциирует на ионы, а при нагревании не образуя расплав распадается. Применение оксидов и карбида титана были ограничены из-за высокой температуры плавления. Поэтому эти соединения титана стали не пригодными для применения в качестве электролита. Другая проблема заключалась в том, что различные соединения титана (диоксид, нитрид, карбид) не могли служить в качестве растворимого анода, поскольку происходит пассивация анодов при анодной поляризации. Поэтому при электролизе титана единственным материалом, пригодным для изготовления анода, рассматривался нерастворимый графит [13, 14].

Таблица 1 – Растворимость соединений титана в расплавленных солях [14]

Соединения титана	Расплавленные соли металлов							
	LiCl	NaCl	KCl	LiF	NaF	KF	MgCl ₂	CaCl ₂
TiO	оч.мало	оч.мало	оч.мало	мало	мало	мало	мало	мало
Ti ₂ O ₃	мало	мало	мало	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.
TiO ₂	мало	мало	мало	раств.	раств.	раств.	мало	мало
TiF ₂	оч.мало	мало	оч.мало	-	-	-	-	-
TiF ₃	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	-	-
TiF ₄	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.
TiCl ₂	раств.	раств.	раств.	-	-	-	-	-
TiCl ₃	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.
TiCl ₄	оч.мало	оч.мало	оч.мало	-	-	-	оч.мало	оч.мало
K ₂ TiF ₆	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.

Из таблицы видно, что практически все соединения титана имеют очень малую растворимость в хлоридных электролитах, а в фторидных электролитах имеют удовлетворительную растворимость. Таким образом, пригодный электролит должен обеспечить малую удельную поверхность катодных осадков титана, не загрязнять и легко отделяться от катодного титана, иметь

не высокую температуру плавления и быть достаточно дешевым, доступным и регенерируемым. Это объясняется тем, что при электролизе, образующиеся катодный титан имея очень развитую поверхность и активно растворяется в присутствии кислорода, азота воздуха и воде. Поэтому электролиз придется вести в инертной атмосфере или вакууме.

Необходимо отметить, что в новых способах электролитического получения титана за счет усовершенствования процесса появилась возможность использования растворимых и нерастворимых анодов, а также в качестве электролита высокотемпературные соединения титана, как оксиды и карбиды, несмотря на их высокую температуру плавления [13-16].

Канадский производитель титана Quebec Iron & Titanium Inc. предлагает использовать свойство электропроводимости частично восстановленного диоксида титана при электролитическом извлечении металлического титана или его сплавов. Способ QITI включает восстановительную электроплавку титанового сырья с последующим проведением электролиза в расплаве жидкого титанового шлака. Катодом служит жидкий материал, покрытый сверху либо слоем жидкого электролита из плавикового шпата CaF_2 , либо твердым электролитом из бета-глинозема или оксида циркония, которые играют роль переносчика анионов кислорода. Анодом служит либо угольный блок, либо оксиды, карбиды, бориды, силициды, нитриды титана. Аноды могут быть инертным или растворимым. Температура процесса 1500-1800 °С. Используют постоянный ток, напряжение на ванне 2-3 В, катодная плотность тока 5 кА/м². Во время электролиза из титанового шлака сначала восстанавливаются примесные компоненты, как Fe, Mn, Cr, V и др. Осевший на дне ванны жидкий металлический сплав сливается [15]. По мере снижения содержания примесей, температура плавления и вязкость электролита повышается, это требует дополнительного нагрева ванны не ниже 1670 °С (обычно 1860 °С). Восстановленный титан в жидком виде собирается на дне ванны, также как предыдущий расплав примесных металлов, выводится через сифон, но без доступа кислорода, и отливается непосредственно на титановые слитки. Содержание титана в полученных слитках достигает около 99,9 масс. %. Удельный расход электроэнергии составил 7 кВт·ч на 1 кг металлического титана. По мнению авторов, такой электролизер можно использовать для непрерывного процесса. Несмотря на перспективные преимущества, имеются и недостатки процесса QITI, затрудняющие его практическую реализацию. Основные недостатки заключаются в использовании в качестве исходного сырья предварительно очищенного титанового шлака с содержанием около 85% TiO_2 и дорогого, токсичного плавикового шпата CaF_2 ; изменчивость температуры плавления титанового шлака от 1550°С до 1870–1900°С в зависимости от содержания в нем примесей (особенно, оксидов железа) и низших оксидов титана. Кроме того, есть большие сомнения по поводу чистоты катодного титана и его потери с удаляемым сплавом металлов-примесей [16].

В работе [17] авторы для устранения недостатков процесса QITP предлагают использовать плазмотрон, который выполняет роль анода, контактируя со шлаком через газовую фазу из монооксида углерода. Когда монооксид окисляется кислородом шлака и превращается в диоксид углерода, титан восстанавливается и собирается на катоде. Для повышения электропроводности шлака в его состав вводится смесь CaO и MgO в содержании 20 и 15 % соответственно, а содержание TiO₂ находится около 65 %. Шлак такого состава имеет температуру плавления около 1500°C, сравнительно низкую вязкостью и высокую электропроводность. Недостатком данного является то, что титан получается с примесями оксидов кальция и магния.

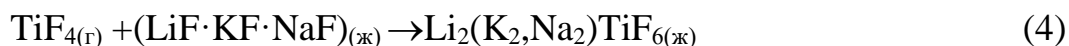
Известен также процесс FFC–Cambridge, предназначенный для получения титана электролизом расплава из оксидов титана и хлорида кальция. По мнению авторов, восстановление титана идет уже при 950°C. Катодом служит предварительно прокаленные таблетки из TiO₂, анодом – графит. Электролитом служит расплавленный CaCl₂. Потенциал катода поддерживается в рамках - 0,85 В для эффективного экстрагирования кислорода из оксидов титана. Напряжение на ванне должно быть ниже напряжения разложения CaCl₂ (3,25 В) при 950°C, это в рамках 2,8–3,2 В (а напряжение разложение TiO₂ при этом составляет 1,85 В). Электролиз протекает в инертной атмосфере. В результате получили металл, схожий по внешнему виду титановой губке, также данным процессом легко можно получить сплавы титана с другими металлами заданной формы, используемые в основном в ортопедических имплантатах. Недостатками этого процесса являются необходимость предварительной подготовки таблеток из TiO₂, служащего в качестве катода; низкая производительность, связанная с медленной диффузией кислорода из твердых таблеток TiO₂; периодичность процесса для загрузки и выгрузки таблеток [18, 19].

Авторы работы [20] исследовали термодинамическую возможность протекания реакций между TiO₂ и CaCl₂, а также их в присутствии CaO при 1100, 1200, 1300 °C. В стандартных условиях (где активности компонентов равны 1, давление паров 1 атм.) по значениям ΔG^0_p сделали вывод, что вероятность взаимодействия CaCl₂ с рядом оксидов титана, как TiO₂, Ti₃O₅, Ti₂O₃, TiO, с образованием титанатов кальция (например, CaCl₂ + 2TiO₂ = 2CaTiO₃ + TiOCl₂) значительно больше, чем взаимодействие CaO с TiO₂. Экспериментальные исследования электролитического восстановления титана из оксидного сырья проводили в две стадии (при 0,95 и 0,5В) в расплаве CaCl₂-CaO при 820–870°C на графитовом аноде в герметизированной ячейке с системой конденсации TiCl₄. По мнению авторов, с повышением температуры и времени степень взаимодействия CaCl₂ и TiO₂ растет и образуются титанаты кальция (CaO·TiO₂, 2CaO·TiO₂) и оксихлорид титана (TiOCl₂). При этом получена мелкая блестящая фаза, похожая на губчатый титан, максимальная степень восстановления титана (отношение массы восстановленного титана к массе титана в исходной навеске) составило около 30%.

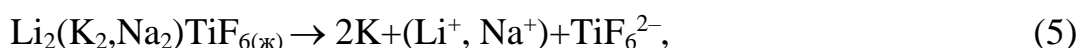
Описанные выше процессы в качестве исходного сырья используют только TiO_2 . Главным недостатком этих процессов являются необходимость выщелачивания, полученного в конце процесса порошка титана, сложности перевода кальция в газы, уменьшение выхода по току в конце процесса, расход углеродистого анода из-за его горения с образованием CO и CO_2 газов, низкий выход титана в продукт (всего до 30% от исходного).

Ряд исследователей предлагают использовать фторидный расплав в качестве электролита при электролитическом получении титана. В одном из таких способов, в качестве электролита взяли смесь фторидных солей титана (трифторид титана TiF_3 или гексафторотитанат триаммония $(NH_4)_3TiF_6$) с фторидами LiF , KF и NaF (в соотношении 29 % LiF , 59 % KF , 12 % NaF). Поскольку температура плавления фторидов низкая, процесс электролиза протекает при температуре 630-670 °C. Хотя авторы пишут, что получали титан высокой чистоты, недостатком процесса является необходимость предварительного получения фторидных солей титана – довольно дорогостоящего продукта в производстве титана [21].

В работе [22] авторы предлагают для получения высокочистого порошка титана способ электролиза TiF_4 или гексафторотитаната калия (K_2TiF_6) в расплаве электролита из 0,5M LiF –0,39M KF –0,11M NaF . Эвтектика указанной смеси LiF - KF - NaF имеет температуру плавления 472 °C и хорошую электропроводность, чем хлоридные соли. При этом сначала происходит поглощение электролитом TiF_4 по реакции:



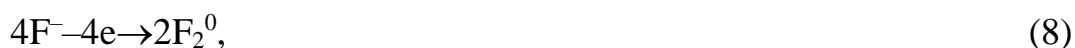
Затем эта смесь разлагается по реакции:



На катоде образуется порошок титана по реакции:



На аноде элементарный фтор образуется по реакции:



В электролите происходит реакция:



Для этого сначала нагревают TiF_4 в электропечи до $300\text{ }^\circ\text{C}$ и переводит его в газообразное состояние. Так как чистые фториды лития, калия и натрия имеют высокие температуры плавления (LiF - $870\text{ }^\circ\text{C}$, KF - $857\text{ }^\circ\text{C}$, NaF - $992\text{ }^\circ\text{C}$), низкокипящую смесь фторидов получают из их гидрофторидов ($KF \cdot HF$, $LiF \cdot HF$ и $NaF \cdot HF$), имеющих низкую температуру плавления (не более $300\text{ }^\circ\text{C}$). При нагревании этой смеси до $472\text{ }^\circ\text{C}$ гидрофториды разлагаются, улавливают HF , а в расплаве остаются смесь эвтектики LiF - KF - NaF . Электролиз ведут при 500 - $550\text{ }^\circ\text{C}$. Катодом служит графитовая стержень, анодом - графитовый тигель. Сила тока от 50 до 100 A , напряжение от 2 до 12 B . Для поглощения фтор-газа используют смесь 96% $Ca(OH)_2$ и 4% $NaOH$. Катодный осадок (порошок титана) охлаждают в герметичном сосуде вместе с электролитом, измельчают и отмывают от фторидных солей безводным жидким HF при $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Далее порошок титана еще раз отмывают в смеси ацетона и этилового спирта. Выход титана из TiF_4 на катодный порошок составляет 35 - 45% . Чтобы исключить загрязнение порошка титана продуктами коррозии крышки, материалом катода, авторы предлагают использовать покрытый никелем нержавеющую сталь для изготовления всей детали электролизера [22].

В работе [23] авторы изучали электролиз титана в нескольких фторидно-хлоридных расплавах: ($NaCl$ - KCl) экв – NaF ($10\text{ мас. } \%$) - K_2TiF_6 ; KCl - KF ($10\text{ мас. } \%$) - K_2TiF_6 ; $CsCl$ - CsF ($10\text{ мас. } \%$) - K_2TiF_6 с добавками щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}). Исследование проводили методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории VoltaLab 40 с программным обеспечением VoltaMaster 4. Скорость развертки потенциала (v) варьировалась от $0,1$ до $2,0\text{ B}\cdot\text{c}^{-1}$. В качестве рабочего электрода и квазиэлектрода сравнения использовались стержни из стеклоуглерода (СУ-2000) диаметром $2,0\text{ мм}$. Контейнером для расплава служил тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, который одновременно являлся вспомогательным электродом. Температура изменялась в диапазоне 973 – 1173 K . Для приготовления расплава сначала хлориды щелочных металлов перекристаллизовали, смешивали друг с другом в нужном соотношении и нагревали постепенно под вакуумом, затем в атмосфере аргона. Фториды щелочных металлов очищали двойной направленной кристаллизацией. Из раствора плавиковой кислоты перекристаллизовывали гексафтортитаната калия K_2TiF_6 . По мнению авторов, в хлоридно-фторидных расплавах процесс катодного восстановления $Ti(IV)$ до металла протекает в две стадии – сначала происходит переход $Ti(IV)$ до $Ti(III)$ с образованием растворимого продукта, и дальше $Ti(III)$ восстанавливается до металлического титана. Поэтому, авторы по пикам графика зависимости тока и потенциала катодного пика от скорости поляризации определяли восстановление $Ti(IV)$ до $Ti(III)$ в электролите различного состава и выявили, что восстановление $Ti(IV)$ до $Ti(III)$ во всех расплавах уменьшается при переходе от расплава $NaCl$ - KCl - NaF к расплавам KCl - KF и $CsCl$ - CsF (то есть к более прочным расплавам) и не зависят от скорости поляризации. Авторы также изучали влияния добавок

ильнополяризующих катионов, как Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} на скорость восстановления $Ti(IV)$ до $Ti(III)$, и выявили, что во всех расплавах при определенном отношении катионов Me^{2+} к титану скорость восстановления увеличивается, а затем уменьшается. Авторы объясняют это тем, что катионы этих металлов сначала вытесняют титан из его фтористых соединений, и затем при достижении определенного соотношения Me^{2+}/Ti начинает увеличиваться вязкость электролита, поэтому резко уменьшается коэффициент диффузии и, следовательно, уменьшается скорости восстановления $Ti(IV)$ до $Ti(III)$.

В работах [24] авторы изучали влияния основных факторов электролиза (температуры, катодной плотности тока, продолжительности, скорости подачи силы тока, материала и формы катода) на выход по току, крупность и состав катодного титана, характер электродных процессов и т.д. Электролит получили продувкой смеси солей NaF , $NaCl$ и KCl тетрахлоридом титана. Оптимальная концентрация TiO_2 в электролите 0,5-0,7%. Основной примесью электролита является кремний, его предлагают удалить электролизом. В результате исследований выявлено, что температура оказывает влияние на выход по току, крупность металла и на его кристаллизацию. Оптимальное значение температуры составило 810-840 °С. Катодная плотность тока было 7-9 А/см², анодная 1-2 А/см². Оптимальная продолжительность было 1-1,5 часа. С увеличением продолжительности выход по току снижается и ухудшается кристаллизация титана. Но при увеличении продолжительности объем осадка продолжает расти. Скорость подачи силы тока на ячейку 0,2 А/мин, а при стационарной нагрузке тока выход по току снижался. Форма катода должна быть в виде усеченного конуса для равномерного распределения тока, поэтому выход по току возрастает при такой форме катода. Основная масса титана на катоде получается в виде порошка крупностью -1+0,25 мм. Для отделения порошков катодного титана от электролита авторы предлагают использовать также электролиз или гидрометаллургическую обработку. Во время электролиза графитовый анод может взаимодействовать с анодным фтор-газом с образованием фреона, поэтому в электролите может быть снижена концентрация фтор-иона. Авторы считают, что фторидно-хлоридный расплав выбранного состава несколько агрессивен, поэтому предлагают футеровку сосуда электролизера выполнять из пиролизного графита.

Таким образом, из анализа литературных данных с целью поиска новых эффективных способов получения металлического титана из низкокачественных ильменитовых концентратов можно сделать вывод о том, что в литературе нету информации о возможности прямого получения титана из ильменитового концентрата электролитическим способом. Однако имеются несколько работ по электролитическому получению титана из титановых шлаков, где исследователи подтверждают наличие полупроводникового свойства титановых шлаков, благодаря которому они могут быть использованы в качестве электродного материала при электролизе титана.

В результате критического анализа литературных данных также были выявлены причины не использования электролитической экстракции титана в промышленном масштабе. Причины, препятствующие применению данного процесса на практике следующие:

- сложность выбора электролита;
- невозможность использования различных соединений титана (диоксида, нитрида, карбида) в качестве растворимого анода из-за пассивации при анодной поляризации;
- активность титана, связанная с тем, что катодный титан имеет очень развитую поверхность, активно растворяет кислород, азот и водород воздуха и воды.

Несмотря на эти сложности, некоторые из них постепенно решаются в новых процессах (особенно те, которые были связаны с использованием различных приемов в зависимости от вида расплавленных солей и от соединений титана - хлоридных, фторидных, оксидных и др.). Это говорит о малоизученности данного процесса.

Из опыта Quebec Iron & Titanium Inc., кембриджских исследователей (FFC–Cambridge), российских исследователей мы поставили задачу сначала найти приемлемый расплав солей, где будет растворяться соединения титана, а также определиться с выбором материалов анода и катода. Кроме этого, возможно будет изучена термодинамическая возможность прохождения окислительно-восстановительных реакций при использовании выбранного электролита. Таким образом, будем изучить процесс электролитического получения титана из титановых шлаков, полученных из электроплавки отечественных низкосортных ильменитовых концентратов.

2 Методы и методика исследований

2.1 Методы изучения состава и свойств исходных материалов

Состава и некоторые свойства исходных материалов (сатпаевского ильменитового концентрата и титанового шлака) определяли с использованием ситового, рентгенографического, спектрального и химического анализа, а также методов электромагнитной сепарации; импедансной спектроскопии и вибрационного (определения вязкости). Все анализы выполнялись с помощью сертифицированных специальных приборов, имеющихся в Институте геологических наук им. К.И. Сатпаева, РГП «НЦ КПМС РК» и лаборатории кафедры МиОПИ НАО «КазНИТУ им. К.И. Сатпаева».

Ситовый анализ концентратов проведен с использованием набора сит с размерами 7-ми классов крупности – от +0,56 до -0,074+0.

Рентгенографический анализ концентрата и шлака проведен на дифрактометре ДРОН-2 с $\text{Cu-K}\alpha$ излучением и Ni- фильтром со шкалой скорости счетчика 2 град./мин, отметкой через 0,1 град. Образцы материалов предварительно прессовали, в качестве внутреннего эталона для съемок использовали германий, интервал углов $2\theta=5\div 150^\circ$. После поправок расчет вели по $2\theta_{\text{изм}} \rightarrow \alpha$. Точность измерения в этих условиях при скорости движения самописца 2400 мм/ч составляет 0,02–0,04 град. в зависимости от качества линий рентгенограмм.

Спектральный анализ концентрата и шлака проводили в камере с фокусным расстоянием 120 и 270 мм и чувствительностью определения ниобия 10^{-3} – 10^{-2} % и тантала 10^{-2} – 10^{-1} .

Вещественный состав материалов определен химическим методом анализа проб по сертифицированным методикам ИГН им. К.И. Сатпаева и РГП «НЦ КПМС РК» согласно ГОСТу.

Электромагнитная сепарация материалов проведена в лабораторном электромагнитном однороликовом сепараторе 138-ТСЭМ, предназначенном для сухого разделения слабомагнитных руд на немагнитную и слабомагнитную фракцию при крупности материала не более 2 мм. Навеска для сепарации до 100 г, скорость вращения ролика 55 об/ мин, число качаний лотка 1000 раз/ мин, напряженность магнитного поля при измерениях составляло 5 кА/м и 10 кА/м.

Импедансная спектроскопия проведена с помощью измерительной установки HF2 Impedance spectroscope для изучения электросопротивления шлаков в диапазоне частот $f = 10 \text{ Гц} - 5 \text{ МГц}$ при амплитуде напряжения синусоидального сигнала 25 мВ при комнатной температуре. По кривым импеданса определены комплексное реальное сопротивление образцов при различных сигналах зависимости от частоты.

2.2 Результаты изучения состава и свойств исходных материалов

По результатам спектрального и рентгенографического анализа проб выявлено, что в сатпаевском ильменитовом концентрате рудными минералами являются ильменит ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) и арizonит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$), очень мало рутила (TiO_2), лейкоксена ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и циркона ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$); нерудными являются алюмосиликат ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), хромит ($(\text{Mg}, \text{Fe})_{3-n} \cdot (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_n \cdot (\text{OH})_4$), турмалин ($\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$), ставролит ($\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{AlSiO}_5$) и кварц (SiO_2). Зерна ильменита угловатой формы, размером от 0,25 до 1,25 мм. Результаты рентгенофазового анализа концентрата приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Фазовый состав сатпаевского ильменитового концентрата

Название и формула минерала	Содержание, %	Название и формула минерала	Содержание, %
Ильменит $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	40	Ставролит $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{AlSiO}_5$	2
Арizonит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	24	Кварц SiO_2	2,5
Алюмосиликат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	20	Лейкоксен $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,5
Хромит $(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_n \cdot (\text{OH})_4$	9	Циркон $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	0,5
Турмалин $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$	1,2	Рутил TiO_2	0,3

Результаты химического анализа концентрата приведены в таблице 3. Сатпаевский концентрат содержит железо окисного (Fe_2O_3) и закисного (FeO) типа, поэтому его относят к железотитановым (а не титаномagnetитам).

Таблица 3 – Химический состав ильменитового концентрата

Содержание компонентов в концентрате, % мас.										
TiO_2	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	MnO	CaO	V_2O_5	ZrO_2
50,3	17,6	26,3	3,5	1,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Результаты ситового анализа концентрата приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Гранулометрический состав ильменитового концентрата

Класс, мм	+0,56	-0,56+0,3	-0,3+0,2	-0,2+0,14	-0,14+0,1	-0,1+0,074	-0,074+0
Выход, %	0,3	0,7	25,5	25	0,2	26,3	22

Из таблицы 4 видно, что для сатпаевского концентрата выход класса – 0,3+0,14 составляет 50,5 %, то есть данный концентрат несколько крупнее привозных украинских богатых концентратов (выход данного класса крупности в иршанском концентрате – 35 %, вольногорском – 8,2 %).

Для удаления свободного кремния из концентрата проводили электромагнитную сепарацию при разных напряжениях магнитного поля – 5 кА/м и 10 кА/м (рисунок 5). В результате электромагнитной сепарации снизили содержание диоксида кремния с 3,5 до 1,5 %, и соответственно, повысился содержание диоксида титана с 50,3 до 51,7 %. Состав концентрата после обескремнивания приведен в таблице 5.

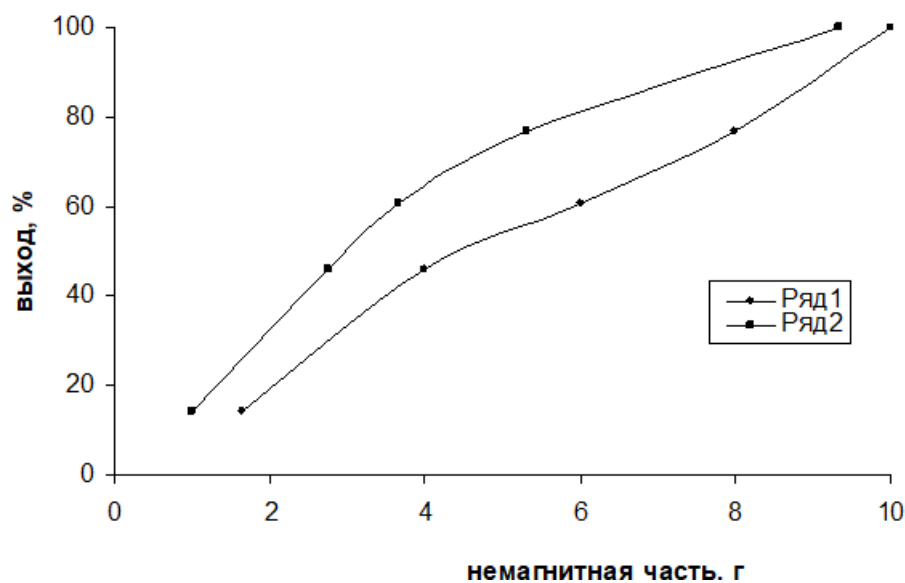


Рисунок 5 – Обескремнивание концентрата при разных напряжениях магнитного поля: 5 (1) и 10 кА/м (2)

Таблица 5 – Состав концентрата после обескремнивания

Содержание компонентов в концентрате, % мас.										
TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	V ₂ O ₅	ZrO ₂
51,7	17,8	26,7	1,5	1,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Из литературного обзора (см. Раздел 1, подраздел 1.6) выявлено, что прямое получение титана из ильменитового концентрата электролизом невозможно, так как присутствие примесей не дают получить титан высокой чистоты. Поэтому, во многих исследованиях титановые шлаки и другие соединения титана (хлориды, фториды) служат исходным сырьем для получения катодного титана при электролизе. В связи с этим, нами было изучено химический и фазовый состав, вязкость титановых шлаков. Для этого в лабораторных условиях проводили выплавку титановых шлаков из предварительно очищенных от кремнезема низкосортных сатпаевских

ильменитовых концентратов в присутствии кальцинированной соды в количестве от 2 до 4 % от массы концентрата. Расход антрацита во всех опытах составил 8% от массы шихты, а продолжительность плавки - 60 минут. Электроплавку титановых шлаков проводили в высокотемпературной немецкой трубчатой печи NaberthermRHTH 120/150/1600, при температуре 1450-1550 °С. Фотографий печи и её комплектующих во время эксперимента представлены на рисунке 6.



1- интегрированное устройство для управления и регулирования параметров; 2- корпус печи; 3 – корундовая трубка марки С799; 4 – поверхность печи для загрузки и разгрузки тигля; 5- алундовые тигли с расплавом после плавки

Рисунок 6 - Лабораторная высокотемпературная вертикальная печь NaberthermRHTH 120-150-1600 и ее комплектующие

В результате плавки получили титановый шлак и чугун (в виде корольков, состоящего в основном из Fe с небольшими примесями FeO). Химический анализ полученных шлаков приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Состав титанового шлака

Опыт №	Присадка	Содержание, %						
		TiO ₂	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Прочие
Серия экспериментов при 1450 °С								
1	Na ₂ CO ₃ , 2%	73,8	15,8	4,6	0,4	0,3	0	5,1
2	Na ₂ CO ₃ , 2,5%	74,9	13,8	4,3	0,4	0,3	0,7	5,6
3	Na ₂ CO ₃ , 3%	77,3	11,6	4,4	0,4	0,3	0,8	5,2
4	Na ₂ CO ₃ , 3,5%	78,6	9,6	4,5	0,4	0,3	1,1	5,5
5	Na ₂ CO ₃ , 4%	75,6	12,7	4,3	0,4	0,3	1,3	5,4
Серия экспериментов при 1500 °С								
6	без добавки	70,8	18,3	4,7	0,4	0,3	-	5,7
7	Na ₂ CO ₃ , 2%	75,6	13,7	4,2	0,4	0,3	-	5,0
8	Na ₂ CO ₃ , 2,5%	76,5	12,3	4,4	0,4	0,3	0,6	5,5
9	Na ₂ CO ₃ , 3%	78,4	10,2	4,4	0,4	0,3	0,8	5,5
10	Na ₂ CO ₃ , 3,5%	79,2	8,9	4,5	0,4	0,3	1,4	5,3
11	Na ₂ CO ₃ , 4%	76,6	12,1	4,1	0,4	0,3	1,4	5,1
Серия экспериментов при 1550 °С								
12	без добавки	71,2	18,4	4,5	0,4	0,3	0	5,2
13	Na ₂ CO ₃ , 2%	76,8	11,1	4,3	0,4	0,3	1,4	5,7
14	Na ₂ CO ₃ , 2,5%	77,5	11,5	4,4	0,4	0,3	0,6	5,3
15	Na ₂ CO ₃ , 3%	79,5	8,5	4,4	0,4	0,3	1,3	5,7
16	Na ₂ CO ₃ , 3,5%	79,8	8,5	4,3	0,4	0,3	1	5,7
17	Na ₂ CO ₃ , 4%	77,9	10,3	4,3	0,4	0,3	1,4	5,4

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа шлаков, полученных без добавки флюсов (см. в таблице 6 опыты №6 и №12) приведены на рисунках 7 и 8. В результате рентгенофазового анализа выявлено, что при плавке сатпаевских концентратов при температурах 1500-1550 °С без добавки соды получается шлак, состоящий в основном из 57,4-63,3% псевдобрукита, 23,8-30,4% ильменита. В этих шлаках могут присутствовать низшие оксиды

титана - до 5% Ti_2O_3 и 12,2% Ti_3O_5 . Видимо в указанной температуре железо успевает восстанавливаться в твердой фазе, а жидкая фаза только начинает появляться, поэтому содержания низших оксидов титана не высокое.

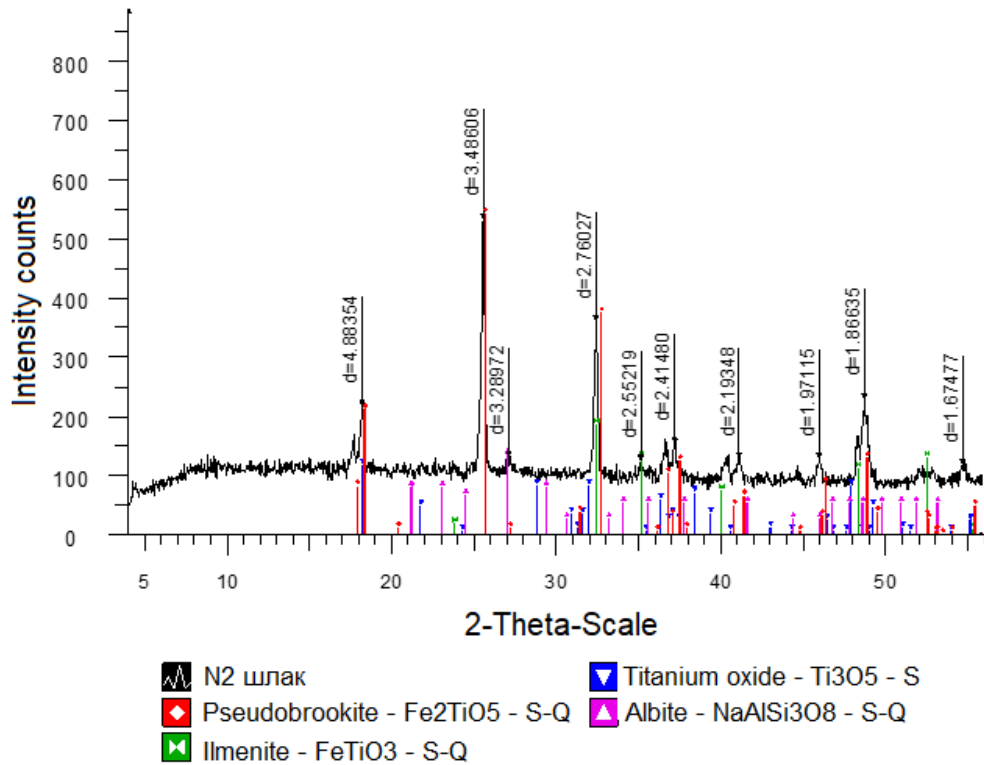


Рисунок 7 - Дифрактограмма образца шлака из опыта №6

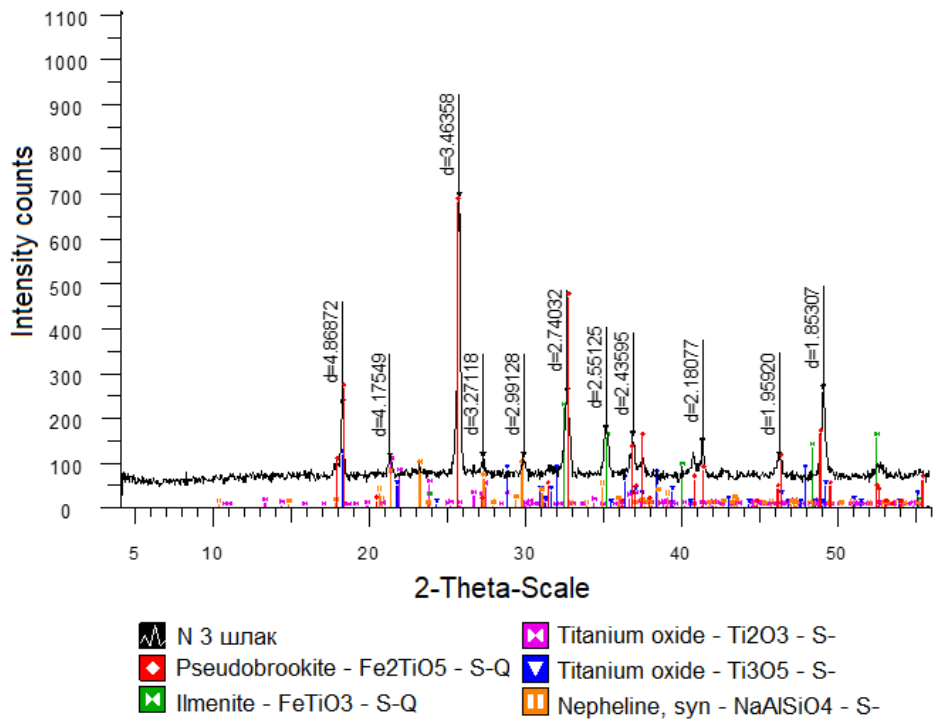


Рисунок 8 - Дифрактограмма образца шлака из опыта №12

Дифрактограммы образцов шлаков из опытов №9 и №15 (с добавкой 3% соды от массы концентрата) приведены на рисунках 9 и 10.

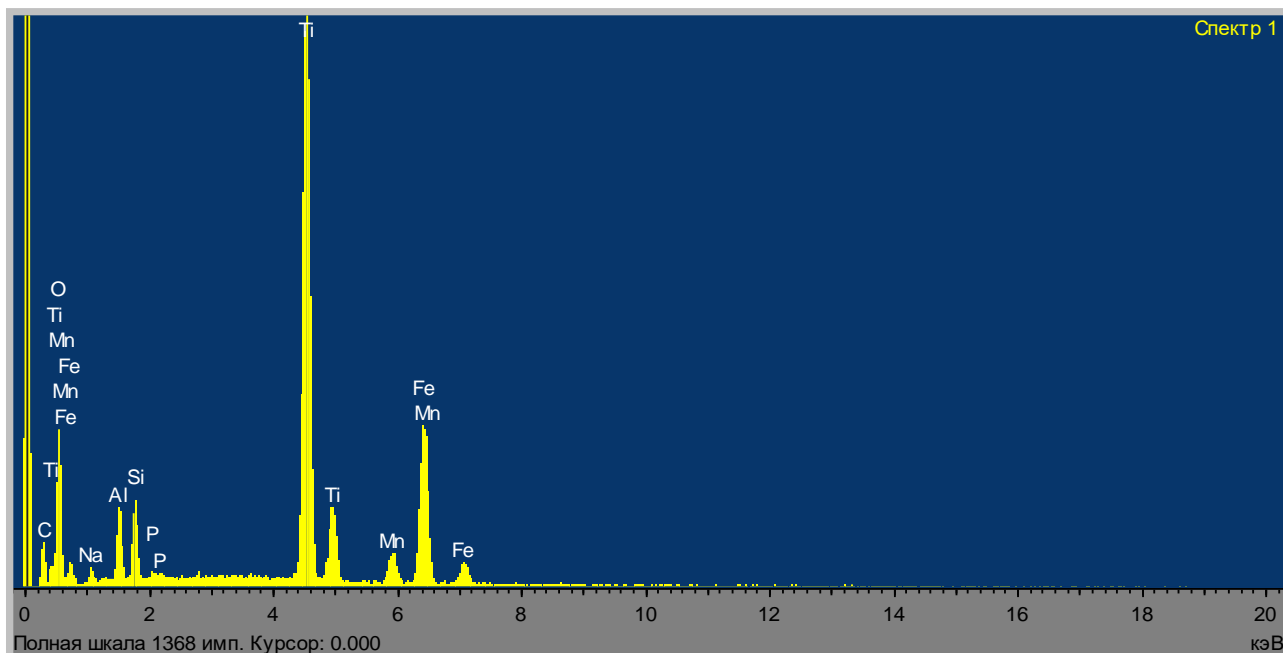


Рисунок 9 - Дифрактограмма образца шлака из опыта № 9
(Na_2CO_3 - 3 %, $t = 1500$ °C, $\tau = 60$ мин)

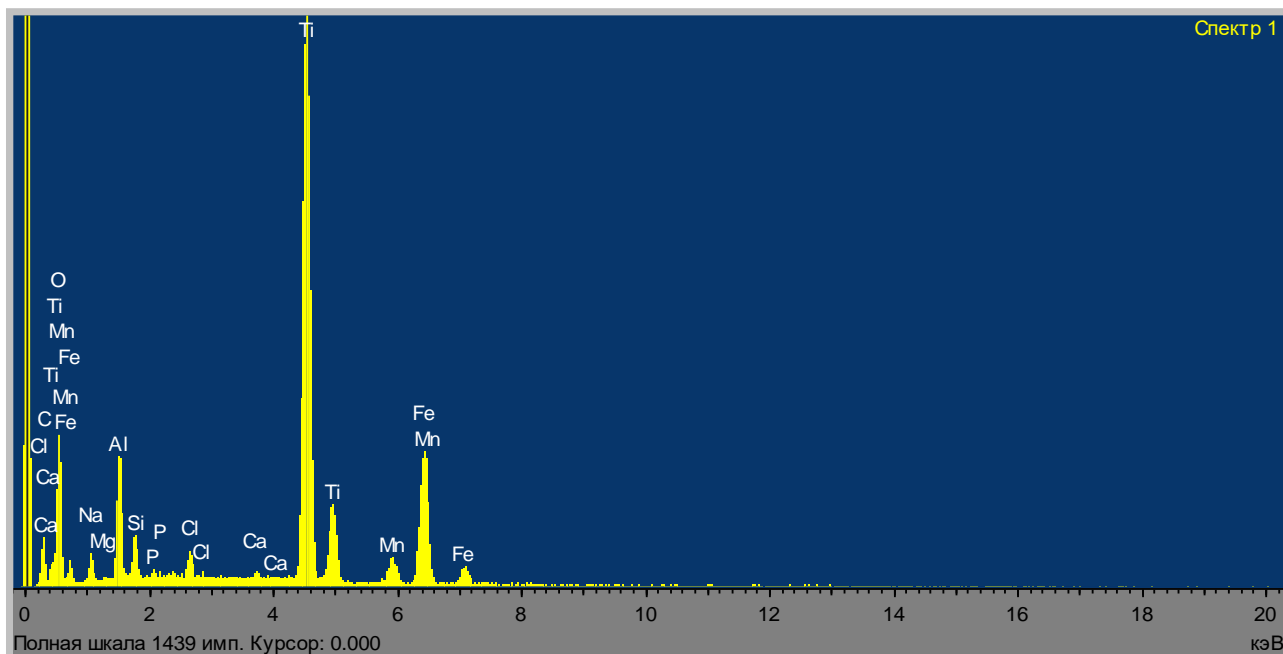
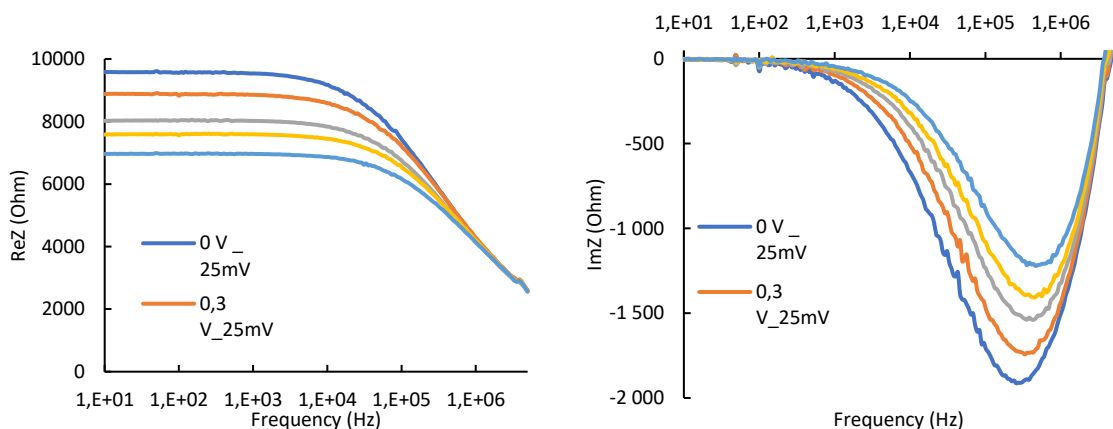


Рисунок 10 - Дифрактограмма образца шлака из опыта № 15
(Na_2CO_3 - 3 %, $t = 1550$ °C, $\tau = 60$ мин)

Из результатов рентгенофазового анализа видно, что при добавке соды 3% от массы концентрата увеличивается содержание оксидов титана в расплаве, а восстановленная часть железа выделяется в отдельную фазу в виде корольков. При температуре 1500 °С получились мелкие корольки, а при 1550 °С корольки железа довольно крупные (до 1-1,5 см). Видимо с увеличением температуры жидкотекучесть шлака увеличивается и появляется благоприятное условия для соединения мелких корольков железа.

Как показывают литературные и экспериментальные данные, титановые шлаки относятся к «коротким» шлакам, так как при температуре ниже ликвидуса быстро застывают с резким изменением вязкости. Такие свойства титановых шлаков, как вязкость и плавкость, зависит от их основности. В богатых шлаках в случае $Ti_2O_3/TiO_2 < 0,5$ плавкость шлаков определяется основностью, а при $Ti_2O_3/TiO_2 > 0,5$ низшими оксидами титана. Вязкость титановых шлаков зависит еще от содержания примесей, как MgO, FeO, Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и др., которые способны образовывать с низшими оксидами титана шпинелиды сложного состава [58]. Поэтому в лабораторных условиях нами были исследованы некоторые свойства (электропроводность и вязкость) полученных шлаков.

Методом импедансной спектроскопии было изучено электросопротивление титанового шлака в диапазоне частот $f = 10 Гц - 5 МГц$ при амплитуде напряжения синусоидального сигнала 25 мВ при комнатной температуре. Средний химический состав исследуемых шлаков (в по % массе): TiO_2 -70,8-78,7; FeO-3,3-14,5; SiO_2 -2,5-5,2; MgO-1,2; Al_2O_3 -2,5-6,3; CaO-2-4,5. Соответствующие значения кривых импеданса образцов при различных сигналах изображены на рисунках 11-12. Как видно из полученных данных, комплексное реальное сопротивление образца возрастает от 7 кОм до 9,5 кОм зависимости от частоты при комнатной температуре.



a) реальные

b) мнимые части импеданса

Рисунок 11 - Кривые импеданса шлака (TiO_2 -70,8-74,2; FeO-8,3-14,5%) при различных напряжениях смещении при амплитуде синусоидального сигнала 25 мВ зависимости от частоты (a и б)

Соответствующие значения кривых импеданса образца шлака, полученного при плавке ильменитовых концентратов с добавкой соды в количестве 1,5-4,5% от массы концентрата, при различных сигналах изображен на рисунке 7. Как видно из полученных данных, комплексное реальное сопротивление образца возрастает от 5 Ом до 7 Ом зависимости от частоты при комнатной температуре.

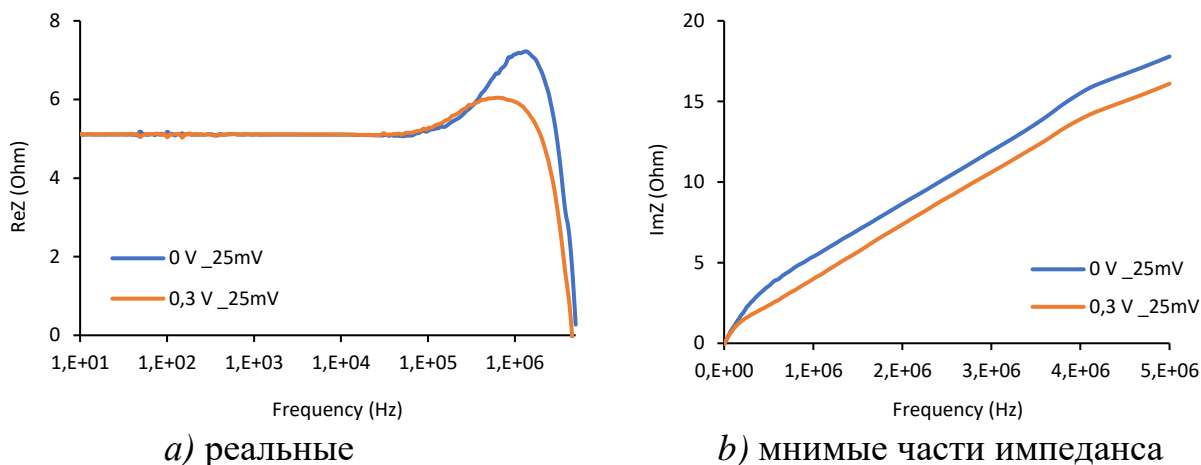


Рисунок 12 - Кривые импеданса шлака (TiO_2 -75,5-78,7; FeO-3,3-5,5) при различных напряжениях смещении при амплитуде синусоидального сигнала 25 мВ зависимости от частоты (а и б)

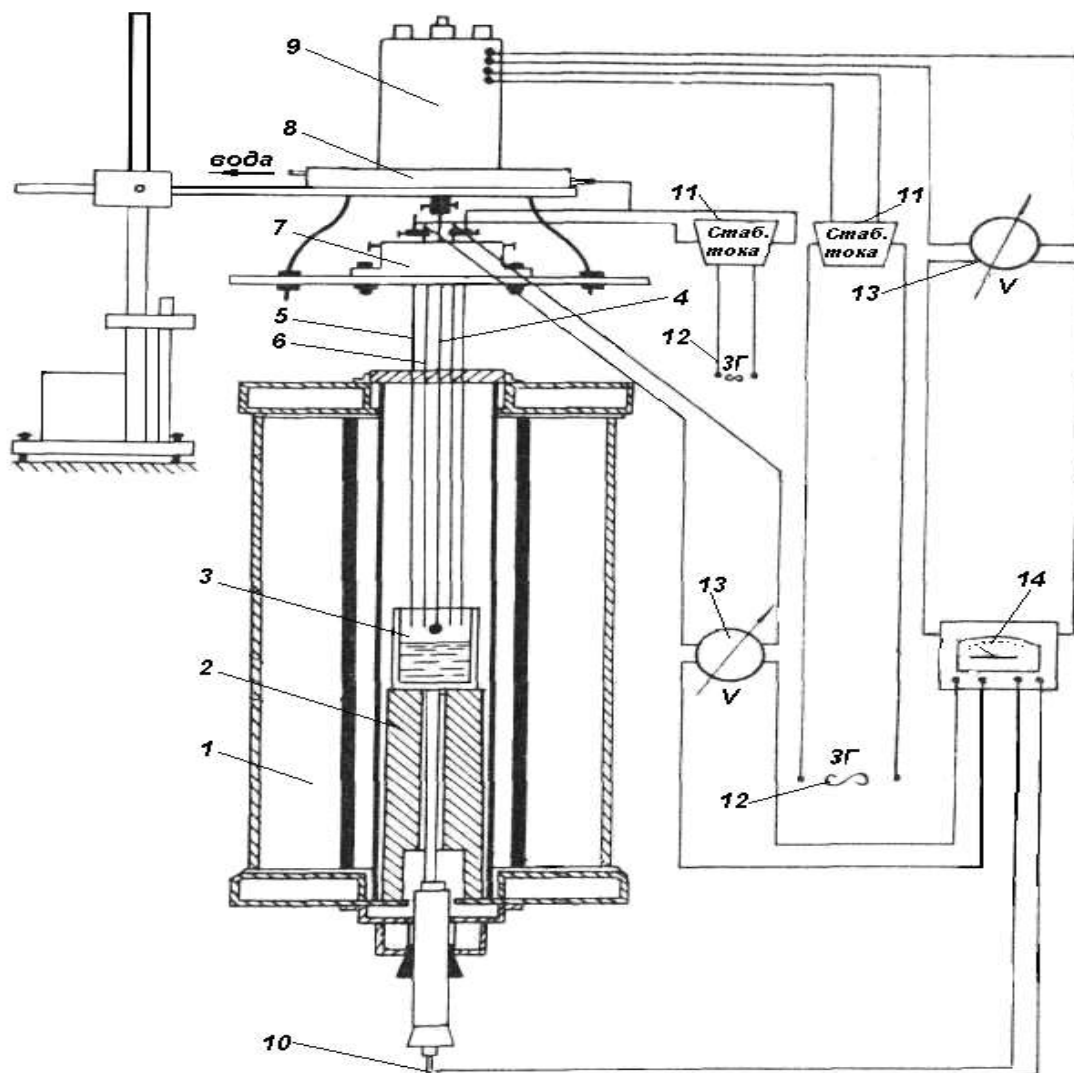
Из результата импедансной спектроскопии можно сделать вывод, что с увеличением в шлаке TiO_2 и уменьшением содержания FeO электрическое сопротивление шлака уменьшается при комнатной температуре и, соответственно, увеличивается электропроводность шлака, но с увеличением температуры эти данные могут меняться.

2.3 Методика определения вязкости титановых шлаков

Нами были изучены вязкость шлаков экспериментально, вибрационным методом. Для этого использовали установку с автоматической записью измеряемой величины на многоточечном электронном потенциометре. Основные детали установки это – печь Таммана и вибрационный вискозиметр (рисунок 13) [25].

Сначала в печи Таммана в тигле из периклаза высотой 45 мм и внутренним диаметром 34 мм в атмосфере аргона расплавили титановый шлак. Температуру измеряли с помощью градуированной вольфрам-молибденовой термопарой. Затем внутрь тигля опускаем щуп вискозиметра, выполненный из молибденового стержня диаметром 2 мм, в одном конце щупа имеется молибденовый шар диаметром 8 мм. Для предотвращения окисления

молибдена на щуп надевали защитные чехлы из алундовых трубок. При касании щупа и шлака стрелки потенциометра резко отклоняются. Необходимая глубина погружения щупа составляет 20 мм. После этого медленно охлаждаем шлак и записываем значения вязкости по показаниям измерительного прибора. Общая погрешность измерений не более 5-6 % (из них, погрешность вискозиметра не более $\pm 1\%$, термопары $\pm 1\%$, милливольтметра марки В 3-3 $\pm 2\%$, вибратора $\pm 1,5\%$).



- 1 – печь Таммана; 2 – графитовая подставка; 3 – тигель с расплавом;
 4 – щуп; 5 – токовые электроды; 6 – потенциальные электроды;
 7 – крепежная плата; 8 – водоохлаждаемый экран; 9 – вискозиметр;
 10 – термопара; 11 – стабилизатор тока; 12 – звуковой генератор;
 13 – контроль выходного сигнала (милливольтметр);
 14 – многоточечный автоматический потенциометр.

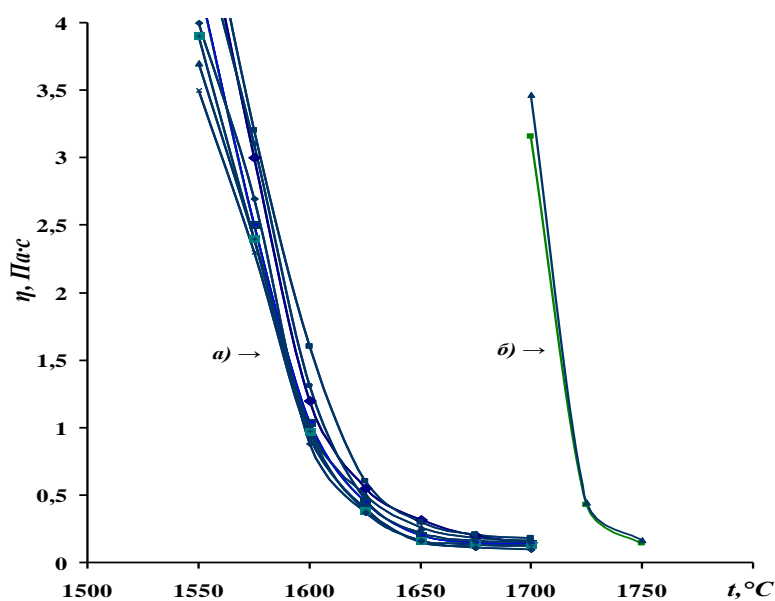
Рисунок 13 – Схема установки для измерения вязкости шлаков [25]

В таблице 7 и на рисунке 14 приведены экспериментальные данные по определению вязкости титановых шлаков.

Из полученных экспериментальных данных видно, что чем выше содержание TiO_2 (например, 85%) в шлаке, тем выше его вязкость в интервале температур от 1500 до 1650 °С и, соответственно, температура плавления выше 1700 °С. В шлаках №№1-8 содержание TiO_2 было от 70,8% до 78,7%, их температура плавления находилась в пределах 1632-1643 °С.

Таблица 7 – Вязкость и температура плавления титановых шлаков

№ шлака	Вязкость, Па·с				$t_{пл.}, ^\circ C$
	1650°С	1600°С	1550°С	1500°С	
1	0,32	1,2	≥ 4	ТВ.	1643
2	0,3	1,6	≥ 4	ТВ.	1640
3	0,26	1,0	≥ 4	ТВ.	1638
4	0,15	0,93	≥ 4	ТВ.	1635
5	0,2	1,04	≥ 4	ТВ.	1633
6	0,16	0,97	≥ 4	ТВ.	1642
7	0,22	1,31	≥ 4	ТВ.	1641
8	0,16	0,88	≥ 4	ТВ.	1632



а) шлаки №№ 1-8; б) шлаки с 85% TiO_2 ;

Рисунок 14 – Политермы вязкости исследованных шлаков

3 Экспериментальные исследования

3.1 Эксперименты по выбору электролита

Для получения титана электролизом расплавов сначала нами проводились выбор состава электролита и далее было изучена термодинамика возможных реакций для определения поведения Ti и TiO_2 в этом электролите, а также изучены некоторые свойства выбранного электролита.

Как стало известно из обзора литературных данных, для электролиза титана в качестве электролита могут служить галоидные и оксидные соединения титана. Электролит из хлорида титана не устраняет одного важного недостатка – дороговизну и сложность процесса электролиза по сравнению с металлотермическим восстановлением $TiCl_4$ по методу Кролля, так как сам тетрахлорид титана не проводит электрический ток и при низкой температуре испаряется ($t_{пл}=134$ °C), поэтому при электролизе придется его предварительно восстановить до низших хлоридов титана. Оксидные соединения титана являются наиболее дешевым и достаточно электропроводным материалом, но до сих пор не получены удовлетворительные результаты при их использовании в качестве электролита для электролиза титана - из-за большой растворимости кислорода в титане невозможно получить катодный титан в чистом виде. Поэтому диоксид титана (или титановый шлак) может применяться при электролизе только при наличии электролита-растворителя другого состава (например, из фтористых и хлористых солей титана) [26].

Электролит-растворитель титанового шлака (TiO_2) при электролизе титана должен соответствовать следующим требованиям:

- растворять титановый шлак в достаточном количестве;
- обладать достаточной электропроводностью, меньшей вязкостью и летучестью;
- быть негигроскопичным;
- быть чистым, особенно не содержать примеси электроположительнее, чем титан [27].

В качестве электролита-растворителя, удовлетворяющего вышеуказанные требования, нами была выбрана смесь гексафтортитаната калия и хлорида натрия (K_2TiF_6-NaCl). Гексафтортитанат калия (K_2TiF_6) имеет температуру плавления 820 °C, устойчив в интервале температур от 20 °C до 1000 °C.

3.1.1 Термодинамические исследования поведения титанового шлака (TiO_2) в выбранном электролите

Для определения условия образования отдельных фаз и интерпретации результатов термодинамических и технологических исследований сначала мы

изучили диаграммы состояния некоторых систем, включающих компоненты K_2TiF_6 , $NaCl$ и TiO_2 . В литературе мало изучено диаграмма тройной системы из K_2TiF_6 , $NaCl$ и TiO_2 . Только в работе [28] автор приводит диаграмму системы K_2TiF_6 - $NaCl$ - TiO_2 (рисунке 15 и 16). Автор, используя термический метод Курнакова, смешивал, переплавлял и нагревал образцы в пирометрическом приборе и получил термограммы 78 составов. На основе термографического, рентгеноструктурного и кристаллографического анализа построил фазовую диаграмму системы K_2TiF_6 - $NaCl$ - TiO_2 при постоянном содержании TiO_2 1, 2, 3 и 4%. По мнению автора, основной компонент - гексафтортитанат калия (K_2TiF_6) в расплаве имеет 3 полиморфные формы:

- δ -модификация стабильна от 25 до 380 °С;
- γ -модификация стабильна в интервале температуры 280 – 640 °С;
- β -модификация стабильна до 640 °С и с температуры 680 °С начинает диссоциировать

диссоциировать

Полное плавление K_2TiF_6 происходит ближе к температуре 850 °С [28].

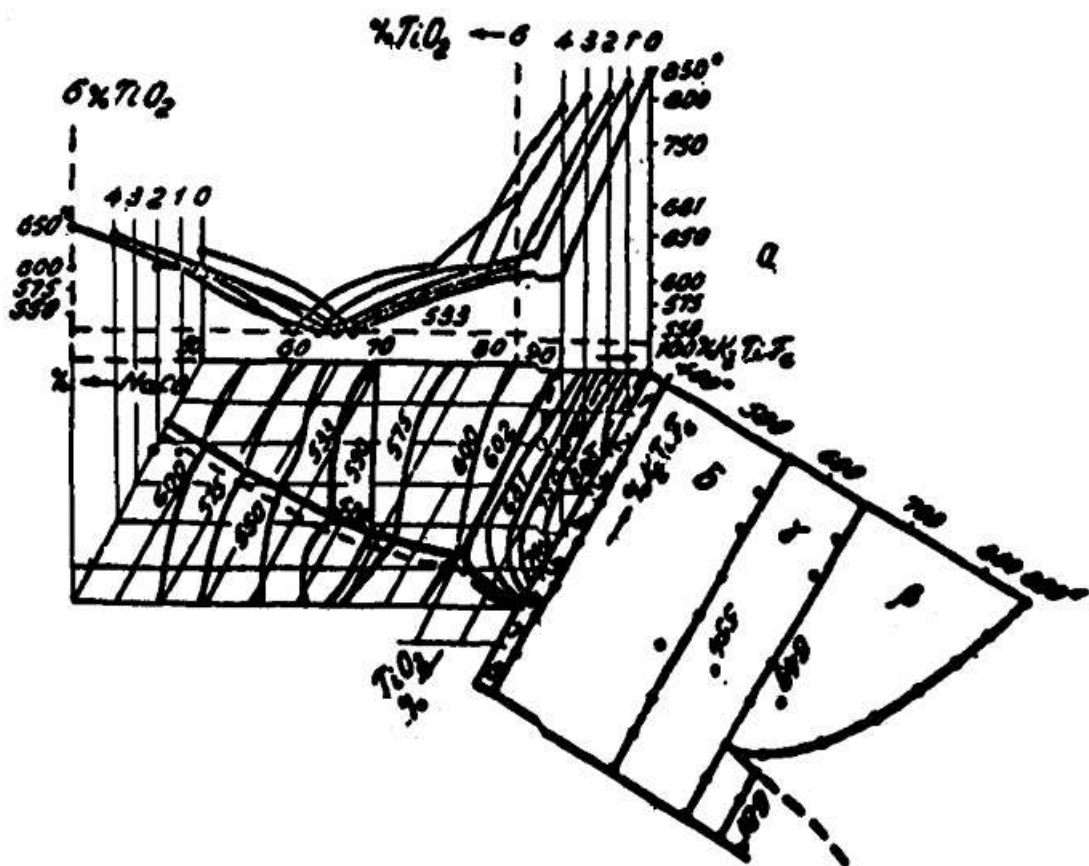


Рисунок 15 – Данные для обоснования диаграммы состояния системы K_2TiF_6 - $NaCl$ - TiO_2 [28]

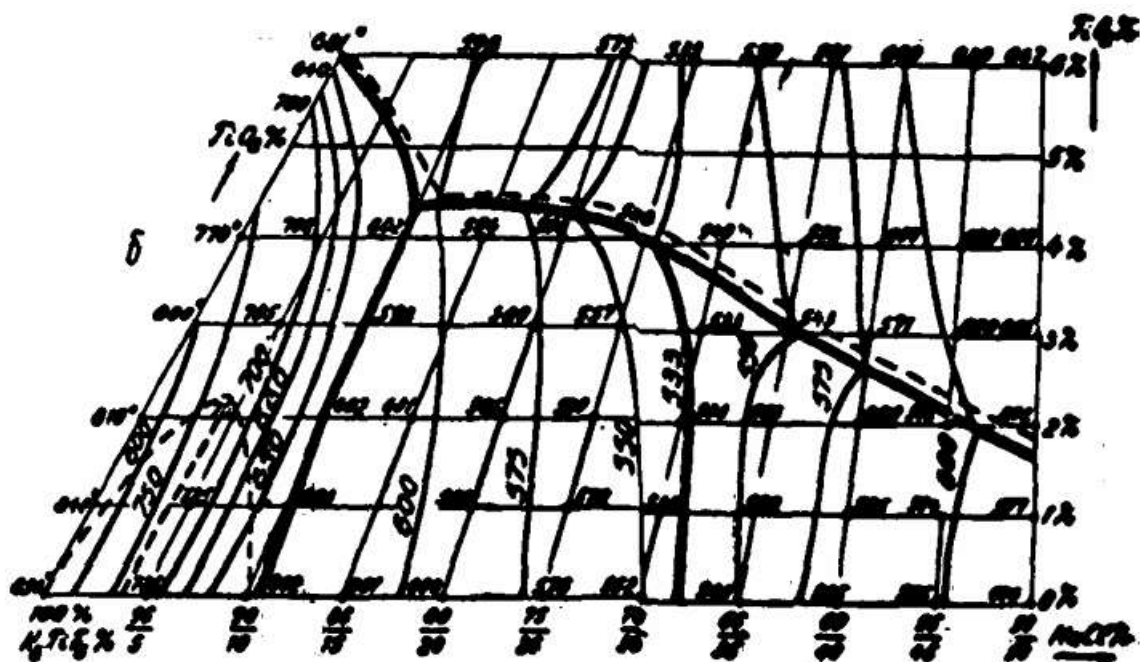


Рисунок 16 – Диаграмма состояния системы K_2TiF_6 - $NaCl$ - TiO_2 [28]

Из диаграммы системы K_2TiF_6 - $NaCl$ - TiO_2 видно, что для максимальной растворимости TiO_2 (до 4-5%) электролит-растворитель должен состоять из 74% K_2TiF_6 и 20 % $NaCl$, эвтектическая точка плавления такой смеси составляет выше 540-550 °С. С увеличением в электролите содержания K_2TiF_6 свыше 90%, точка эвтектики тоже повышается до 650-700 °С. Если содержание K_2TiF_6 в электролите снижается ниже 66%, тогда растворимость TiO_2 тоже снижается ниже 3%. Авторы не показали, какие фазы образуются в этой системе. Поэтому мы решили изучить термодинамику этой системы и определить возможные фазы в этой системе [28].

Термодинамические исследования возможных реакций в системе K_2TiF_6 - $NaCl$ - TiO_2 проводили с использованием прикладной программы HSC Chemistry 6, разработанного специалистами исследовательского центра фирмы Outotec. Данный пакет включает базу данных по термодинамическим характеристикам более 28000 веществ и их свойствам [29]. Все термодинамические величины выбраны в интервалах существования различных фаз по программе HSC Chemistry 8. Наши исследования включает расчеты термодинамических функций возможных химических реакций в системе K_2TiF_6 - $NaCl$ - TiO_2 в интервале температур 500–1000 °С с учетом фазовых переходов. По отрицательному значению изменения энергии Гиббса сделали выводы о термодинамической возможности реакций. Расчетные изменения энергии Гиббса возможных реакций в системе K_2TiF_6 - $NaCl$ - TiO_2 приведены в таблице 7. Так как в базе данных программы HSC Chemistry 8 не было таких сложных соединений, как K_2NaTiF_6 , K_2TiF_6Cl , K_2TiOF_4 и $K_2NaTiOF_5$, нам пришлось брать их в виде простых соединений, например, соединение K_2NaTiF_6 написали в виде смеси ($2KF + 2NaF + TiF_4$), соединение

K_2TiOF_4 в виде смеси ($K_2O + TiF_4$) и т.д. Возможно из-за этого, значения ΔG во всех реакциях были положительными, кроме реакций №№5-9, соответствующими разложению TiO_2 (титанового шлака) с образованием Ti_2O_3 , TiO и $Ti_{мет}$ (см. таблицу 8).

Таблица 8 - Изменение энергии Гиббса в реакциях

№	Реакции	Значение ΔG (кДж·моль) при температуре (°C)					
		500	600	700	800	900	1000
1	$K_2TiF_6 = 2KF + TiF_4$	97,5	77,6	54,9	29,4	-0,5	-35,5
2	$TiF_4 = Ti + 2F_2$	1424	1397	1371	1345	1319	1293
3	$NaCl = Na + Cl$	417	402	387	373	361	349
4	$TiO_2 = Ti + O_2$	802	785	767	749	732	714
5	$2TiO_2 = Ti_2O_3 + 0,5O_2$	-609	-591	-573	-554	-535	-515
6	$TiO_2 = TiO + 0,5O_2$	-670	-654	-637	-620	-603	-586
7	$Ti_2O_3 = 2Ti + 1,5O_2$	-712	-689	-675	-659	-643	-637
8	$Ti_2O_3 = 2TiO + 0,5O_2$	-732	-716	-701	-686	-671	-656
9	$TiO = Ti + O$	-669	-653	-638	-622	-606	-590
10	$2K_2TiF_6 + 2NaCl + 2TiO_2 = 2KF + 2NaF + TiF_4 + 2KCl + 3Ti + 2O_2 + 2F_2$	3163	3062	2956	2843	2726	2600
11	$K_2TiF_6 + 4NaCl + 3TiO_2 = 2KCl + 4NaF + 2Ti_2O_3 + Cl_2 + F_2$	953	910	864	814	768	720
12	$K_2TiF_6 + 4NaCl + TiO_2 = 2KCl + 4NaF + 2TiO + Cl_2 + F_2$	1014	972	928	880	836	790
13	$2K_2TiF_6 + 2NaCl + 2TiO_2 = 4KF + 2NaF + 4Ti + Cl_2 + 3F_2 + 2O_2$	4336	4210	4079	3944	3805	3655
14	$K_2TiF_6 + 2NaCl + 3TiO_2 = 2KF + 2NaF + 2Ti_2O_3 + Cl_2 + F_2$	1015	971	923	874	825	770
15	$4K_2TiF_6 + 4NaCl + 3TiO_2 = 8KF + 4NaF + 6TiO + TiF_4 + 2Cl_2 + 4F_2$	3640	3489	3327	3155	2976	2777
16	$K_2TiF_6 + NaCl + TiO_2 = 2KF + NaCl + TiF_4 + O_2 + Ti$	900	862	822	779	731	678
17	$2K_2TiF_6 + 2NaCl + 4TiO_2 = 4KF + 2NaCl + 2TiF_4 + O_2 + 2Ti_2O_3$	804	746	682	613	534	444
18	$2K_2TiF_6 + 2NaCl + 2TiO_2 = 4KF + 2NaCl + 2TiF_4 + O_2 + 2TiO$	865	809	747	679	602	515
19	$2K_2TiF_6 + 4NaCl + TiO_2 = 4KF + 2TiF_4 + 2Na_2O + Ti + 2Cl_2$	1736	1670	1598	1521	1446	1360
20	$2K_2TiF_6 + TiO_2 = 2K_2O + 2TiF_4 + Ti + 2F_2$	2445	2374	2297	2211	2119	2022
21	$K_2TiF_6 + 6NaCl + 2TiO_2 = K_2O + TiF_4 + 2TiCl_3 + 3Na_2O + F_2$	2430	2396	2359	2317	2288	2256

Из результатов спектрального и рентгенофазового анализов (см. таблицу 14 в гл.4, подглав. 4.2) видно, что продукт, полученный после электролиза, содержит такие соединения, как K_2NaTiF_6 , $Ti_{мет}$, KCl , $NaCl$, NaF , KF , Ti_2O_3 и TiO . То есть, во время электролиза состав основного электролита-

растворителя (K_2TiF_6-NaCl) особо не меняется. К разложению подвергается только титановый шлак (TiO_2) и на катоде осаждается в основном соединения титана ($Ti_{мет}$, Ti_2O_3 и TiO), получаемые в результате разложения шлака. С этой точки зрения, положительные значения свободной энергии Гиббса (ΔG) в реакциях №№1-4 и №№10-21, приведенных в таблице 8, правдивые.

Отрицательные значения ΔG в реакциях №№5 и 6, свидетельствуют о том, что образования на катоде металлического титана от разложения TiO_2 (титанового шлака) проходит через промежуточные стадий образования низших оксидов титана (Ti_2O_3 и TiO) и кислорода, и разряжением последнего на аноде. Также по значениям ΔG реакций №№7-9 можно сделать выводы о том, что образование металлического титана и TiO из разложения Ti_2O_3 менее возможно, по сравнению с образованием металлического титана из разложения TiO . Поэтому, при разложении TiO_2 (титанового шлака) образовавшиеся Ti_2O_3 является побочным (не совсем желательным) продуктом. Основная реакция образование металлического титана при разложении TiO_2 , возможно протекает через образования TiO и его разложения с образованием $Ti_{мет}$.

Таким образом, в результате исследования термодинамики процесса нами установлено, что во время электролиза состав основного электролита-растворителя не должно меняться. На катоде и на аноде должны выделяться следующие продукты, получаемые только от разложения титанового шлака (TiO_2):

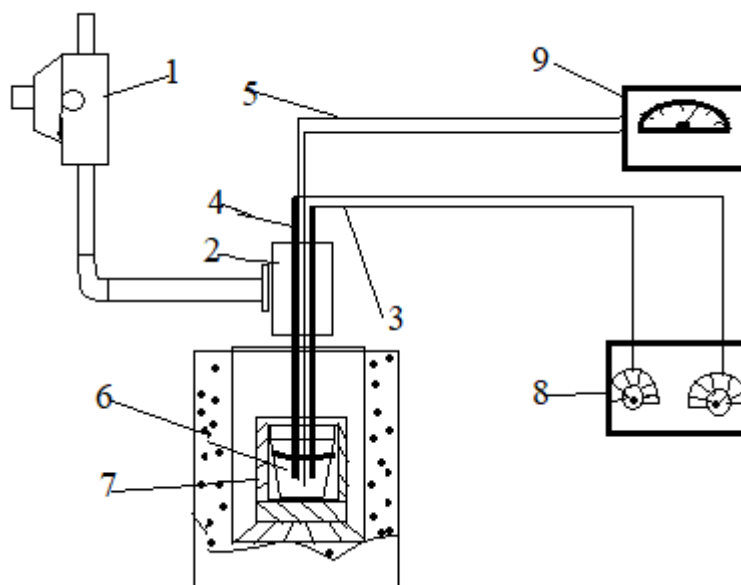
- на катоде - $Ti_{мет}$ и низшие оксиды титана, как Ti_2O_3 и TiO ;
- на аноде - O_2 или CO и CO_2 газы, полученные от сгорания материала анода (углерода) этим кислородом.

Также установлено, что основная масса металлического титана на катоде может быть образована при разложении TiO_2 (титанового шлака) до TiO и дальнейшего разложения TiO до $Ti_{мет}$.

3.1.2 Эксперименты по определению электропроводности выбранного электролита

Для изучения природы выбранного нами электролита-растворителя, состоящего из смеси K_2TiF_6 и $NaCl$, проводили эксперименты по определению его электропроводности. Для этого сначала собрали установку, схема которая приведена на рисунке 17. Надо отметить, что изучаемый нами расплав электролита состоит из фтористых и хлористых солей, которые агрессивны для многих материалов (в том числе для шамота, алунда, кварца, фарфора, магнетита). Поэтому при выборе материала тигля надо учитывать это. Устойчивым к таким агрессивным средам является платина, поэтому выбрали платиновый тигель и платиновые электроды диаметром 0,5 мм. Один конец платиновых электродов погружали в расплав электролита, другой конец соединили к никелевым стержням измерительного аппарата. Расстояния

между электродами держали 1,5 см. Электроды после фиксирования крепили в отверстия асбестоцементом и выше укрепили на штативе для поддержания постоянства глубины погружения. Также крепили термопару.



1 - штатив; 2 - асбестоцементный блок; 3 - никелевые стержни;
4 – платиновые электроды; 5 – термопара; 6 - платиновый тигель с
равнплавом; 7 - стальной стакан; 8 – аппарат для измерения
электропроводности; 9 - милливольтметр

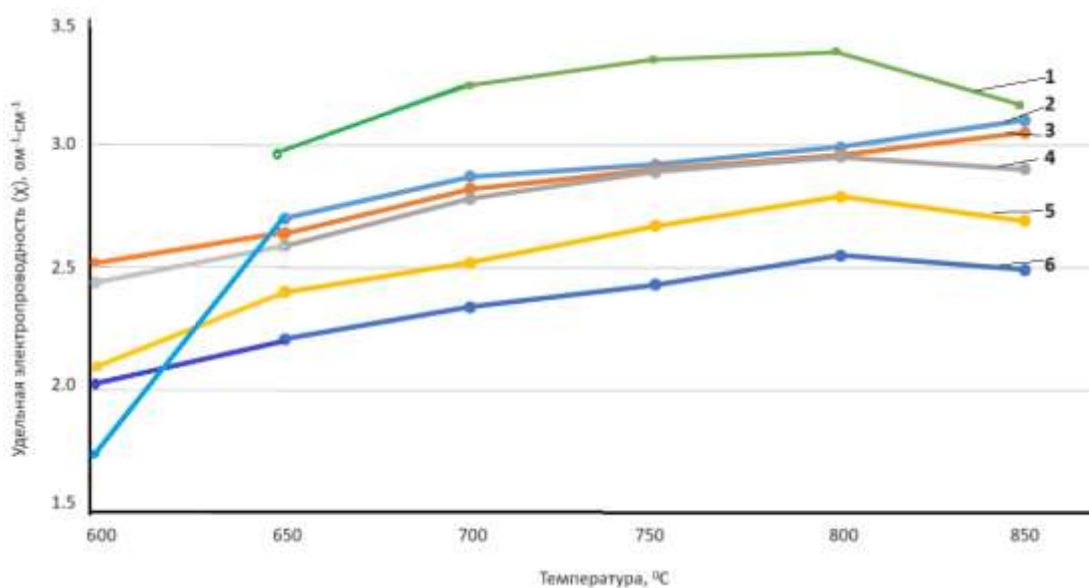
Рисунок 17 – Схема установки для измерения электропроводности расплавов

Навеску смеси K_2TiF_6-NaCl брали 40 г. Соотношения в смеси K_2TiF_6 и $NaCl$ брали 50:50; 60:40; 64:36; 70:30; 75:25 и 80:20. Сначала смесь K_2TiF_6-NaCl нагревали до температуры $850\text{ }^{\circ}C$, затем выключили печь и при понижении температуры через каждые $25\text{ }^{\circ}C$ сняли показания прибора до температуры замерзания расплава (до $550\text{ }^{\circ}C$). С учетом возможности изменения глубины погружения электродов (из-за кипения и испарения расплава в некоторых случаях) и возможности ошибок при визуальном определении показателя шкалы деления прибора, погрешность измерения приняли равным 1,5%. Экспериментальные данные по измерению удельной электропроводности смеси K_2TiF_6-NaCl приведены в таблице 9.

По результату экспериментов, приведенных в таблице 9, построили графики зависимости удельной электропроводности от соотношения $K_2TiF_6 : NaCl$ (политермы на рисунке 18) и от температуры (изотермы на рисунке 19).

Таблица 9 – Удельная электропроводность расплава смеси K_2TiF_6 -NaCl

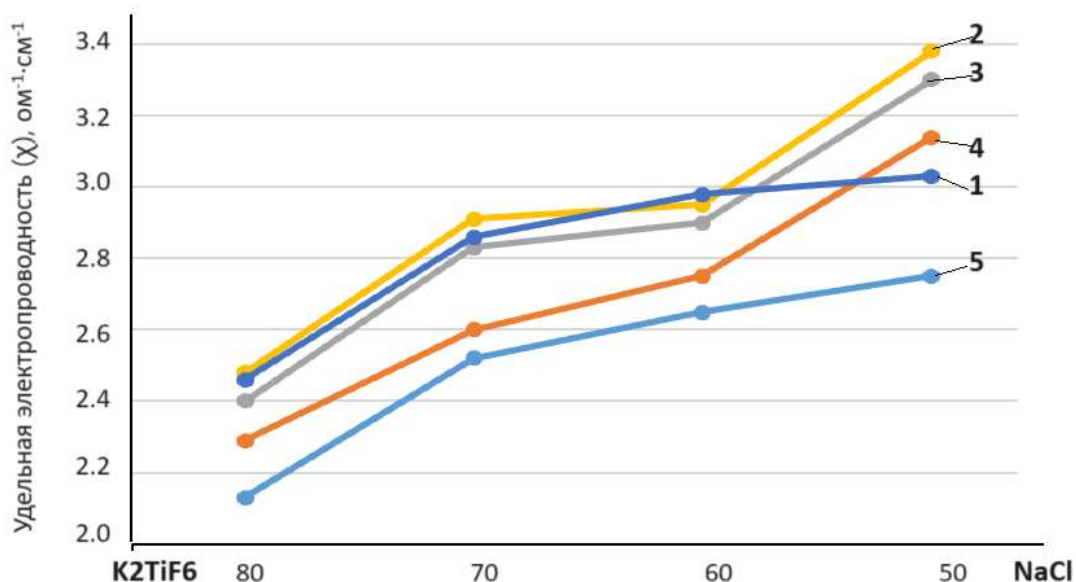
Состав, вес. %		Удельная электропроводность (χ), $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ при температуре, $^{\circ}C$												
K_2TiF_6	NaCl	850	825	800	775	750	725	700	675	650	625	600	575	550
50	50	3,13	3,03	3,4	3,38	3,36	3,3	3,23	3,14	2,92	2,75	-	-	-
60	40	3,1	2,98	2,99	2,95	2,92	2,9	2,87	2,75	2,7	2,65	1,74	-	-
64	36	3,05	2,99	2,96	2,93	2,9	2,85	2,82	2,7	2,64	2,6	2,51	2,36	1,8
70	30	2,9	2,86	2,95	2,91	2,89	2,83	2,78	2,6	2,59	2,52	2,43	2,2	1,9
75	25	2,69	2,59	2,79	2,72	2,67	2,57	2,52	2,45	2,4	2,3	2,16	2,0	-
80	20	2,49	2,46	2,55	2,48	2,43	2,4	2,34	2,29	2,21	2,13	2,03	1,9	-



- 1 – 50% K_2TiF_6 и 50% NaCl; 2 – 60% K_2TiF_6 и 40% NaCl;
 3 – 64% K_2TiF_6 и 36% NaCl; 4 – 70% K_2TiF_6 и 30% NaCl;
 5 – 75% K_2TiF_6 и 25% NaCl; 6 – 80% K_2TiF_6 и 20% NaCl

Рисунок 18 – Политермы удельной электропроводности смеси K_2TiF_6 :NaCl

Из рисунков 18 и 19 видно, что электропроводность расплава из смеси K_2TiF_6 и NaCl увеличивается с повышением температуры (с $600^{\circ}C$ до $800^{\circ}C$) почти во всех соотношениях компонентов расплава. С увеличением в расплаве содержания K_2TiF_6 от 50% до 80% электропроводность снижается, но с электропроводность такого расплава мало меняется снижением температуры. Резкое изменение электропроводности наблюдается в расплавах с высоким содержанием NaCl.



1 – 825 °С; 2 – 775 °С; 3 – 725 °С; 4 – 675 °С; 5 – 625 °С

Рисунок 19 – Изотермы удельной электропроводности смеси $K_2TiF_6:NaCl$

Отсутствие резкого скачка на политермах удельной проводимости смеси №№ 3-6 при температуре близкой к застыванию указывают на то, что эти расплавы имеют как ионную, так электронную проводимость.

Таким образом, в результате эксперимента по определению электропроводности выбранного электролита установлено, что электропроводность данной смеси с температуры 600 °С до 800 °С хорошая. Со снижением температуры ниже 600 °С, электропроводность расплава смеси снижается ниже $2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С увеличением в смеси содержания K_2TiF_6 , расплав обладает как ионной, так электронной проводимостью. Среди исследованных смесей при соотношениях $K_2TiF_6:NaCl=64:36$ обладает наиболее стабильной электропроводностью в интервале 600-800 °С. Поэтому в дальнейших исследованиях возьмём состав расплава ближе к этому соотношению (64% K_2TiF_6 и 36 % $NaCl$).

3.2 Эксперименты по определению свойств расплава электролита в присутствии титанового шлака

Термодинамическое исследования показали возможность электролитического получения титана из титанового шлака в электролите из смеси K_2TiF_6 и $NaCl$. В связи с этим нами были проведены ряд экспериментов по определению некоторых свойств расплава электролита ($K_2TiF_6:NaCl$) в присутствии титанового шлака (или TiO_2).

3.2.1 Эксперименты по определению электропроводности расплава электролита в присутствии титанового шлака

Эксперименты по определению электропроводности расплава электролита в присутствии титанового шлака (или TiO_2) проводили по методике, описанной ранее (в подразд. 3.1.2). Содержание титанового шлака (TiO_2) в расплаве брали 2, 4, 6 %. В зависимости от содержания титанового шлака (TiO_2), в расплаве соотношения солей K_2TiF_6 и NaCl брали по-разному. Например, чтобы добавить в расплав 2% титанового шлака, соотношения солей ($\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{NaCl}$) брали так, чтобы в сумме вышло 98 %: 78,4:19,6; 68,6:29,4; 58,8:39,2. При содержании 4% титанового шлака, состав электролита-растворителя состояла из 76,8% K_2TiF_6 и 19,2 % NaCl ; 67,2% K_2TiF_6 и 28,8 % NaCl ; 57,6% K_2TiF_6 и 38,4 % NaCl (чтобы их сумма составляла 96%) [31]. Все измерения по электропроводности расплавов проводились при частоте тока 17 кГц. Результаты экспериментов приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Электропроводность расплава $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{NaCl}$ в присутствии титанового шлака в интервале температур 600-800 °С

K_2TiF_6 , %	NaCl , %	TiO_2 , %	Электропроводность, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
78,4	19,6	2	при 600 °С – 0,47; при 800 °С – 2,91
68,6	29,4	2	при 600 °С – 0,80; при 800 °С – 2,96
58,8	39,2	2	при 600 °С – 2,00; при 800 °С – 3,50
76,8	19,2	4	при 600 °С – 0,51; при 800 °С – 2,99
67,2	28,8	4	при 600 °С – 0,49; при 800 °С – 3,20
57,6	38,4	4	при 600 °С – 0,83; при 800 °С – 3,50
75,2	18,8	6	при 600 °С – 0,48; при 800 °С – 3,02
65,8	28,2	6	при 600 °С – 1,10; при 800 °С – 3,00
56,4	37,6	6	при 600 °С – 1,61; при 800 °С – 3,24

Из таблицы 10 видно, что с увеличением в электролите содержания NaCl от 19 до 39% электропроводность смеси увеличивается от $2 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ до $3,5 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. При содержании титанового шлака 2 и 4% получены высокие показатели электропроводности - $3,5 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. С увеличением титанового шлака в расплаве до 6%, электропроводность несколько снижается (до $3,0\text{-}3,24 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Самый лучший показатель электропроводности в интервале 600-800 °С соответствует $2 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ до $3,5 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, состав смеси при этом состоял из 58,8% K_2TiF_6 , 39,2% NaCl и 2% титанового шлака (TiO_2).

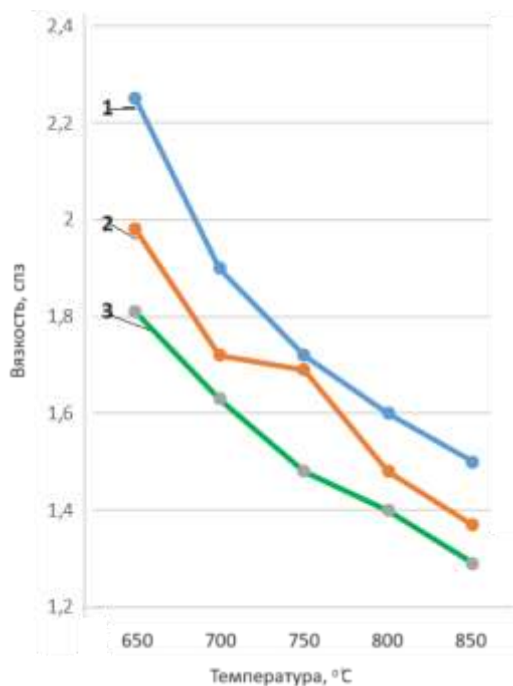
3.2.2 Эксперименты по определению вязкости расплава электролита в присутствии титанового шлака

В данном эксперименте мы определили вязкость расплава электролита в присутствии титанового шлака вибрационным методом, описанным выше (см. подразд. 2.3). Так как расплав агрессивный, на шуп надевали чехол из алунда. По величине амплитуды колебаний стержня, которая преобразуется в показаниях измерительного прибора (милливольтметра), определили вязкость исследуемой среды. Сначала нагревали смесь расплава электролита и титанового шлака до 850 °С. Затем медленно охлаждали расплав до 650 °С и с шагом каждые через 50 °С записывали показания прибора. Содержание титанового шлака в расплаве электролита брали как в предыдущем опыте - 2, 4, 6 %, соответственно, содержание суммы смеси K_2TiF_6 и NaCl было 98, 96 и 94%. Соотношения солей K_2TiF_6 и NaCl при этом составляла: 70:30; 60:40 и 50:50. Результаты экспериментов приведены в таблице 11 и на рисунке 20.

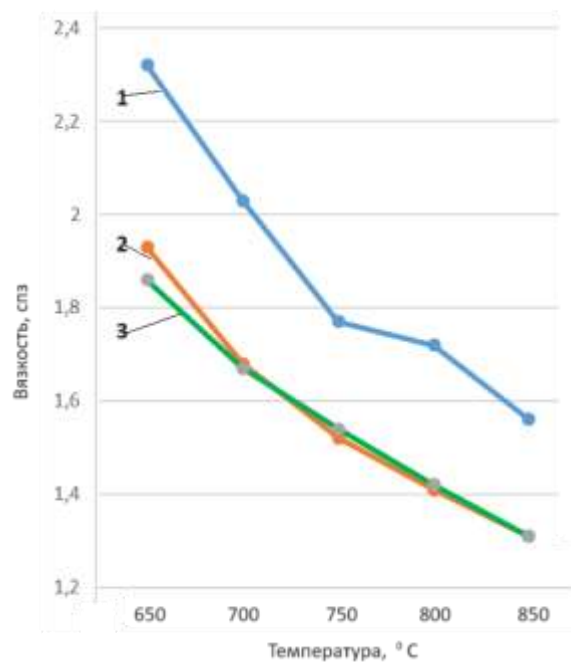
Таблица 11 – Вязкость расплавов $K_2TiF_6:NaCl$ в присутствии титанового шлака в интервале температур 650-850 °С

Содержание компонентов, %				Вязкость расплава, спз				
K_2TiF_6	NaCl	$\Sigma K_2TiF_6:NaCl$	TiO_2	650 °С	700 °С	750 °С	800 °С	850 °С
70	30	98	2	2,25	1,9	1,72	1,60	1,50
60	40	98	2	1,98	1,72	1,69	1,48	1,37
50	50	98	2	1,81	1,63	1,48	1,40	1,29
70	30	96	4	2,32	2,03	1,37	1,72	1,56
60	40	96	4	1,93	1,68	1,52	1,41	1,31
50	50	96	4	1,86	1,67	1,54	1,42	1,31
70	30	94	6	2,34	2,03	1,80	1,65	1,52
60	40	94	6	1,89	1,71	1,57	1,44	1,77
50	50	94	6	1,87	1,68	1,53	1,48	1,38

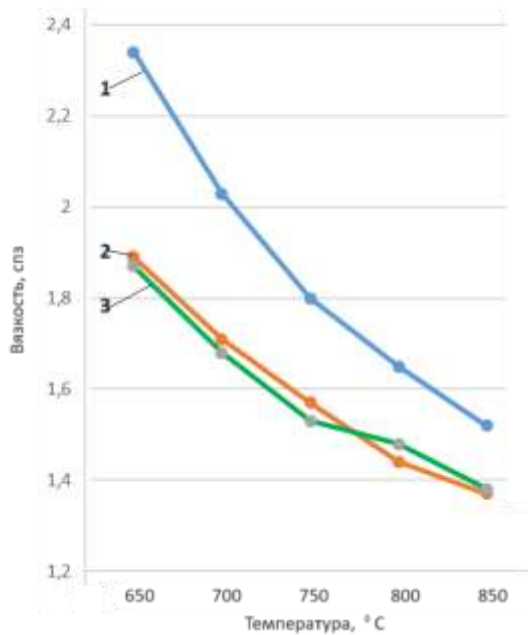
Из таблицы 11 видно, что в интервале 650-850 °С самая низкая вязкость (от 1,81 спз до 1,29 спз) получено в расплаве с содержанием 98 % $\Sigma K_2TiF_6:NaCl$ и 2% титанового шлака. При этом соотношение K_2TiF_6 к NaCl было 50:50.



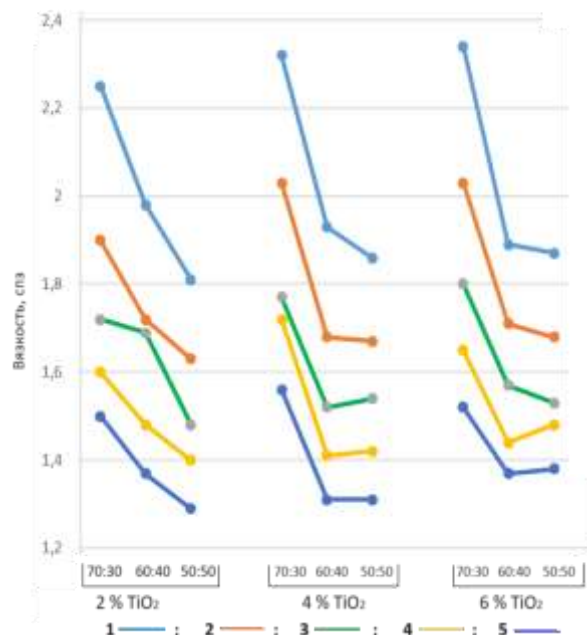
а)



б)



в)



г)

- а) 2% TiO₂; соотношения K₂TiF₆:NaCl: 1 – 70:30; 2 – 60:40; 3 – 50:50;
 б) 4% TiO₂; соотношения K₂TiF₆:NaCl: 1 – 70:30; 2 – 60:40; 3 – 50:50;
 в) 6% TiO₂; соотношения K₂TiF₆:NaCl: 1 – 70:30; 2 – 60:40; 3 – 50:50;
 г) изотермы при: 1 – 650 °C; 2 – 700 °C; 3 – 750 °C; 4 – 800 °C; 5 – 850 °C;

Рисунок 20 – Вязкости расплава K₂TiF₆:NaCl в присутствии титанового шлака

Из рисунка 20 видно, что при 2%-ом содержании титанового шлака в расплаве K₂TiF₆:NaCl во всех интервалах температуры и во всех соотношениях

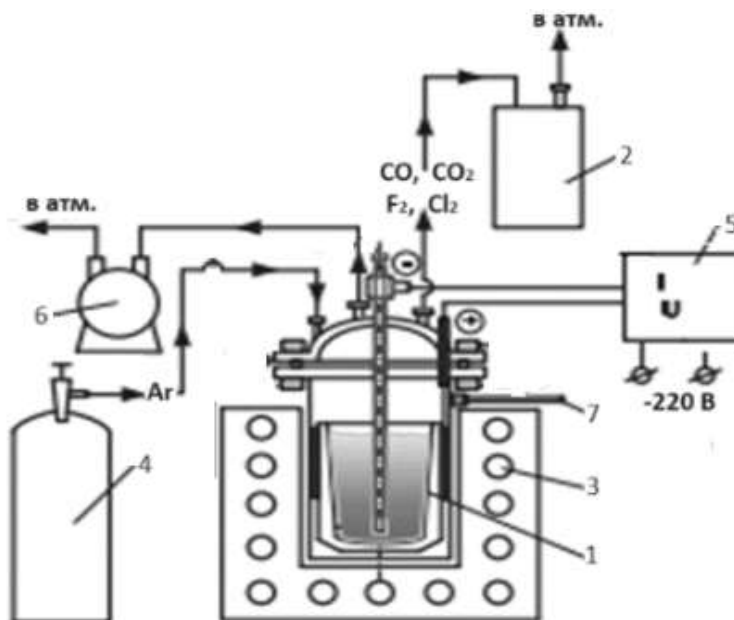
$K_2TiF_6:NaCl$ значения вязкости несколько ниже, по сравнению с 4 и 6 %-ыми содержаниями титанового шлака. Но, надо отметить, что при максимальном содержании титанового шлака (6%) вязкость расплава существенно не меняется. Также видно, что чем больше содержания K_2TiF_6 в расплаве (60 и 70%), особенно при низкой температуре (650 °C), тем выше вязкость расплава $K_2TiF_6: NaCl$. При температуре 700-750 °C вязкость расплава находится в пределах от 1,5 до 2,5 спз.

Таким образом, эксперименты по определению электропроводности и вязкости расплава $K_2TiF_6:NaCl$ в присутствии титанового шлака (TiO_2) свидетельствуют о том, что высокая электропроводность в интервале 600-800 °C (от $2 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ до $3,5 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) соответствует следующему составу электролита: 58,8% K_2TiF_6 , 39,2% $NaCl$ с содержанием титанового шлака 2%. При температуре 700-750 °C вязкость расплава с содержанием K_2TiF_6 от 50 до 70%, $NaCl$ от 30 до 50% и TiO_2 от 2 до 6% находится в пределах от 1,5 до 2,5 спз.

4 Технологические исследования

4.1 Экспериментальные исследования по определению некоторых оптимальных параметров электролитического получения титана из титанового шлака в расплаве K_2TiF_6-NaCl

Установка для проведения экспериментальных исследований и определения некоторых оптимальных параметров электролитического получения титана из титанового шлака, полученного из отечественного сатпаевского ильменитового концентрата, в расплаве K_2TiF_6-NaCl , состояла из электропечи, тигля, выполняющего роль электролизёра, источника постоянного тока, систем подачи аргона и улавливания фтор-газа (рисунок 21 и 22). Инертную атмосферу создавали аргоном. Напряжение измеряли вольтметром, силу тока амперметром, температуру потенциометром.



1 – электролизер; 2 – абсорбер с поглотителем для улавливания фтор-газа; 3 – печь; 4 – баллон с инертным газом (Ar); 5 – выпрямитель; 6 – вакуумный насос; 7 – термопара

Рисунок 21 - Схема установки для электролиза титана

Эксперименты проводились для определения возможности электролиза титана и определения оптимальных показателей, как концентрация шлака в исходном электролите, температура электролита, катодная плотность тока.

Для определения оптимальной концентрации титанового шлака в электролите проводили опыты с концентрацией шлака 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 вес.%.



а - общий вид установки; б - герметичный электролизер;
в - никелированная крышка электролизера; г - графитовый тигель

Рисунок 22 - Опытная установка для электролиза титана

В экспериментах с концентрацией шлака 2% получили самый большой выход титана (37%) в катодный осадок, поэтому оптимальная концентрация шлака в электролите из K_2TiF_6-NaCl составляла 2%. Технологический режим экспериментов по электролитическому получению титана приведен в таблице 12.

Для определения оптимального значения катодной плотности тока, анодную плотность тока держали постоянной (2 A/cm^2). При катодной плотности тока ниже 7 A/cm^2 и при концентрации шлака в расплаве электролита 2%, катодный осадок получался в виде смеси солей титана и металлический титан не образовался. При катодной плотности тока от 8 до 12 A/cm^2 катодный осадок был в виде металла с содержанием титана от 25 до 35%. С увеличением катодной плотности тока свыше 12 A/cm^2 изменился состав электролита, но катодный осадок и содержание в нем металлического титана не изменились существенно. Возможно, при высокой катодной плотности тока подвергались компоненты расплава электролита. Поэтому, оптимальным значением катодной плотности тока установили в интервале $8-10 \text{ A/cm}^2$.

Таблица 12 - Технологический режим электролитического получения титана

№ опыта	Состав электролита	Температура, °С	Катодная плотность тока, А/см ²	Анодная плотность тока, А/см ²
3	$\Sigma(62\% \text{K}_2\text{TiF}_6 + 38\% \text{NaCl})$ (98%) + TiO_2 (2%)	700	12,5	2,0
7	$\Sigma(62\% \text{K}_2\text{TiF}_6 + 38\% \text{NaCl})$ (98%) + TiO_2 (2%)	710	11,0	2,0
11	$\Sigma(62\% \text{K}_2\text{TiF}_6 + 38\% \text{NaCl})$ (98%) + TiO_2 (2%)	720	9,0	2,3
15	$\Sigma(62\% \text{K}_2\text{TiF}_6 + 38\% \text{NaCl})$ (98%) + TiO_2 (2%)	720	10,0	2,4

Температура процесса варьировалась в интервале 600-800 °С. При температуре 600 °С содержание металлического титана на катодном осадке снижалось до 11%. Видимо это связано с тем, что при низкой температуре (до 700 °С) ухудшается растворимость шлака в электролите и вязкость расплава несколько выше. При температуре 800 °С начинается разложение гексафтортитаната калия (K_2TiF_6) и, соответственно будет происходить изменение состава электролита и начинается электролиз компонентов электролита. В связи с этим оптимальной температурой процесса уставлено 700 °С, так как при этой температуре содержание металлического титана на катодном осадке было высоким.

4.2 Состав и качество продуктов электролиза

В результате электролиза получен катодный осадок, где металлический титан был в кристаллической форме разных размеров. Размеры зёрен от 1-2 мм до мелких. Сначала отделили катодный осадок от остатков электролита водно-кислотной обработкой [32]. Необходимо отметить, что этим методом удалось очистить катодный осадок только от фтористых и хлористых солей, не удалось очистить его от оксидов и углерода. Углерод попадает в катодный осадок в виде угольной пены в результате от разрыхления и осыпания углеродистого анода. Для удаления углерода из катодного осадка можно применить флотацию. Состав катодного осадка приведен в таблице 13. Из таблицы 13 видно, что самое высокое содержание металлического титана (38,62%) получился в опыте №11 при концентрации шлака в электролите 2%, при температуре 720 °С, катодной плотности тока 9А/см², анодной плотности тока 2,3 А/см².

Таблица 13 – Состав катодных осадков

№ опыта	Содержание, %					
	Ti _{общ}	Ti _{мет}	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	F ⁻
3	33,63	24,25	11,84	15,85	18,95	13,47
7	30,54	18,76	10,21	14,60	23,00	14,50
11	38,62	27,91	11,54	14,27	16,09	11,28
15	23,56	11,89	17,24	17,09	24,66	11,00

Фазовый состав катодных осадков приведен в таблице 14.

Таблица 14 – Фазовый состав катодных осадков

№ опыта	Фазы							
	Ti	K ₂ NaTiF ₆	KCl	NaCl	NaF	KF	Ti ₂ O ₃	TiO
3	+++	+++	+++	++	++	-	+	+
7	++	+++	+++	+++		++	+	+
11	+++	+++	+++	-	++	-	+	+
15	++	+++	+++	+++	++	-	+	+

Примечание: +++ - основная фаза; ++ - примеси; + - мало (следы)

В фазовом составе (таблица 14), катодного осадка во всех образцах основным составляющим является K₂NaTiF₆, KCl. В опытах №№3 и 11 основным составляющим катодного осадка также являются α-Ti, а в опытах №№7 и 15 основным является NaCl. В образцах катодного осадка из опытов №№3,11,15 в малом количестве имеется NaF, в осадке из опыта №7 имеется в малом количестве KF. Во всех образцах вместе с α-Ti обнаружены следы низших оксидов титана (Ti₂O₃, TiO).

Также нами были сделаны анализ газов (анодных). Для этого через каждый 5 минут отбирали пробы. Содержание анодных газов приведены в таблице 15. Из таблицы 15 видно, что анодные газы состоит в основном из углеродистых газов (CO и CO₂) и кислорода. В пробах 1 и 2 содержание хлор-газа и фтор-газа немного выше. Эти пробы получены из опытов (№1 и 2), где содержание титанового шлака в электролите составило 0,5 и 1,0%. Видимо, из-за недостаточного содержания шлака в электролите, в начальных этапах электролизу подвергался электролит-растворитель, поэтому в газах содержания хлор-газа и фтор-газа были высокими (1-2%) в этих пробах. Присутствие кислорода в газах, видимо, из-за недостаточной герметичности аппарата.

Таблица 15 – Состав анодных газов

№ опыта	Cl ₂ +F ₂	CO	CO ₂	O ₂	Ar
1	1,0	16,0	9,4	4,0	ост.
2	2,0	7,0	31,5	2,0	ост.
3	-	8,0	16,0	3,7	ост.
7	-	8,2	5,0	3,7	ост.
9	0,2	11,4	20,6	3,6	ост.
11	0,1	9,4	17,4	2,6	ост.
15	0,1	13,6	13,7	2,6	ост.

В результате проведенных нами экспериментов можно сделать следующие выводы:

- изучением некоторых важных свойств выбран оптимальный состав электролита-растворителя, который состоит из 62 % K₂TiF₆ и 38 % NaCl;
- экспериментально установлено, что оптимальная концентрация титанового шлака в электролите должен быть 2%, оптимальная температура процесса 700-720 °С, оптимальные значения катодной плотности тока 9-10 А/см² и анодной плотности тока 2-2,3 А/см².

Таким образом, в результате анализа литературных данных и экспериментальных исследований нами доказано возможность электролиза титана из титанового шлака в электролите из K₂TiF₆-NaCl, который особо не подвергается разложению во время электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате оценки традиционной технологии получения металлического титана выявлены следующие недостатки: периодичность процессов; многостадийность; предъявляются жесткие требования к исходной сырье по содержанию TiO_2 ; требуется высокая температура, большой расход углеродистого восстановителя и электроэнергии; образуются в большом количестве твердые отходы и сточные воды.

В результате анализа новых способов выявлено, что для электролиза титана в основном используют титановый шлак, а ильменитовый концентрат не используется. Электролиз титана затруднен из-за сложности выбора электролита, активности титана в отношении O_2 , N_2 и H_2 воздуха и воды.

В результате измерения электропроводности титанового шлака импедансной спектроскопией при комнатной температуре и вязкости вибрационным методом при высокой температуре ($1650\text{ }^{\circ}C$) установлено, что при комнатной температуре с увеличением в шлаке TiO_2 и уменьшением FeO электрическое сопротивление шлака уменьшается и увеличивается его электропроводность, и вязкость шлака также увеличивается с повышением в шлаке TiO_2 при высокой температуре.

В результате анализа литературных данных по составу рабочего электролита, нами был выбран фтористо-хлористый электролит, состоящий из смеси гексафтортитаната калия и хлорида натрия (K_2TiF_6 и $NaCl$). В результате изучения некоторых свойств (точнее, электропроводности и вязкости) выбранного электролита-растворителя (K_2TiF_6 - $NaCl$) установлено, что K_2TiF_6 имеет $t_{пл} = 820\text{ }^{\circ}C$, устойчив в интервале 20 - $1000\text{ }^{\circ}C$. В целом электропроводность смеси K_2TiF_6 и $NaCl$ в интервале температуры 600 - $800\text{ }^{\circ}C$ хорошая. При снижении температуры ниже $600\text{ }^{\circ}C$, электропроводность смеси снижается ниже $2\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. С увеличением содержания K_2TiF_6 в смеси, расплав обладает как ионной, так электронной проводимостью. Наиболее стабильная электропроводность в интервале 600 - $800\text{ }^{\circ}C$ получено в смеси 64% K_2TiF_6 и 36% $NaCl$.

В результате термодинамических исследований установлено, что на катоде идут реакции образования $Ti_{мет}$ и низших оксидов титана, как Ti_2O_3 и TiO . На аноде – реакций образования O_2 или CO и CO_2 газы, полученные от сгорания материала анода (углерода) этим кислородом. Во время электролиза основные составляющие электролита-растворителя K_2TiF_6 и $NaCl$ мало подвергаются электролизу.

В результате экспериментов по определению электропроводности и вязкости смеси K_2TiF_6 : $NaCl$ в присутствии титанового шлака установлено, что высокая электропроводность в интервале 600 - $800\text{ }^{\circ}C$ (от $2\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ до $3,5\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) соответствует следующему составу электролита: $58,8\%$ K_2TiF_6 , $39,2\%$ $NaCl$ с содержанием титанового шлака 2% . При температуре 700 - $750\text{ }^{\circ}C$ вязкость расплава с содержанием K_2TiF_6 от 50 до 70% , $NaCl$ от 30 до 50% и TiO_2 от 2 до 6% находится в пределах от $1,5$ до $2,5$ спз. Тем не менее, при 2% -

ом содержании титанового шлака в расплаве $K_2TiF_6:NaCl$ во всех интервалах температуры и во всех соотношениях $K_2TiF_6:NaCl$ значения вязкости несколько ниже, по сравнению с 4 и 6 %-ыми содержаниями титанового шлака. Но при максимальном содержании титанового шлака (6%) вязкость расплава существенно не меняется (то есть находится в пределах 1,5-2,5 спз). При этом, тем выше вязкость расплава $K_2TiF_6: NaCl$, чем больше содержания K_2TiF_6 в расплаве (до 70%), особенно при низкой температуре (650 °С).

В результате технологических исследований по определению некоторых оптимальных параметров процесса электролиза установлено, что оптимальный состав электролита-растворителя соответствует к 62 % K_2TiF_6 и 38 % $NaCl$. Самое высокое содержание металлического титана (38,62%) на катоде получился при концентрации шлака в электролите 2%, при температуре 720 °С, катодной плотности тока 9 А/см², анодной плотности тока 2,3 А/см².

Таким образом, в результате проведения исследований нами доказана возможность получения титана электролизом титанового шлака, полученного из отечественных ильменитовых концентратов. По результатам исследований мною была опубликована 1 статья на Международной конференции «Ұлытау – Қазақстан металлургиясының бесігі», посвященной к 110-тилетию академика И.А. Онаева.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Тарасов А.В. *Металлургия титана*. - М.: Академкнига, -2003. - 328 с.
- 2 Гармата В.А. *Металлургия титана*. - М.: Metallurgy, - 1968. – 643 с.
- 3 Парфенов О. Г., Паршаков Г.Л. *Проблемы современной металлургии титана*. Новосибирск: -Изд-во СибО РАН, -2008. -279 с.
- 4 Карелин В.А. *Перспективные технологии получения титана*// Уч. пос. -Изд-во ТПУ, - Томск, - 2013. – С. 108-110.
- 5 Агладзе Р. И., Гофман Н. Г., Кудрявцев И. Т. и др. *Прикладная электрохимия*. Изд. 2-е, - М.: Химия. –1975. -552 с.
- 6 Тарабаев М.В. *Электролитическое восстановление титана из оксидного сырья в расплаве хлорида кальция*// Дис. на соиск. уч. степ. канд. техн.наук. - Ур. гос. техн. ун-т. – Екатеринбург, -2008. - 137 с.
- 7 <https://metal-archive.ru/> Особенности электролитического получения титана.
- 8 Ворошилов Ф.А., Кантаев А.С., Андреев А.А. и др. *Способ получения металлического титана электролизом*. Патент RU 2 466 216. опубл. 10.11.2012.
- 9 Treceño S.M. *Ultra-High Temperature Electrolysis of Molten Oxides: Titanium Extraction from Ironmaking Slag*. –Univers. Of Canterbury. –2020. -141p.
- 10 Дарелли, Франсуа. *Способ электролитического извлечения металлического титана или сплава из соединения, содержащего оксид титана в жидком состоянии*. Международный патент WO2003046258. Qit - Fer Et Titane Inc. Опубл. 05.06.2003.
- 11 *Способ непрерывного электрохимического извлечения чистого металлического титана из расплавленного титанового шлака, ильменита и других полупроводниковых соединений оксида титана*. Международный патент СА 2363648. Опубл. 22.11.2001.
- 12 Чен Г., Фрэй Д. & Фартинг Т. *Прямое электрохимическое восстановление диоксида титана до титана в расплавленном хлориде кальция*. *J. Nature*, №407. - 2000, С. 361-364.
- 13 Ди Ху, Долганов А., Мин Ма и др. *Разработка кембриджского процесса FFC-Cambridge: на пути к устойчивому производству титана и его сплавов* // *Ж. Материаловедение*. №2. – 2018. С. 129 – 137.
- 14 Баляхин А. В., Симонов М. И. *Получение титана, сплавов и композиционных материалов методом электролиза оксидов в расплаве хлорида кальция: FFC Cambridge process*. Обзор. // *Ж. КИМС*. № 4. – Изд. ВИНИТИ РАН. – Москва, -2017. С. 12-20.
- 15 Di Hu, Dolganov A., Ma Mingchan, Bhattacharya Biyash. *Development of the Fray-Farthing-Chen Cambridge Process: Towards the Sustainable Production of Titanium and Its Alloys* // *JOM*, Vol. 70, No. 2, - 2018. – P. 129-137.
- 16 Osaki S., Sakai H., Suzuki R.O. *Direct Production of Ti–29Nb–13Ta–4,6Zr Biomedical Alloy from Oxide Mixture in Molten CaCl₂*. – *J. Electrochemical Society*. – 2010. – V. 157 (8) E. – P. 117–121.

17 Putilin Yu.M., Ponomarev V.D., Milov A.I., Dautova L.I. Thermographical investigation of the K_2TiF_6 -NaCl-TiO₂ system // DTIC AD0401019 Publication date 01.01.1962.- Library of Congress USA. – Washington, Aerospace technology div. – 1962. – 2 p.

18 Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С. Импедансная спектроскопия: теория и применение// Учеб. Пособие. –Изд Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург. -2017. - 156 с.

19 Лебедев, В. А. Металлургия титана// Учеб. пособие. – Екатеринбург.: Издательство УМЦ УПИ, 2015. – 194 с.

20 Xingli Zou, Shangshu Li, Xionggang Lu, Qian Xu, Chaoyi Chen, Shuqiang Guo, Zhongfu Zhou. Direct Extraction of Titanium Alloys/Composites from Titanium Compounds Ores in Molten CaCl₂ // The Japan Institute of Metals and Materials. No. 3. – 2017. P. 331-340.

21 Nagesh CH. RVS., Ramachandran C. S. Electrochemical process of titanium extraction. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2007. – P. 429-433.

22 Лебедев В.А., Сальников В.И., Тарабаев М.В., Сизиков И.А., Рымкевич Д.А. Изучение совместимости TiO₂ с расплавом CaO-CaCl₂ различного состава// Материалы XI международной конференции «Титан-2006 в СНГ», 21-24 мая 2006 г., г. Суздаль, с. 422.

23 Patent CA 2363647. Methode d'electroextraction enв continu de titane metal pur a partir de laitier de titane, d'ilmenite et d'autres composes d'oxyde de titane semi-conducteurs. – Quebec iron & titanium INC., CA. – Publ. Date 2003.05.22. – 26 p.

24 Patent RU 2466216. Method for obtaining metallic titanium by means of electrolysis. Voroshilov F.A., Kantaev A.S., Andreev A.A. - Tomsk, - Date of publ. 10.11.2012 Bull. 31.

25 Тарабаев М.В. Лебедев В.А., Сальников В.И. Изучение возможности электролитического восстановления титана из оксидного сырья. Материалы всероссийской НПК студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» г.Екатеринбург, ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», декабрь, 2007, с. 126.

26 Лебедев В.А., Сальников В.И., Тарабаев М.З., Сизиков И.А., Рымкевич Д.А. Изучение совместимости TiCl₄ с расплавом CaO-CaCl₂ «Прикладная химия» С.Петербург, 2007. Т.80. Вып.9, с. 1455-1461.

27 Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Электрохимическое поведение титана в хлоридно-фторидных расплавах различного состава в присутствии катионов щелочноземельных металлов. Труды Кольского научного центра РАН. - 2023. Т. 14, № 2. С. 61–66

28 Лебедев В.А., Сальников В.И., Тарабаев М.В., Сизиков И.А., Рымкевич Д.А. Изучение кинетики и механизма процессов на графитовом аноде в расплаве CaCl₂-CaO. «Прикладная химия» С. Петербург, 2007. Т.80. Вып.9, с. 1462-1466.

29 Делимаровский Ю.К., Погребной П.А., Городыский А.В. Электролитическое выделение титана из фторидно-хлоридных расплавов, содержащих окисные соединения титана. Тезисы докладов всесоюзн.межвузовск.научной конф. по теории процессов цветной металлургии, - Алмат-Ата, -КазПТИ, -1968, С.120-121, Олесов Ю.Г., Устинов В.С. и др. Электролиз окисных соединений титана с применением технических солей. – С. 136-137.

30 Карелин В.А., Страшко А.Н., Дубровин А.В. Электролитическое получение титановых порошков во фторидных расплавах. – Извест. Томского политехн. Ун-та. Т.323. №3., – 2013. С. 82-87.

31 Карелин В.А., Каменова О.В. Применение фторидных солевых систем для получения титана методом электролиза. – Извест. Томского политехн. Ун-та. Т.311. №3., – 2007. С. 42-44.

32 Лебедев В. А. Электрохимия расплавов // Уч. пос. - 3-е изд. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, - 2019. - 132 с.

Приложение А

Статья

УДК 669.295

ПОИСК НОВЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА ИЗ НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫХ ИЛЬМЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Д.А. Айдарханов, Л.Т. Бошкаева, М.К. Мырзакулов, С.К. Джуманкулова,
П.Х. Абкеева

Satbayev University, Республика Казахстан, г. Алматы
zaqaghost@mail.ru

Аннотация. В статье приведены обзор новых эффективных способов получения титана электролизом расплавов и анализированы пути их усовершенствования. Если раньше электролиз титана был нам известен только для рафинирования титана, а электролитическая экстракция титана было практически невозможным в силу сложности выбора подходящего электролита, материалов анода и катода, а также невозможности введения процесса в больших температурах, то в новых процессах эти проблемы постепенно решаются. В новых процессах электролитического получения титана можно использовать и растворимые, и нерастворимые аноды, а также в качестве электролита можно использовать высокотемпературные соединения титана, как оксиды и карбиды, несмотря на их высокую температуру плавления. Анализируемые преимущества и недостатки этих процессов позволяют определить возможность использования способа электролиза для получения металлического титана из низкокачественных ильменитовых концентратов.

Ключевые слова: титан, титановый шлак, электропроводность, электролит, электролитическая экстракция, анод, катод, расплав солей, плотность тока, температура, растворимость.

Большой интерес к титану, как к «металлу века и космической эры», объясняется уникальным сочетанием в нем физико-механических свойств (как, низкая плотность, механическая прочность, коррозионная стойкость и др.) и значительными его запасами в земной коре. Традиционная схема производства металлического титана в мире основана на процессах Кроля и Хантера - на восстановлении $TiCl_4$ жидким магнием или натрием до титановой губки. Для получения титана по этой схеме предъявляется высокое требование к качеству исходного сырья - рутила или титанового шлака. С учетом снижения качества природного сырья, получение чистого металлического титана в последние годы сопровождается со значительными технологическими трудностями, что впоследствии отражается на его высокой себестоимости. По оценкам экспертов, падение цен на титан в 1,5–2,0 раза вызвало бы взрывной рост спроса на него как минимум до 1 млн т/год только за счет вытеснения легированных сталей, применяемых в автомобилестроении США [1, 8]. Поэтому в последние годы основные усилия исследователей направлены на снижение себестоимости металлического титана путем усовершенствования традиционной технологии вплоть до устранения более затратных переделов. В данной статье приводим обзор наиболее эффективных технологии для замены периодической и многостадийной традиционной технологии получения титана.

В настоящее время в большинстве заводов мира в качестве сырья используется обогащенные ильменитовые концентраты. Богатые рутиловые концентраты истощены, и даже богатые ильменитовые руды тоже истощаются. Из ильменитовых концентратов с различным содержанием TiO_2 производят следующие товарные продукты: титановый шлак, тетрахлорид титана, губчатый титан, пигментный диоксид титана и ферротитан. Среди них титановый шлак и $TiCl_4$ служат исходным сырьем для получения губчатого титана магнием- или натриетермическим способом, а губчатый титан в свою очередь служит сырьем для производства компактного металла или сплавов на его основе. В технологии, применяемой процессы Кроля или Хантера на производстве, практически все переделы являются энергоемкими, в том числе электроплавка ильменитовых концентратов на титановый шлак,

протекающий при температуре 1650-1750 °С; хлорирование титановых шлаков с получением технического $TiCl_4$ и ректификационная очистка последнего; высокотемпературное магнетермическое восстановление очищенного $TiCl_4$ с получением технического губчатого титана; высокотемпературная вакуумная сепарация губчатого титана [1]. Высокая стоимость титана, полученного по этой схеме, связана с периодичностью многих переделов и протеканием процессов в жестких условиях. Много простоев из-за сложности контроля многих факторов, возникающих во время выплавки титановых шлаков (например, низшие оксиды титана имеют высокую электропроводность и вязкость, поэтому образуя шпинелиды и твердые растворы сложного состава, во время плавки приводит к быстрому вспениванию или быстрому затвердеванию шлаков при малом изменении температуры), хлорирования (титановый шлак и газообразный хлор имеют малую реакционную способность, поэтому приходится вести процесс в жидком расплаве хлоридов с продуванием газообразного хлора) и магнетермического восстановления (гетерогенность и сильная экзотермичность реакции приводит к быстрому росту температуры, а применяемые методы охлаждения аппарата пока не эффективны) [2]. Кроме того, многие качества титана зависят от его чистоты, поэтому предъявляются высокие требования к чистоте исходного сырья в каждом переделе, а также требуется регенерация таких ядовитых продуктов, как хлор и его соединений. Поэтому новые способы должны быть направлены на использование этих свойств для получения металлического титана из его природного сырья наиболее дешевым способом.

Одним из таких свойств является высокая электропроводность титанового шлака, позволяющего использовать его в качестве электролита при электролизе расплавов. Такое свойство возникает из-за наличия в шлаке низших оксидов титана, как Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO . Образование низших оксидов титана зависит от содержания кислорода и температуры. Диоксид титана также обладает полупроводниковым свойством свыше 200 °С. Удельная электропроводность диоксида и низших оксидов титана увеличивается с повышением температуры и уменьшением содержания кислорода [3].

Из теории широко известен, что электролиз в металлургии титана может применяться с целью рафинирования чернового металла, где анодом служит черновой титан, катодом – сталь, а электролитом – расплавленные хлориды щелочных металлов ($NaCl$ или смесь $NaCl+KCl$). Температура электролита 850 °С, катодная плотность тока 0,5-1,5 А/см². Но данный способ предназначен только для очистки чернового титана [3].

Электролитическая экстракция титана малоизвестна, видимо не было особой необходимости в этом, так как на практике широко применялись методы Кроля и Хантера. Тем не менее известно, что электролизом расплавов можно получить титан из его различных соединений, но данный процесс ограничен некоторыми особенностями, препятствующими его применению на практике. Одним из них является сложность выбора электролита. Среди известных соединений титана четыреххлористый титан отдельно не может служить в качестве электролита, так как в жидком состоянии он не диссоциирует на ионы, а при нагревании не образуя расплав распадается. Применение оксидов и карбида титана были ограничены из-за высокой температуры плавления. Поэтому эти соединения титана считались практически не пригодными для применения в качестве электролита. Другая проблема заключалась в том, что различные соединения титана (диоксид, нитрид, карбид) не могли служить также в качестве растворимого анода, поскольку происходит пассивация анодов при анодной поляризации. Поэтому при электролизе титана единственным материалом, пригодным для изготовления анода, рассматривался нерастворимый графит. Еще одной проблемой – это сложность найти расплавы солей, которые будут служить хорошим растворителем для соединений титана, как TiO_2 и $TiCl_4$. В таблице 1 приведены растворимость соединений титана в некоторых расплавленных хлоридах и фторидах [3, 4].

Таблица 1 – Растворимость соединений титана в расплавленных солях [4]

Соединения титана	Расплавленные соли металлов							
	LiCl	NaCl	KCl	LiF	NaF	KF	MgCl ₂	CaCl ₂
TiO	оч.мало	оч.мало	оч.мало	мало	мало	мало	мало	мало
Ti ₂ O ₃	мало	мало	мало	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.
TiO ₂	мало	мало	мало	раств.	раств.	раств.	мало	мало
TiF ₂	оч.мало	мало	оч.мало	-	-	-	-	-
TiF ₃	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	-	-
TiF ₄	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.
TiCl ₂	раств.	раств.	раств.	-	-	-	-	-
TiCl ₃	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.
TiCl ₄	оч.мало	оч.мало	оч.мало	-	-	-	оч.мало	оч.мало
K ₂ TiF ₆	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.

Из таблицы видно, что практически все соединения титана имеют очень малую растворимость в хлоридных электролитах, а в фторидных электролитах имеют удовлетворительную растворимость. Таким образом, пригодный электролит должен обеспечить малую удельную поверхность катодных осадков титана, не загрязнять и легко отделяться от катодного титана, иметь не высокую температуру плавления и быть достаточно дешевым, доступным и регенерируемым. Это объясняется тем, что при электролизе, образующиеся катодный титан имея очень развитую поверхность и активно растворяется в присутствии кислорода, азота воздуха и воде. Поэтому электролиз придется вести в инертной атмосфере или вакууме.

В одном из способов, для электролитического получения титана в качестве электролита взяли смесь фторидных солей титана (трифторид титана TiF₃ или гексафторотитанат триаммония (NH₄)₃TiF₆) с фторидами LiF, KF и NaF (в соотношении 29 % LiF, 59 % KF, 12 % NaF). Поскольку температура плавления фторидов низкая, процесс электролиза протекает при температуре 630-670 °С. Хотя авторы пишут, что получали титан высокой чистоты, недостатком процесса является необходимость предварительного получения фторидных солей титана – довольно дорогостоящего продукта в производстве титана [5].

Необходимо отметить, что в новых исследованиях процесса электролиза титана в силу усовершенствования данного процесса теперь можно использовать и растворимые, и нерастворимые аноды, а также в качестве электролита можно использовать высокотемпературные соединения титана, как оксиды и карбиды, несмотря на их высокую температуру плавления. Рассмотрим несколько новых способов электролитического получения титана и анализируем их преимущества и недостатки.

Канадский производитель титана Quebec Iron & Titanium Inc. предлагает использовать эти свойства частично восстановленного диоксида титана и электрохимическим путем извлекать металлический титан или его сплавы. Способ называется QTI и включает восстановительную электроплавку титанового сырья и последующий электролиз в расплаве из жидкого титанового шлака. Катодом при этом служит жидкий материал, покрытый сверху либо слоем жидкого электролита из плавикового шпата CaF₂, либо твердым электролитом из бета-глинозема или оксида циркония, которые играют роль переносчика анионов кислорода. Анодом служит либо угольный блок, либо оксиды, карбиды, бориды, силициды, нитриды титана. Аноды могут быть инертным или растворимым. Температура процесса 1500-1800 °С, ток постоянный, напряжение на ванне 2-3 В, катодная плотность тока 5 кА/м². Во время электролиза из титанового шлака сначала восстанавливаются примесные компоненты, как Fe, Mn, Cr, V и др. Осевший на дне ванны жидкий металлический сплав сливается. По мере снижения содержания примесей, температура плавления и вязкость электролита повышается, это требует дополнительного нагрева ванны не ниже 1670 °С (обычно 1860 °С). Восстановленный титан в жидком виде собирается на дне ванны, также как предыдущий расплав примесных металлов, выводится через сифон, но без доступа кислорода, и отливается непосредственно на титановые слитки. Содержание титана в полученных слитках достигает

около 99,9 масс. %. Удельный расход электроэнергии составил 7 кВт·ч на 1 кг металлического титана. По мнению авторов, такой электролизер можно использовать для непрерывного процесса. Несмотря на перспективные преимущества, имеются и недостатки процесса QIT, затрудняющие его практическую реализацию. Основные недостатки заключаются в использовании в качестве исходного сырья предварительно очищенного титанового шлака с содержанием около 85% TiO₂ и дорогого, токсичного плавикового шпата CaF₂; изменчивости температуры плавления титанового шлака от 1550°C до 1870–1900°C в зависимости от содержания в нем примесей (особенно, оксидов железа) и низших оксидов титана. Кроме того, есть большие сомнения по поводу чистоты катодного титана и его потери с удаляемым сплавом металлов-примесей [6].

В другом способе для устранения недостатков процесса QIT предлагается использовать плазмотрон, который по мнению авторов выполняет роль анода, контактируя со шлаком через газовую фазу из монооксида углерода. Когда монооксид окисляется кислородом шлака и превращается в диоксид углерода, титан восстанавливается и собирается на катоде. Для повышения электропроводности шлака в его состав вводится смесь CaO и MgO в содержании 20 и 15 % соответственно, а содержание TiO₂ находится около 65 %. Шлак такого состава имеет температуру плавления около 1500°C, сравнительно низкую вязкость и высокую электропроводность. Недостатком данного является то, что титан получается с примесями оксидов кальция и магния [7].

Известен также процесс FFC-Cambridge, предназначенный для получения титана электролизом расплава из оксидов титана и хлорида кальция. По мнению авторов, восстановление титана идет уже при 950°C. Катодом служит предварительно прокаленные таблетки из TiO₂, анодом – графит. Электролитом служит расплавленный CaCl₂. Потенциал катода поддерживается в рамках - 0,85 В для эффективного экстрагирования кислорода из оксидов титана. Напряжение на ванне должно быть ниже напряжения разложения CaCl₂ (3,25 В) при 950°C, это в рамках 2,8–3,2 В (а напряжение разложение TiO₂ при этом составляет 1,85 В). Электролиз протекает в инертной атмосфере. В результате получили металл, схожий по внешнему виду титановой губке, также данным процессом легко можно получить сплавы титана с другими металлами заданной формы, используемые в основном в ортопедических имплантатах. Недостатками этого процесса являются необходимость предварительной подготовки таблеток из TiO₂, служащего в качестве катода; низкая производительность, связанная с медленной диффузией кислорода из твердых таблеток TiO₂; периодичность процесса для загрузки и выгрузки таблеток [8, 9].

Авторы работы [10] исследовали термодинамическую возможность протекания реакций между TiO₂ и CaCl₂, а также их в присутствии CaO при 1100, 1200, 1300 °C. В стандартных условиях (где активности компонентов равны 1, давление паров 1 атм.) по значениям ΔG^0_p сделали вывод, что вероятность взаимодействия CaCl₂ с рядом оксидов титана, как TiO₂, Ti₃O₅, Ti₂O₃, TiO, с образованием титанатов кальция (например, CaCl₂ + 2TiO₂ = 2CaTiO₃ + TiOCl₂) значительно больше, чем взаимодействие CaO с TiO₂. Это подтверждались экспериментальными данными при 820–870°C. По мнению авторов, с повышением температуры и времени степень взаимодействия CaCl₂ и TiO₂ растет.

Таким образом, из анализа литературных данных с целью поиска новых эффективных способов получения металлического титана из низкокачественных ильменитовых концентратов можно сделать вывод о том, что титановый шлак имеет полупроводниковое свойство благодаря высокой электропроводности низших оксидов титана, содержащихся в шлаке, и может быть использован в качестве электродного материала при электролизе титана. Некоторые сложности, встречающиеся ранее и связанные с использованием различных приемов (в зависимости от вида расплавленных солей и от соединений титана - хлоридных, фторидных, оксидных и др.) при изучении электролитического получения титана постепенно решаются в новых процессах. Это говорит о малоизученности данного процесса. В связи с этим, представляет интерес изучения процесса электролитического получения титана из титановых шлаков, полученных от электроплавки отечественных низкосортных ильменитовых концентратов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тарасов А.В. Металлургия титана. - М.: Академкнига, 2003. - 328 с.
- [2] Парфенов О. Г., Паршаков Г.Л. Проблемы современной металлургии титана. Новосибирск: Изд-во СибО РАН, 2008. 279 с.
- [3] Агладзе Р. И., Гофман Н. Г., Кудрявцев И. Т. и др. Прикладная электрохимия. Изд. 2-е, Под ред. Н. Т. Кудрявцева, М.: Химия. – 1975. 552 с.
- [4] <https://metal-archiv.ru/> Особенности электролитического получения титана.
- [5] Ворошилов Ф.А., Кантаев А.С., Андреев А.А. и др. Способ получения металлического титана электролизом. Патент RU 2 466 216. опубл. 10.11.2012.
- [6] Дарелли, Франсуа. Способ электролитического извлечения металлического титана или сплава из соединения, содержащего оксид титана в жидком состоянии. Международный патент WO2003046258. Qit - Fer Et Titane Inc. Оpubл. 05.06.2003.
- [7] Способ непрерывного электрохимического извлечения чистого металлического титана из расплавленного титанового шлака, ильменита и других полупроводниковых соединений оксида титана. Международный патент [CA 2363648](#). Оpubл. 22.11.2001.
- [8] Чен Г., Фрэй Д. & Фартинг Т. Прямое электрохимическое восстановление диоксида титана до титана в расплавленном хлориде кальция. Ж. Nature, №407. - 2000, С. 361-364.
- [9] Ди Ху, Долганов А., Мин Ма и др. Разработка кембриджского процесса FFC-Cambridge: на пути к устойчивому производству титана и его сплавов // Ж. Материаловедение. №2. – 2018. С. 129 – 137.
- [10] Лебедев, В. А. Металлургия титана// Учеб. пособие. – Екатеринбург.: Издательство УМЦ УПИ, 2015. – 194 с.

Төмен сапалы ильменитті концентраттарынан металдық титан алудың жаңа тиімді әдістерін іздеу

Д.А. Айдарханов, Л.Т. Бошкеева, М.К. Мырзакулов, С.К. Джуманкулова, П.Х. Абкеева

Мақалада балқымалар электролизімен титан алудың жаңа тиімді әдістеріне шолу жасалды және оларды жетілдіру жолдары талданады. Егер бұрын титанның электролизі бізге тек титанды тазарту үшін белгілі болса, ал титанның электролизбен экстракциясы қолайлы электролиттің болмауына, анод пен катод материалдарын таңдаудың қиындығына және процесті жоғары температурада жүргізудің мүмкін еместігіне байланысты іс жүзінде жүзеге аспаса, қазіргі кезде зерттеліп жатқан жаңа процестерде бұл мәселелер біртіндеп шешілуде. Титанды электролизбен өндірудің жаңа процестерінде еритін де, ерімейтін де анодтарды қолдануға болады, сонымен қатар жоғары балқу температурасына қарамастан оксидтер мен карбидтер сияқты жоғары температуралы титан қосылыстарын электролит ретінде пайдалануға болады. Осы процестердің артықшылықтары мен кемшіліктерін талдау төменгі сапалы ильменитті концентраттардан металдық титан алу үшін электролиз әдісін қолдануға бола ма, соны анықтауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: титан, титан шлағы, электр өткізгіштік, электролит, электролизбен экстракциялау, анод, катод, тұз балқымасы, ток тығыздығы, температура, ерігіштік.

Search for new effective ways to obtain titanium metal from low-quality ilmenite concentrates

D.A. Aidarkhanov, L.T. Boshkayeva, M.K. Myrzakulov, S.K. Dzhumankulova, P.H. Abkeeva

The article provides an overview of new effective methods for obtaining titanium by electrolysis of melts and analyzes ways to improve them. If earlier titanium electrolysis was known to us only for refining titanium, and electrolytic extraction of titanium was practically impossible due to the complexity of choosing a suitable electrolyte, anode and cathode materials, as well as the impossibility of introducing the process at high temperatures, then in new processes these problems are gradually being solved. In the new processes of electrolytic production of titanium, both soluble and insoluble anodes can be used, and high-temperature titanium compounds, such as oxides and carbides, can also be used as an electrolyte, despite their high melting point. The analyzed advantages and disadvantages of these processes allow us to determine the possibility of using the electrolysis method to obtain titanium metal from low-quality ilmenite concentrates.

Keywords: titanium, titanium slag, electrical conductivity, electrolyte, electrolytic extraction, anode, cathode, salt melt, current density, temperature, solubility.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казакский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
Kazakh national research technical university named after K.I. Satpaev

Қазақ КСР еңбек сіңірген ғылым қайраткері, Қазақ КСР Ғылым Академиясының
корреспондент-мүшесі, техника ғылымдарының докторы, профессор **Ибрагим Әбілғазыұлы**

ОНАЕВТЫҢ туғанына 110 жыл толуына арналған
«ҰЛЫТАУ-ҚАЗАҚСТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫНЫҢ БЕСІГІ»
халықаралық ғылыми – практикалық конференциясының
ЕҢБЕКТЕРІ

ТРУДЫ

Международной научно-практической конференции
«ҰЛЫТАУ-ҚАЗАҚСТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫНЫҢ БЕСІГІ»
посвященной к 110-летию со дня рождения Заслуженного деятеля науки Казахской ССР,
члена-корреспондента Академии Наук Казахской ССР, доктора технических наук,
профессора
Ибрагима Абылғазиевича ОНАЕВА

PROCEEDING

International scientific and practical conference
"ULYTAU - CRADLE OF METALLURGY IN KAZAKHSTAN"
dedicated to the 110th anniversary of the birth of the Honored Scientist of the Kazakh SSR,
corresponding member of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Doctor of Technical
Sciences, Professor

Ibrahim Abylgazievich ONAEV

18-19 мамыр 2023 жыл, Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, ТМҒ, Мәжіліс залы

18-19 мая 2023 год, КазННТУ им. К.И. Сатпаева, ГМК, Актный зал

May 18-19, 2023. KazNRTU named after K.I. Satpaev, Mining and metallurgical building,
Assembly Hall

Алматы, 2023

УДК 622:669
ББК 33:34.3
Ұ46

ҰЛЫТАУ – Қазақстан металлургиясының бесігі. Халықаралық ғылыми–практикалық конференциясының еңбектері - Алматы, Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, 2023,- 343 б.

ҰЛЫТАУ – Қазақстан металлургиясының бесігі. Труды международной научно-практической конференции - Алматы, КазННТУ им. К.И. Сатпаева, 2023, - 343 с.

Ulytau - cradle of metallurgy in Kazakhstan. Proceeding international scientific and practical conference – Almaty, KazNRTU named after K.I. Satpaev, 2023, - 343 p.

ISBN 978-601-323-370-3

Еңбектерге Қазақстанның тау-кен металлургия кешенінің негізгі проблемаларына арналған мақалалар енгізілді және шикізатты кешенді пайдалану мен қайта өңдеу, ресурс және энергия үнемдеу мәселелері қамтылды, сервистік технологияларды әзірлеу және енгізу, қоршаған ортаны қорғаудың өзекті мәселелері және тау-кен металлургия саласы үшін отандық білікті кадрларды даярлау мәселелері ерекше орын алды.

В труды включены статьи, посвященные ключевым проблемам горно-металлургического комплекса Казахстана и освещены вопросы комплексного использования и переработки сырья, ресурсо- и энергосбережения, особое место отведено вопросам разработки и внедрения сервисных технологий, актуальным проблемам охраны окружающей среды и подготовки отечественных квалифицированных кадров для горно-металлургической отрасли.

The works include articles on the key problems of the mining and metallurgical complex of Kazakhstan and highlight the issues of integrated use and processing of raw materials, resource and energy saving, a special place is given to the development and implementation of service technologies, topical problems of environmental protection and the training of domestic qualified personnel for mining and metallurgical industry.

ISBN 978-601-323-370-3

© КазННТУ им. К.И. Сатпаева, 2023

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Айдарханов Даулет Айдынулы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Исследование возможности электролитического получения титана и его соединений из отечественного титаносодержащего сырья

Научный руководитель: Лайла Бошкеева

Коэффициент Подобия 1: 6.5

Коэффициент Подобия 2: 4

Микропробелы: 44

Знаки из других алфавитов: 57

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

Заимствования, выявленные в работе, являются законным и не являются плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

Обоснование:

2024-06-08

Дата

Елеусиз Тажиев

проверяющий эксперт

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Айдарханов Даулет Айдынулы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Исследование возможности электролитического получения титана и его соединений из отечественного титаносодержащего сырья

Научный руководитель: Лайла Бошкеева

Коэффициент Подобия 1: 6,5

Коэффициент Подобия 2: 4

Микропробелы: 44

Знаки из других алфавитов: 57

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- Обоснование:

2024-06-08

Дата

Заведующий кафедрой