

Д.В.Прутцков⁽¹⁾, В.В.Павлов⁽²⁾, В.А.Дрозденко⁽¹⁾, А.Д.Сушинский⁽¹⁾

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМУ РАФИНИРОВАНИЮ ОТХОДОВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

⁽¹⁾Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана, г. Запорожье,

⁽²⁾Запорожский металлургический опытно-промышленный завод Института титана, г. Запорожье

За дослідно-промислових умов проведено тривалі процеси електролітичного рафінування стружки титанових сплавів. Визначено технологічні параметри ведення процесу. Зазначені показники процесу перевищують показники, наведені у літературі: так, тривалість процесу рафінування підвищена у 1,1...3,1 рази, вихід по току – у 1,3 рази, продуктивність електролізера – у 1,1...1,5 рази. електролітичного рафінування відходів титану та його сплавів. Одержаний під час рафінування катодний метал випробувано як під час виплавлення серійних сплавів, так і виготовлення конструкційних виробів методами порошкової металургії.

В опытно-промышленных условиях проведены длительные процессы электролитического рафинирования стружки титановых сплавов. Определены технологические параметры ведения процесса. Полученные показатели процесса электролитического рафинирования превышают показатели, описанные в литературе: так продолжительность процесса рафинирования увеличена в 1,1...3,1 раза, выход по току – в 1,3 раза, производительность ячейки электролизера – в 1,1...1,5 раза. Полученный в результате рафинирования катодный металл успешно опробован как при выплавке слитков серийных сплавов, так и при изготовлении конструкционных изделий методами порошковой металлургии.

Введение. Опережающее развитие металлургии на базе вторичного сырья – общемировая тенденция в последние десятилетия. В мировой практике на долю вторичного сырья приходится 30...40%, а для некоторых металлов и больше сырьевых ресурсов, необходимых для удовлетворения спроса потребителей на металлическую продукцию [1,2].

Анализ достижений. Существующая технология производства титановых изделий характеризуется весьма низким коэффициентом использования металла. На каждую тонну изделий образуется большое количество отходов, в том числе значительная доля таких, которые не могут быть вновь вовлечены в плавку. Большинство этих отходов в настоящее время используют при производстве ферротитана. В то же время имеется опыт более рационального применения таких отходов в металлургии и химии, выполнен ряд исследований в области различных способов их рафинирования: термического, электролитического, гидрирования – измельчения – дегидрирования [2,3].

Анализ литературных источников по вопросу электролитического рафинирования отходов титановых сплавов показал, что существующая технология рафинирования имеет следующие недостатки:

- малая производительность ячейки из-за низкой плотности тока, подаваемого на анодный материал (повышение плотности тока приводит к растворению стальной конструкции анодного узла);

- повышенное содержание примесей в катодном металле, в частности железа, которое растворяется из анодного контейнера и совместно с титаном осаждается на катоде.

В работах [4-6] показана принципиальная возможность интенсификации

процесса электролитического рафинирования за счет использования окислительно-восстановительных реакций, протекающих на рафинируемом материале. Анализ результатов данных исследований показал практически одинаковый характер хода процесса электролитического рафинирования отходов титановых сплавов – представителей различных групп сплавов. Поэтому оптимизация процесса электролитического рафинирования должна проводиться не с точки зрения незначительных отличий в поведении различных сплавов, а в основном по параметрам, которые оказывают наиболее существенное влияние на показатели процесса электролиза при длительном цикле. Такими параметрами являются: температура расплава, концентрация ионов титана в электролите, анодная плотность тока (сила тока на ячейке), а также использование развитой неполяризованной поверхности рафинируемого материала. В электролизере, описываемом в работе [7] наблюдали равномерное распределение тока и достаточно большой объем загружаемого анодного материала. Это позволяет увеличить силу тока электролиза и тем самым производительность электролизера. Поскольку в предлагаемой конструкции ток распределяется по передней стенке контейнера равномерно, может быть увеличена средняя плотность тока, а, следовательно, и общая сила тока и производительность аппарата. Для лучшей циркуляции электролита и омывания им анодного материала в стенке анодного контейнера выполнены вертикальные пазы.

Постановка задачи. Целью настоящих исследований является отработка технологических режимов электролитического рафинирования в опытно-промышленных условиях.

Экспериментальная часть. Исследования по электролитическому рафинированию отходов титановых сплавов проводили с применением анодного контейнера, (рис.1) на серийных электролизерах Запорожского металлургического опытного завода Института титана (ЗМОЗ) с ретортой диаметром 1200 мм и вертикальным катодом прямоугольного сечения с размерами сторон 100 x 300 мм.

Ячейка для рафинирования титана оснащена катодом 1 и перфорированным анодным контейнером 2, в который загружали анодный материал 3. Задней стенкой анодного контейнера является реторта 4. Данную ячейку вакуумируют, нагревают до температуры 80...120 °С и заполняют инертным газом. Затем в реторту заливают электролит, в него погружают катод и включают постоянный ток. Подготовку аппарата к работе осуществляют в соответствии с технологической инструкцией ЗМОЗ.

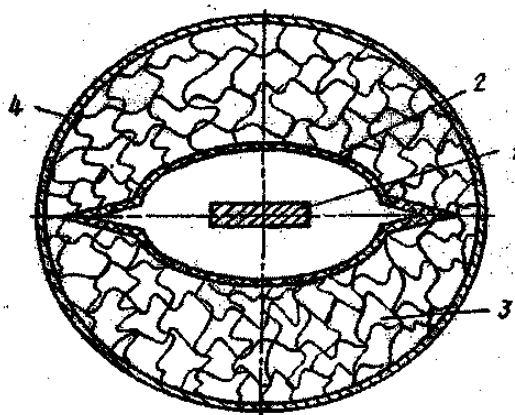


Рисунок 1 – Схема анодного контейнера

Рафинированию подвергали окисленную стружку (массовая доля кислорода 0,35...0,45%) различных сплавов (BT5-1, BT3-1 и BT6). Стружку в виде прямых отрезков длиной 60...80 мм помещали в анодный контейнер при его сборке (520...550 кг), а стружку в виде коротких спиралевидных отрезков ежедневно подгружали по ходу процесса через бункеры, которые оборудованы устройствами для облегчения схода материала в патрубок, через который рафинируемый материал просыпается в анодный контейнер.

В качестве электролита использовали расплав $NaCl-KCl$ (1 : 1) с добавлением низших хлоридов титана или расплав отработанного электролита магниевое производство (ОЭМП) с добавлением низших хлоридов титана.

Время наращивания катодного осадка – четыре часа. Далее для среза осадка катод поднимали в крайнее верхнее положение и закрепляли его при помощи специального штока. После получасовой выдержки осадка в зоне охлаждения осуществляли включение механизма перемещения траверсы с ножами и удаляли осадок в предварительно подведенный лоток. Далее траверсу поднимали вверх, освобождали катод и опускали его в расплав, и процесс электролиза повторяли. Каждые трое суток катодный осадок выгружали из приемника катодного металла при закрытом вакуумном затворе.

После выгрузки катодный осадок взвешивали, транспортировали его на участок гидрометаллургической переработки осадков, где выполняли его переработку согласно технологической инструкции ЗМОЗ: дробили, выщелачивали в 1%-ом растворе соляной кислоты, промывали в воде и производили мокрый рассев на фракции +0,63; -0,63 +0,18 и -0,18 мм. Титановый порошок фракции +0,63 мм дополнительно подвергали дезинтеграции (измельчению сростков металла) и отсеивали от него мелкодисперсные частицы титана.

Результаты и их обсуждение. С целью выявления оптимальных параметров электролиза при рафинировании стружки сплавов был проведен ряд цикловых опытных процессов. Параметры и показатели процессов электролитического рафинирования стружковых отходов титановых сплавов при использовании электролитических ячеек различной формы приведены в табл. 1.

тического рафинирования [8], согласно которому подготовка и начало ведения процесса аналогичны описанным выше, но по мере выработки рафинируемого материала при его периодической подгрузке постепенно производят увеличение температуры расплава и массовой доли в нем растворенного титана в среднем на 283...313 К и 0,20...0,60% соответственно при выработке рафинируемого материала в количестве, равном его первоначальной загрузке. Предложенные приемы позволяют улучшить электрохимические процессы, протекающие в рафинируемом материале.

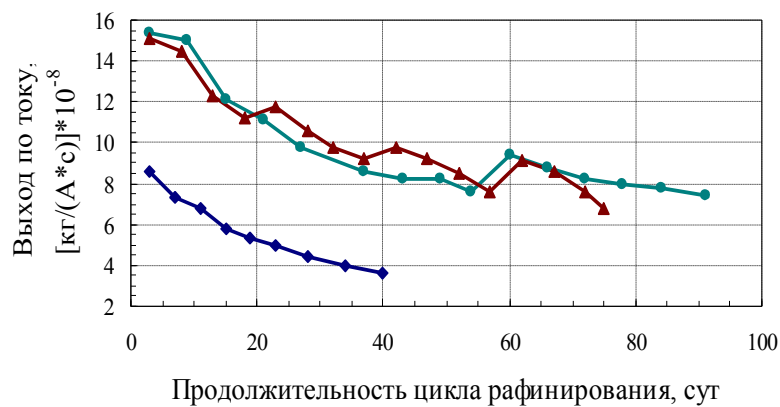
Таблица 1 – Показатели процессов рафинирования стружковых отходов титановых сплавов и ТГ-Тв

Особенности конструкции ячейки и параметров электролиза при рафинировании различных материалов	Продолжительность цикла, суки	Выход по току, $\text{кг}/(\text{A} \cdot \text{с}) \cdot 10^{-8}$	Производительность ячейки, кг/сут	Расход рафинируемого материала, кг/кг	Выход металла фракции +0,18	
					пригодного для плавки, $O < 0,08\%$	для порошковой металлургии, $0,08 < O < 0,2$
Рафинирование некондиционных отходов сплава $Ti-Al-V$ ($NaCl-KCl$, 3,0...5,0% Ti_p , $I_a = 2 \dots 3 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, $T = 1120 \text{ K}$)*	30,0	8,33	29,4	1,66	74,7	20,5
Рафинирование некондиционных отходов сплава ВТ3-1 ($NaCl-KCl$, 4,0...6,0% Ti_p , $I_a = 1,7 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, $T = 1020 \dots 1120 \text{ K}$)**	40,0	5,58	31,62	1,63	23,6	46,4
Рафинирование некондиционных отходов сплава ВТ3-1 (ОЭМП, 3,0...5,0% Ti_p , $I_a = 1,6 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, $T = 1020 \dots 1070 \text{ K}$)**	60,0	5,30	20,5	1,51	12,4	60,1
Рафинирование некондиционных отходов сплава ВТ5-1 ($NaCl-KCl$, 2,0...5,0% Ti_p , $I_a = 1,6 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, $T = 1020 \dots 1120 \text{ K}$)**	51,0	10,07	31,8	1,48	27,8	46,0
Рафинирование некондиционных отходов сплава ВТ5-1 и ТГ-Тв ($NaCl-KCl$, 4,0...6,0% Ti_p , $I_a = 1,7 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, $T = 1020 \dots 1120 \text{ K}$)**	92,0	10,00	32,9	1,11 ВТ5-1 0,31 ТГ-Тв	33,2	42,2
Рафинирование некондиционных отходов сплава ВТ 6 ($NaCl-KCl$, 3,0...4,0% Ti_p , $I_a = 2,0 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, $T = 1020 \dots 1080 \text{ K}$ ***)	75,0	10,1	44,94	1,39	72,5 '	15,1
Рафинирование ТГ-Тв ($NaCl-KCl$, 1,8...2,5% Ti_p , $I_a = 1,7 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, $T = 1020 \dots 1050 \text{ K}$ ***)	83,7	11,90	50,5	1,23	84,2	

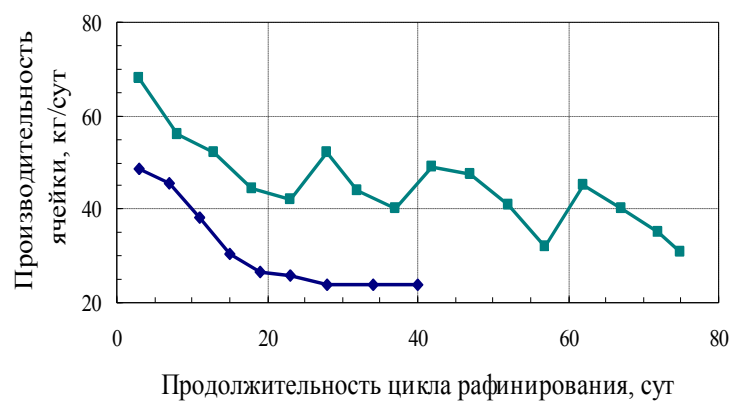
Примечание: * - плоскопараллельные анодные решетки [8];

** - усовершенствованный анодный контейнер [7];

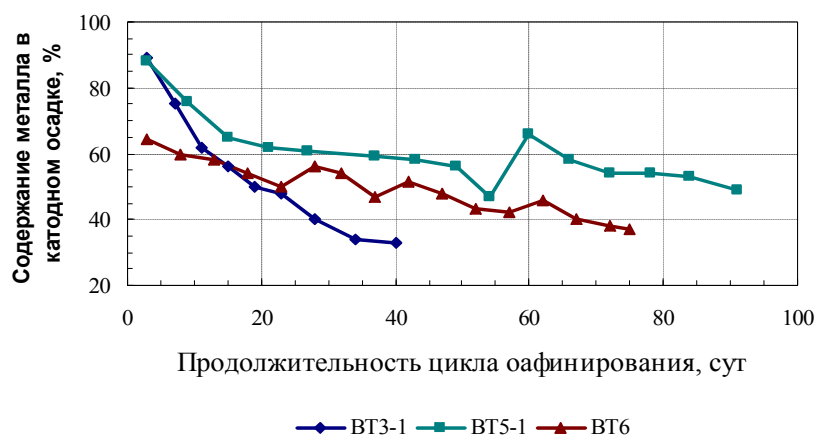
*** - усовершенствованный анодный контейнер [7] и ступенчатый подъем температуры и концентрации Ti_p [9].



(а)



(б)



(в)

*а - выход по току, б - производительность ячейки;
в - содержание металла в осадках*

Рисунок 2 – Показатели электролитического рафинирования стружки различных сплавов в расплаве NaCl-KCl-Ti_p

Ход процесса электролитического рафинирования более наглядно виден из данных, представленных на рис.2.

Из приведенных на рис.2 данных видно, что с увеличением продолжительности

цикла рафинирования (что аналогично увеличению выработки рафинируемого материала) показатели процесса снижаются. По аналогии с процессом рафинирования, описанном в работе [6], с увеличением выработки рафинируемого материала происходит увеличение средней валентности титана, которая приводит к снижению показателей процесса. При рафинировании сплава ВТЗ-1 применяли обычную схему электролитического рафинирования, но с использованием анодного контейнера по данным работы [7]. Электролитическое рафинирование стружки сплава ВТ5-1 осуществляли с использованием такого же режима ведения процесса, как и для сплава ВТЗ-1. Однако по прошествии 51 суток было проведено горячее вскрытие аппарата для устранения неисправности, после чего процесс рафинирования продолжали. Как указывалось в работе [8], в производстве порошков из отходов титановых сплавов положительно сказывается периодическое введение в электролизер губки ТГ-Тв. Поэтому продолжение процесса электролитического рафинирования стружки ВТ5-1 проводили с периодической подгрузкой ТГ-Тв, что позволило продлить его до 92 суток. Установлено, что количество губки, вводимой в электролизер, находится в пределах 15...20% от израсходованной стружки. Подобная операция позволяет уплотнить выработавшиеся слои рафинируемого материала (стружки) и максимально использовать объем анодного контейнера. По нашему мнению, такое количество ТГ-Тв не может оказать существенное влияния за счет простой замены стружки более пористым материалом. Основной эффект возникает благодаря возможности с помощью более тяжелого и крупного кускового материала уплотнить рыхлителями остатки выработанной стружки, ликвидировать пустоты в контейнере и вновь заполнить его затем сыпучей стружкой. Таким образом, продолжительность процесса электролитического рафинирования сплава ВТ5-1 в три раза превышает показатели, достигнутые в работе [8].

Электролитическое рафинирование стружки ВТ6 проводили в режиме ступенчатого подъема температуры расплава и концентрации ионов титана. Ведение процесса рафинирования в таком режиме позволило повысить продолжительность циклового процесса и производительность ячейки.

В результате проведения процессов электролитического рафинирования получен катодный металл, качественные характеристики которого приведены в табл.2.

При анализе данных, представленных в табл.1 и 2 и на рис.1 и 2 видно, что процесс электролитического рафинирования некондиционных отходов титановых сплавов проходит при более высоких показателях по сравнению с процессами рафинирования, проведенными ранее и описанными в работе [9]. Ведение процесса электролитического рафинирования при высоких температурах и высокой массовой доле Ti_p характеризуется низким выходом по току и малой продолжительностью процесса рафинирования, что можно объяснить образованием токопроводящих пленок из продуктов диспропорционирования $TiCl_2$ на поверхности расплава.

Таблица 2 – Качественные характеристики катодного металла, полученного электролитическим рафинированием стружки титановых сплавов

Рафинируемый материал	Загружено рафинируемого материала (ТГ-Тв), кг	Получено катодного металла, кг	Массовая доля легирующих элементов и железа в катодном металле, %											
			<i>Al</i>		<i>Sn</i> ·(10 ⁻⁴)		<i>Cr</i>		<i>Mo</i> ·(10 ⁻⁴)		<i>V</i>		<i>Fe</i> ·(10 ⁻⁴)	
			+0,63	-0,63+0,18	+0,63	-0,63+0,18	+0,63	-0,63+0,18	+0,63	-0,63+0,18	+0,63	-0,63+0,18	+0,63	-0,63+0,18
Стружка сплава ВТ3-1 (расплав <i>NaCl</i> - <i>KCl</i>)	2070	1270	0,40	1,20	-	-	0,40	0,73	2,40	4,89	-	-	0,80	5,60
Стружка сплава ВТ3-1 (расплав ОЭМП)	1860	1230	0,51	1,47	-	-	0,51	0,88	3,20	5,74	-	-	1,00	7,90
Стружка сплава ВТ5-1 (расплав <i>NaCl</i> - <i>KCl</i>)	2400	1620	0,43	1,21	1,20	4,00	-	-	-	-	-	-	0,50	2,90
Стружка сплава ВТ5-1 + ТГ-Тв (расплав <i>NaCl</i> - <i>KCl</i>)	3360(940)	3030	0,62	1,57	2,1	6,40	-	-	-	-	-	-	0,60	8,20
Стружка сплава ВТ6 + ТГ-Тв (расплав <i>NaCl</i> - <i>KCl</i>)	3740(940)	3370	0,86	1,41	-	-	-	-	-	-	0,60	0,95	1,73	5,23

Процесс электролиза в расплаве ОЭМП характеризуется невысоким выходом по току, но несколько большей продолжительностью процесса. Поэтому решение вопроса о применении в качестве основы расплава ОЭМП необходимо решать с точки зрения экономической целесообразности.

Установлено, что наиболее эффективным при электролитическом рафинировании как отходов сплавов, так и отходов губки является режим ведения процесса в ступенчатом режиме. При этом концентрация растворенного титана Ti_p и температура расплава не поддерживаются постоянными, а изменяются по ходу цикла в пределах от 1,5...3,0 до 2,5...4,5% соответственно для губки и стружки.

Полученный катодный металл крупностью более 0,63 мм спрессовали в брикеты диаметром 35 мм и высотой 30...40 мм. Брикетирование катодного металла проводили на пресс-автомате при усилии прессования 800 мПа. Далее из брикетов изготавливали расходоуемые электроды, которые плавил в вакуумно-дуговой печи. Режимы плавки и показатели не отличаются от обычных при плавке стандартных материалов.

Исследованы механические свойства выплавленных слитков и их химический состав. Выплавленные слитки диаметром 280 мм и массой 47 кг характеризуются равномерными свойствами материала: твердость литниковой части 147...157 НВ, донной – 149 НВ и средней 147 НВ.

Из полученных порошков титана крупностью -0,63 +0,18 мм, содержащих легирующие элементы, улучшающие прочностные свойства, изготовили образцы изделий. Изделия готовили методом холодного прессования в металлических прессформах с последующим спеканием в вакууме. Использование легированных порошков титана позволяет получать изделия и заготовки сложной формы с механическими свойствами, близкими к свойствам литого титана.

Заключение. В опытно-промышленных условиях проведены длительные процессы электролитического рафинирования стружки титановых сплавов. Полученные показатели процесса электролитического рафинирования превышают показатели, описанные в литературе: продолжительность процесса рафинирования увеличена в 1,1...3,1 раза, выход по току – в 1,3 раза, производительность ячейки электролизера – в 1,1...1,5 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теслицкая М.В., Рючина Г.В. О ресурсах вторичного металлосодержащего сырья (лома и отходов цветных металлов) // Цветная металлургия. - 2002. - № 1. - С.20-23.
2. Колобов Г.А., Пожуев В.В., Тэлин В.В. Титан вторичный. Часть 1. Запорожье: Издательство ЗГИА, 2006. - 124 с.
3. Электролитическое рафинирование титана в расплавленных средах / Под ред. В.Г.Го-пиенко, Л.Н.Антипина, Ю.Г.Олесова. - М.: Металлургия, 1972. - 96 с.
4. Волейник В.В. Об объемном электролитическом рафинировании поливалентных металлов и их соединений // Электрохимия. - 1981. - Т. XVII. - № 11. - С.1613-1620.
5. Павлов В.В., Прутков Д.В., Щербина А.И. и др. Электролитическое рафинирование титана и его сплавов в расплавах, содержащих низшие хлориды титана // Теория и практика металлургии. - 2007. - № 4-5. - С.79-82.
6. Павлов В.В., Прутков Д.В., Щербина А.И. Электролитическое рафинирование отходов титановых сплавов с применением графитовых электродов в качестве анодов / Металургія (Наукові праці ЗДІА). - Запоріжжя: РВВ ЗГІА, 2008. - Вип. 18. - С.61-69.
7. А.с. № 1029646 А (СССР). Электролизер для рафинирования титана / В.В.Волейник, Е.Я.Филимонов, И.Е.Лукошников и др. - Заявл. 11.12.81; опубл. 15.03.83.
8. Го-пиенко В.Г., Скворцов Ю.Н. Электролитическое рафинирование отходов некоторых промышленных сплавов на основе титана / Исследования в области хлорной металлургии

титана. - М.: Металлургия, 1969. - С.259-269.

9. А.с. № 1356534 А1 (СССР). Способ получения титанового порошка / В.В.Волейник, В.М.Анохин, В.В.Нерубашенко и др. - Заявл. 25.11.85; опубл. 01.08.87.

Стаття надійшла до редакції 28.11.2008 р.

Рецензент, проф. Г.О.Колобов