

Д.В. Прутцков⁽¹⁾, вед. научн. сотрудник, д.х.н.

В.В. Павлов⁽²⁾, гл. инженер, к.т.н.

Г.А. Колобов⁽³⁾, профессор, к.т.н.

И.Е. Лукошников⁽³⁾, доцент, к.т.н.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ ТИТАНА

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

⁽²⁾ Запорожский металлургический опытно-промышленный завод института титана,

⁽³⁾ Запорожская государственная инженерная академия

На підставі результатів проведених досліджень встановлено, що електролітичне рафінування титану та його сплавів може бути інтенсифікованим за рахунок використання вторинних окислювально-відновлювальних реакцій, що протікають на поверхні матеріалу, який переробляють, омиваного електролітом, але екранованого від прямої дії струму.

На основании результатов проведенных исследований установлено, что электролитическое рафинирование титана и его сплавов может быть интенсифицировано за счет использования вторичных окислительно-восстановительных реакций, протекающих на поверхности перерабатываемого материала, омываемого электролитом, но экранированного от прямого воздействия тока.

Введение. Разработке способов электролиза титансодержащих материалов с растворимым анодом посвящено большое количество отечественных и зарубежных работ, результаты которых были обобщены в обзорах и монографиях А.Б.Сучкова, Л.Н.Антипина, В.Г.Гопиенко, Ю.Г.Олесова [1-3]. Однако процесс электролитического рафинирования в хлоридных расплавах с использованием титана в качестве растворимого анода недостаточно эффективен как из-за малой цикловой производительности, так и невозможности увеличения плотности тока из-за разрушения элементов конструкции анодного узла и, как следствие, малой цикловой продолжительности процесса рафинирования.

Требования к созданию высокопроизводительной технологии (высокая анодная плотность тока и высокая выработка рафинируемого материала) при получении качественного продукта противоречивы и не могут быть реализованы на базе существующих технологических принципов.

Невозможность интенсификации процесса электролитического рафинирования, определяется тем, что в процессе его протекания, особенно при большой степени выработки рафинируемого материала, затрудняется диффузия образующихся ионов титана в расплав.

Основная часть исследований. Одним из путей интенсификации процесса электролиза, по нашему мнению, может быть эффективное использование вторичных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в расплавах, содержащих ионы титана различной валентности. Авторами работ [4-6] показана принципиальная возможность организации процесса электролиза за счет окислительно-восстановительных реакций в объеме электролита.

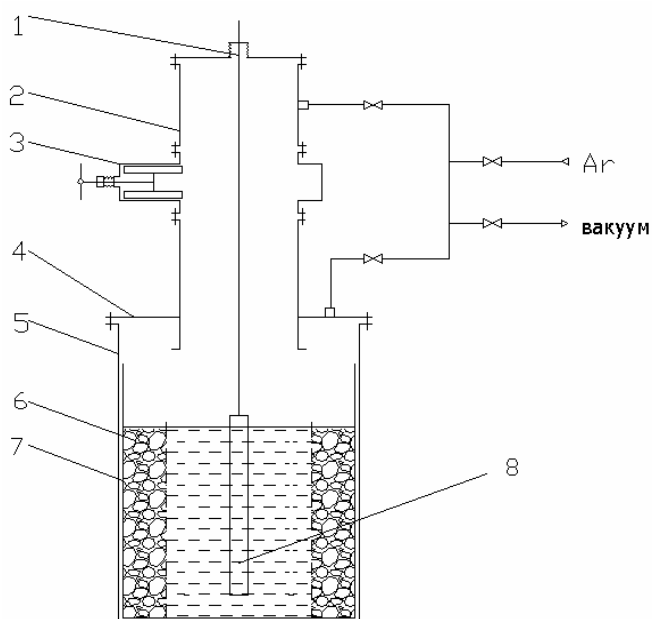
Для интенсификации процесса электролитического рафинирования предлагается организовать работу всей поверхности рафинируемого материала за счет перемещения через него растворителя, равномерно распределенного в расплаве, тогда как силовые линии электрического поля не могут проникать во внутренние слои анодного материала из-за их экранирования наружными слоями. Анализируя работу [7], можно сделать вывод, что таким окислителем могут быть ионы трехвалентного титана. Действительно, при обычном электролитическом рафинировании всегда имеет место (особенно при повышенных плотностях тока) диффузия трехвалентного титана от поверхности анода в его глубину. Это приводит к измельчению анодного материала и снижению средней валентности титана в расплаве. Очевидно, именно этим обстоятельством объясняется тот факт, что в электролизере с большим количеством анодного материала при той же плотности тока наблюдается повышенный выход по току. Однако в обычном электролизере этот процесс играет подчиненную роль, поскольку его скорость ограничена скоростью диффузии ионов Ti^{3+} во внутренние слои анодного материала и обратной диффузией ионов Ti^{2+} . Поэтому настоящие исследования посвящены вопросу организации диффузии ионов титана как доминирующего процесса и, в конечном итоге, единственного.

Экспериментальная часть. Простейшей моделью электролитического объемного рафинирования в обычном аппарате, где перерабатываемый материал находится под анодным потенциалом, является электролиз при малой объемной плотности тока с получением в течение одного цикла не более 10...15 % титана, находящегося в расплаве, и последующая длительная выдержка ванны без электролиза. В таких условиях при пропускании тока высокой плотности из анодного материала выделяются в основном ионы Ti^{3+} , однако их общая массовая доля в электролите не успевает существенно увеличиться и средняя валентность не превышает 2,15...2,30, что предопределяет высокий катодный выход по току и образование крупных кристаллов. Затем при длительной выдержке без электролиза за счет диффузии ионов Ti^{3+} в анодный материал происходит снижение средней валентности до значений, близких к равновесным, и цикл электролиза может быть повторен.

Нами был проведен ряд цикловых процессов на крупнолабораторном электролизере с объемом ванны 20 дм³. При первом модельном эксперименте на установке, представленной на рис. 1, в течение единичного цикла электролиза было пропущено 100 А·ч электричества (сила тока 50...150 А) за 40...120 минут, что соответствует выделению 50...80 г металла на катоде при его общем содержании в расплаве около одного килограмма. Затем осуществляли двухчасовую выдержку расплава без электролиза. Исследования проводили в расплавах при температурах 873...1023 К. Катодную плотность тока поддерживали на уровне 10 кА/м², а анодную плотность тока варьировали в интервале 3...20 кА/м².

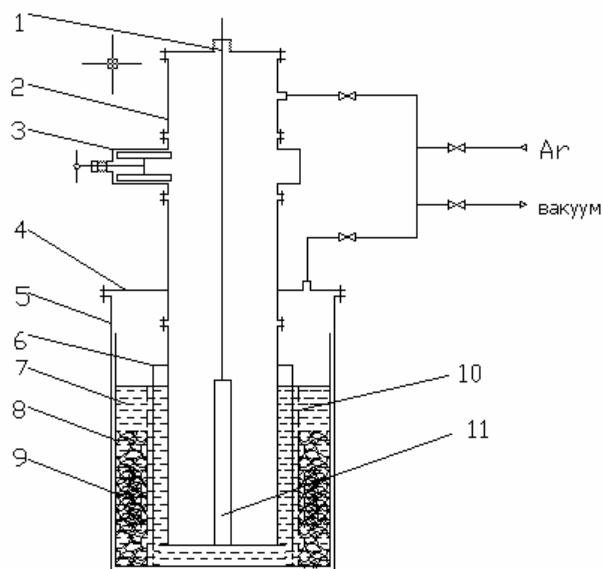
Во втором модельном эксперименте электролитическое рафинирование проводили в аппарате, где газовое пространство катодной области было отделено от анодной области глухой перегородкой. Данная перегородка одновременно служит анодной решеткой, но перфорированной только в нижней части, погруженной в расплав более чем на 0,10 м. Процесс осуществляли при анодной плотности тока в интервале 5...15 кА/м². Катодная плотность тока и количество электричества, пропущенного за один цикл, как и в предыдущих опытах, составляли соответственно 10 кА/м² и 100 А·ч. В качестве электролита использовали расплав $NaCl-KCl-4,8\% Ti_p$.

Элементы конструкции электролизера, находящиеся в контакте с расплавом, изготовлены из нержавеющей стали Х18Н9Т. Схема установки для электролитического рафинирования с периодической циркуляцией расплава представлена на рис. 2.



1 - катододержатель; 2 - баиня; 3 - затвор; 4 - крышка; 5 - реторта; 6 - стакан;
7 - рафинируемый материал; 8 - катод

Рисунок 1 – Установка электролитического рафинирования:



1 - катододержатель; 2 - баиня; 3 - затвор; 4 - крышка; 5 - реторта; 6 - анод;
7 - электролит; 8 - стакан; 9 - рафинируемый материал; 10 - перфорированная корзина
с рафинируемым материалом; 11 - катод

Рисунок 2 – Схема установки для электролитического рафинирования
с периодической циркуляцией расплава

В процессе охлаждения катодного осадка (~2,0 ч) осуществляли перемещение около половины расплава (10 дм^3), находящегося в катодном пространстве, через

перфорацию в анодное пространство путем повышения давления аргона в катодном пространстве, а затем, убирая избыточное давление, выпускали расплав обратно. Таких перемещений проводили до девяти раз.

Результаты и их обсуждение. Результаты исследований, проведенных при первом модельном эксперименте, приведены на рис. 3.

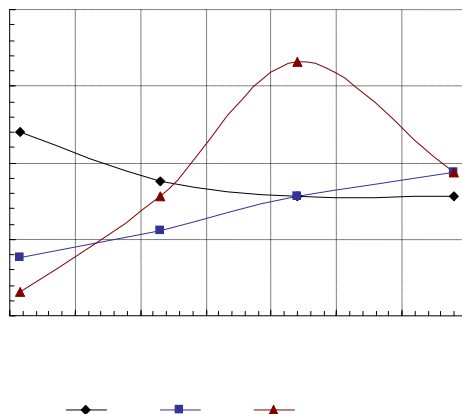


Рисунок 3 – Изменение выхода по току при длительной выдержке расплава с рафинируемым материалом

Анализ представленных данных позволяет установить, что с увеличением анодной плотности тока при температуре расплава 873 К имеет место закономерное снижение выхода по току. По-видимому, при данной температуре все еще существенную роль играет процесс обычного электролитического рафинирования из-за малой активности ионов Ti^{3+} . Ионы Ti^{3+} , накопившиеся в расплаве, за время электролиза не успевают из-за диффузионных ограничений прореагировать с рафинируемым материалом.

При более высоких температурах наблюдаются более сложные зависимости. Наилучшие показатели достигнуты при средних и высоких плотностях тока, что на первый взгляд кажется нелогичным. Однако именно это явление может свидетельствовать о доминирующей роли химического взаимодействия. Действительно, чем выше анодная плотность тока, и, соответственно, сила тока, тем меньше длительность электролиза. Образующиеся ионы Ti^{3+} не успевают распространиться в глубину электролита и существенно ухудшить показатели катодного процесса. Следует отметить, что во всех циклах показатели были несравненно лучше, чем при обычном электролизе с такими же плотностями тока, и соответствуют результатам, характерным для рафинирования губки ТГ-Тв при анодной плотности тока в интервале 1...2 кА/м² [8].

Результаты исследований во втором модельном эксперименте при наиболее высокой анодной плотности тока представлены на рис. 4.



Рисунок 4 – Показатели процесса электролитического рафинирования с периодическим перемещением расплава

Из приведенных на рис 4 данных следует, что принудительное перемещение расплава, содержащего ионы Ti^{3+} , через рафинируемый материал улучшает показатели электролиза и позволяет поддерживать их на уровне, достигаемом только при анодной плотности тока в интервале $1...2 \text{ кА/м}^2$ и обычном электролитическом рафинировании, то есть в $7...15$ раз меньше, а также работать в стальной аппаратуре. В обычных условиях при плотности тока выше 6 кА/м^2 стальные элементы конструкции растворяются. Увеличение массовой доли железа в катодном металле при девяти промывках за время охлаждения катодного осадка может быть объяснено, по-видимому, сильным взмучиванием шлама, обогащенного примесями (в том числе и железом) и сокращением времени его отстаивания. Наряду с этим увеличение количества перемещений расплава снижает время взаимодействия ионов Ti^{3+} с рафинируемым материалом и приводит к увеличению их в объеме расплава с последующим взаимодействием со стальными конструкциями анодного узла.

Заключение. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о возможности интенсификации электролитического рафинирования за счет вторичных электрохимических реакций, протекающих на поверхности рафинируемого материала, омываемого электролитом, но экранированных от прямого воздействия тока. При этом определяющую роль выполняет скорость взаимодействия рафинируемого материала с электролитом, в котором увеличена доля окисленных форм титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сучков А. Б. Электролитическое рафинирование в расплавленных средах / А. Б. Сучков. – М.: Металлургия. 1970. – 256 с.
2. Электролитическое рафинирование титана в расплавленных средах / Под ред. В. Г. Гопиненко, Л. Н. Антипина и Ю. Г. Олесова. – М.: Металлургия, 1972. – 96 с.
3. Устинов В. С. Электролитическое получение титана / В. С. Устинов, В. А. Дрозденко, Ю. Г. Олесов. – М.: Металлургия, 1978. – 176 с.
4. Волейник В. В. Об объемном электролитическом рафинировании поливалентных металлов и их соединений / В. В. Волейник // Электрохимия. – 1981. – Т. XVII. – № 11. – С. 1613-1620.
5. Волейник В. В. Электрохимическое рафинирование стружковых отходов титановых сплавов в ячейках с графитовыми анодами / В. В. Волейник, В. В. Павлов // Производство металлов и сплавов из вторичного сырья. – М.: МЦМ СССР, 1983. – С. 5-10.
6. Анодная поляризация в хлоридных титансодержащих расплавах / В. В. Волейник, Ю. Г. Олесов, В. Г. Галочка [и др.] // Украинский химический журнал. – 1984. – Т. 50. – № 4. – С. 407-409.

7. *Ануфриева Н. И.* Исследование процесса электролитического рафинирования отходов титана и некоторых промышленных сплавов на его основе: автореф. дисс. канд. техн. наук: Л.: ЛПИ, 1967. – 23 с.
8. Взаимодействие некоторых титановых сплавов с электролитом, содержащим низшие хлориды титана / *В. В. Волейник, В. В. Павлов, Ю. Г. Олесов* [и др.] // *Расплавы*. – 1987. – № 3. – С. 126-128.

Стаття надійшла до редакції 26.04.2010 р.

Рецензент, проф. В.П. Грицай