

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ В РАСПЛАВЕ LiF-NaF-KF

Ворошилов Ф.А., Дьяченко А.Н.

Томский политехнический университет, Томск, Россия, e-mail: k434@mail.ru

Исследована возможность получения металлического титана методом электролиза в расплаве щелочных металлов при $T = 550\text{--}700^\circ\text{C}$. Методами спектрального анализа и масс-спектрометрического с индукционно-связанной плазмой определен химический состав получаемого порошка Ti. В качестве исходного компонента был выбран $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$. Технология перевода Ti^{4+} в Ti^{3+} легко реализуется с помощью водного электролиза. Для определения оптимального количества вводимого компонента в электролит использовали визуально-политермический метод и метод ДТА. Навеску предварительно подготовленного электролита в количестве 50 г смешивали с 10 г $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$. После гомогенизирования порошок помещали в стеклографитовый тигель. Для всех опытов состав смеси был одинаков и содержал после улетучивания аммиака и фтороводорода примерно 7,5% масс по TiF_3 . Доказано, что возможно создать технологию получения металлического титана из фтортитаната аммония по типу производства металлического циркония. Технология получения гексафтортитаната аммония из ильменитовых концентратов апробирована на полупромышленной установке и готова к внедрению в промышленность.

Ключевые слова: электролиз расплавов, растворимость, гексафтортитанат аммония, катодный осадок, металлический титан, фториды щелочных металлов.

THE STUDY OF THE ELECTROLYSIS PROCESS $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ MELT LiF-NaF-KF

Voroshilov F.A., Dyachenko A.N.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, e-mail: k434@mail.ru

Possibility of reception of the metal titan by a method электролиза in расплаве alkaline metals is investigated at $T = 550\text{--}7000^\circ\text{C}$. Methods of the spectral analysis and mass spectrometer with the induktionno-connected plasma define a chemical compound of received powder Ti. As an initial component has been chosen $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$. Technology of translation Ti^{4+} in Ti^{3+} is easily realized by means of water электролиза. For definition of optimum quantity of an entered component in electrolyt used visually-politermichesky a method and method ДТА. A hinge plate of preliminary prepared electrolyt in number of 50 g mixed with 10 g $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$. After гомогенизирования a powder placed in стеклографитовый a crucible. The mix structure was identical to all experiences and contained after улетучивания ammonia and фтороводорода approximately 7,5% of weights on TiF_3 . It is proved what probably to create technology of reception of the metal titan from фтортитаната ammonium as manufacture of metal zirconium. The technology of reception гексафтортитаната ammonium from ilmenite concentrates is approved on the semiplant and is ready to introduction in the industry

Keywords: electrolysis of melts, solubility, ammonium hexafluorotitanate, cathode sludge, metallic titanium, alkali metal fluorides.

Введение

Не ослабевают интерес промышленности к разработке новых способов производства титана взамен метода Кролля, разработанного еще в 40-х годах XX века [5]. Значительное число публикаций посвящено электролизу TiO_2 в расплавах хлоридов или фторидов щелочных металлов, однако из-за низкой растворимости диоксида титана в различных расплавах 0,02–0,07% этот метод не позволяет использовать его для промышленного получения титана [2–4]. Большой интерес представляет процесс электролиза из хлоридных соединений титана. Наиболее доступным является TiCl_4 , технология получения которого

освоена давно и осуществляется в промышленных масштабах. Растворимость тетрахлорида титана составляет до 2% масс при 800 °С, что также не позволяет достичь высокой производительности. Хлоридные расплавы обычно приводят к порошкообразным или дендритным осадкам [3] из-за существования трех нестабильных степеней окисления титана и реакций диспропорционирования. Во фторидных расплавах существуют только два состояния окисления. Ряд публикаций посвящен изучению электролиза из K_2TiF_6 из фторидных и фторидно-хлоридных электролитов [4]. В ходе проведения процесса состав электролита значительно меняется, что требует частой корректировки.

Таким образом, для внедрения в промышленность электролизного способа получения титана необходимо выполнение нескольких условий: доступное и недорогое сырье, неизменность состава электролита, низкие температуры проведения процесса. Технология получения гексафтортитаната аммония из ильменитовых концентратов апробирована на полупромышленной установке и готова к внедрению в промышленность. В данной работе приводятся результаты изучения процесса получения металлического титана методом электролиза.

Выбор и обоснование объекта исследования

Выбор электролита на основе фторидов щелочных металлов LiF-KF-NaF (46,5–42,0–11,5% моль) нами выбран по нескольким причинам. Это и невысокая температура плавления эвтектики 454 °С и неизменность состава в ходе проведения процесса, а также высокие потенциалы восстановления щелочных металлов на катоде. Для определения формы введения соединений титана в расплав электролита методом ДТА была исследована зависимость изменения массы смеси 10% $(NH_4)_2TiF_6$ + электролит. Подготовка электролита проводилась согласно [1]. При нагревании смеси до температуры 350 °С наблюдалось разложение и полное улетучивание титана в виде TiF_4 . Соответственно, данное соединение нельзя использовать в качестве источника титана. Трифторид титана имеет температуру сублимации 1230 °С, что позволяет предположить о его полном взаимодействии с расплавом при рабочей температуре электролита 700 °С. Поэтому в качестве исходного компонента нами был выбран $(NH_4)_3TiF_6$. Данные анализа ДТА приведены на рис. 1. Технология перевода Ti^{4+} в Ti^{3+} легко реализуется с помощью водного электролиза [8]. Ранее нами было показано, что выход $(NH_4)_3TiF_6$ в готовый продукт составляет 85–88% и имеет состав по трехвалентному титану не ниже 95% (согласно рентгенографическим данным). По данным ДТА при нагреве смеси 10% $(NH_4)_3TiF_6$ + электролит происходит уменьшение массы практически на величину потери NH_4F . Таким образом, вводимый нами в электролит титан имеет валентность 3+ и полностью растворяется в объеме.

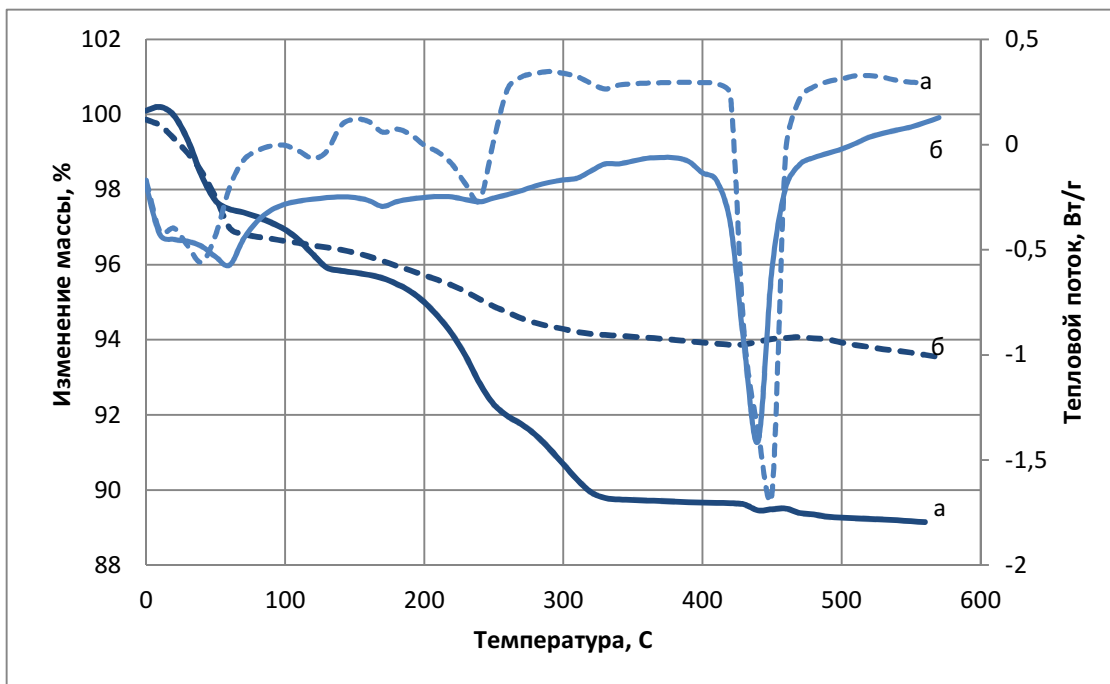


Рис. 1. Изменение массы смесей при нагреве: а) 10% $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ + электролит; б) 10% $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ + электролит.

Для определения оптимального количества вводимого компонента в электролит использовали визуально-политермический метод и метод ДТА. График зависимости приведен на рис. 2.

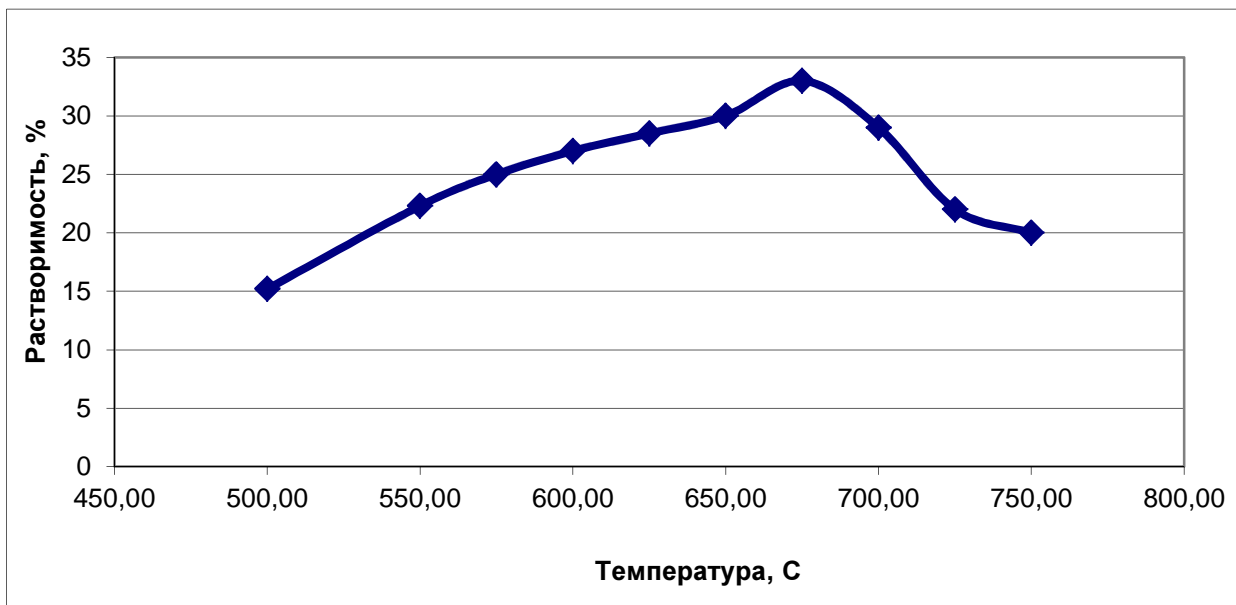
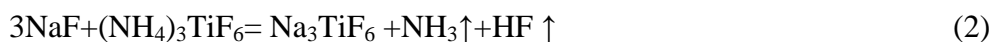
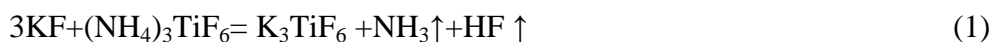


Рис. 2. Растворимость TiF_3 в расплаве FLINAK от температуры.

Из анализа данных ДТА установлено, что, несмотря на достаточно большое количество вводимого $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ (до 20 % по TiF_3), температура плавления смеси повышается всего на $5\div 8$ °С.

В результате нагревания смеси исходной соли $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ с фторидами щелочных металлов может происходить взаимодействие по реакциям:



А также образование более сложных соединений



Поскольку в результате растворения $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ в расплаве LiF-KF-NaF образуется смесь комплексных фтортитанатов калия, натрия и лития, теоретически рассчитать, по какому механизму будет происходить восстановление титана, крайне затруднительно.

Возможные реакции на катоде:



Образующийся на катоде по реакции (7) трифторид титана восстанавливается до металлического Ti :



Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований по изучению процесса электролитического получения титана из $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ была собрана экспериментальная установка (рис. 3). Она состоит из герметичного электролизера: корпус – алундовый тигель, сверху – охлаждаемая водой металлическая крышка. На крышке закреплена фторопластовая пластина с отверстиями для ввода термопары, анода и катода. На крышке также размещены патрубки для подвода аргона и отвода реакционных газов, входа и выхода охлаждающей воды. Анодом служит размещенный внутри установки стеклографитовый тигель объемом 50 мл, катод выполнен из прутка Ni $D = 4$ мм.

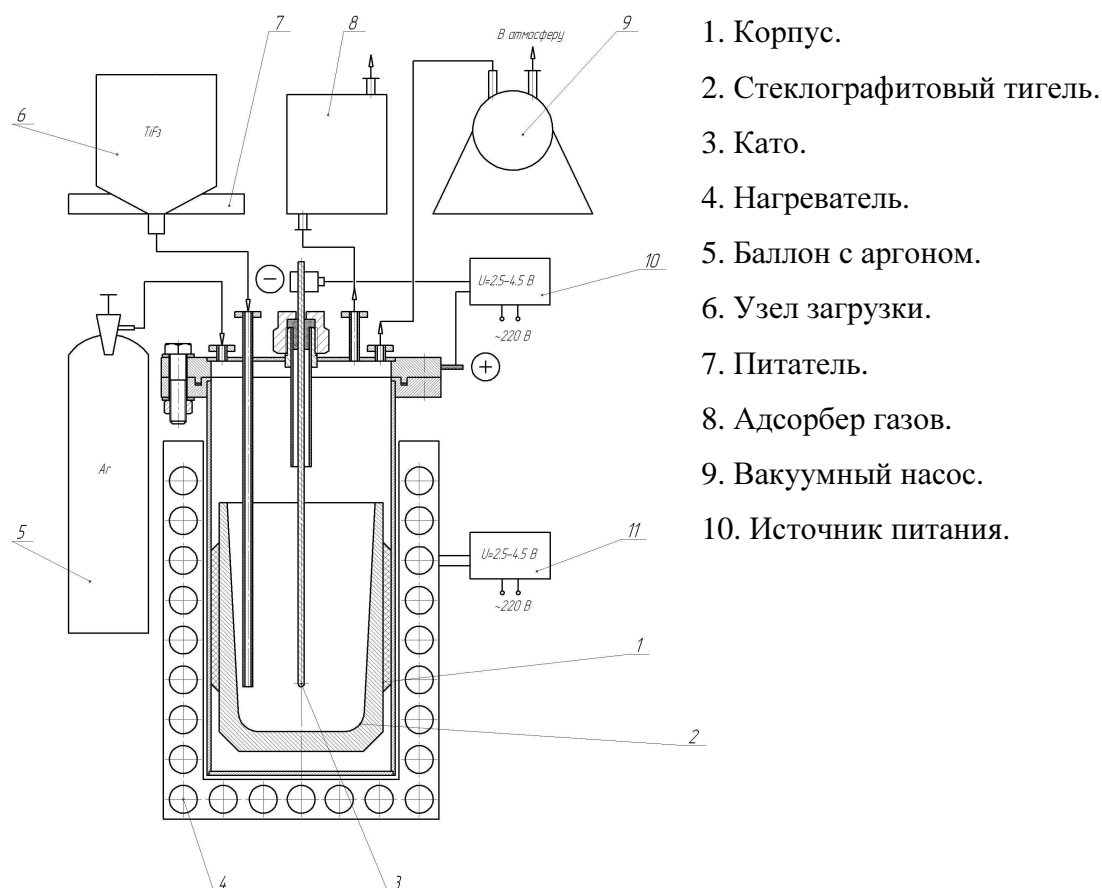


Рис. 3. Схема лабораторного электролизера.

Методика эксперимента

Навеску предварительно подготовленного электролита в количестве 50 г смешивали с 10 г $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$. После гомогенизирования порошок помещали в стеклографитовый тигель. Для всех опытов состав смеси был одинаков и содержал после улетучивания аммиака и фтороводорода примерно 7,5% масс. по TiF_3 . Собранный и загруженный смесью электролизер после предварительной продувки аргоном нагревали до $T = 550^\circ\text{C}$. Время нагрева составляло в среднем 30 минут. Далее следовала выдержка 1 час для удаления аммиака и фтористого водорода. После этого выставляли начальные условия и проводили процесс электролиза в течение 4 часов. Полученный катодный осадок измельчали и анализировали на содержание Ti . Результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты опытов по электролизу титана в расплаве FLINAK

Опыт	Температура	Ток	U ср, В	Осадок, г	Содерж. Тi, г в пробе	% Тi в осадке	Теорет., выход Тi по току, г	% выхода по току
1	530	1,0	2,8	0,18	0,03	16,6	2,387	1,6
2	580	1,0	2,66	1,8	0,38	21,1	2,387	15,9
3	630	1,0	2,4	2,04	0,46	22,6	2,387	19,3
4	680	1,0	2,33	1,86	0,43	23,1	2,387	18,0
5	730	1,0	2,0	1,82	0,41	22,5	2,387	17,1
6	630	0,5	3,0	0,15	0,03	20,0	1,194	2,5
7	680	0,5	2,27	0,58	0,12	20,6	1,194	10,0
8	730	0,5	1,7	0,57	0,11	19,3	1,194	9,2
9	630	0,25	2,3	0,1	0,01	10	0,597	1,6

Исследования проводили в гальваностатическом режиме. Используемый источник питания постоянного тока PSH-2035 позволял записывать изменения напряжения на электродах во время всего эксперимента. Установившийся потенциал находился в пределах от 1,7 до 2,8 В (в зависимости от условий опыта). Фотография образующегося катодного осадка после проведения процесса электролиза показана на рис. 4.



Рис. 4. Фотография катодного осадка, полученная при $T = 630\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 1\text{ A}$.

Обсуждение результатов

Полученные данные свидетельствуют о возможности получения металлического титана из $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ электролизом в расплаве щелочных металлов. Из результатов опытов установлено, что оптимально вести процесс в интервале температур $650\div 700\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом

удельная плотность тока составила $0,3 \text{ A/cm}^2$ и достигнуто максимальное выделение титана в катодный осадок -23,1% масс. Полученный в ходе опытов металлический титан имеет мелкокристаллическую структуру и сильно загрязнен материалом электролита. После отмывки от электролита были проведены измерения размеров частиц порошка Ti с помощью сканирующего электронного микроскопа. Они составили 30–50 мкм. Отмытый порошок серого цвета подвергли отжигу в вакуумной печи в течение часа при $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего сплавляли в среде аргона в электродуговой печи. Полученный королек металлического титана анализировали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с приставкой для микроанализа. На срезе образца (рис. 4) видно, что внутри королек имеет сплошную структуру с небольшим количеством пор. Для получения титана монолитного вида требуется вторая переплавка. Результаты микроанализа приведены на рис. 5.

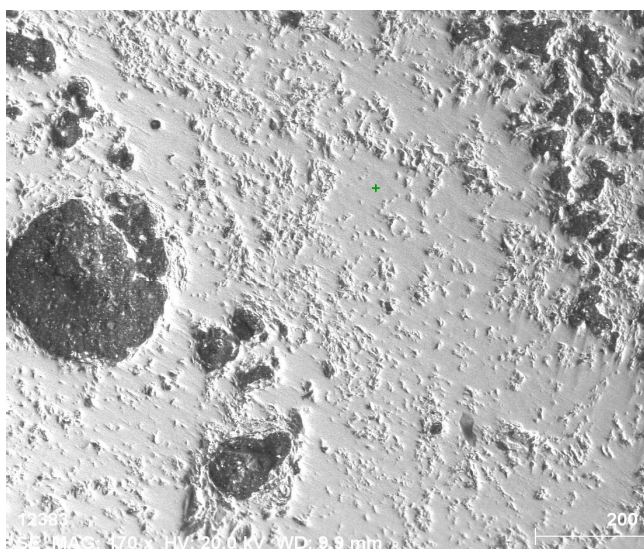


Рис. 4. Микрофотография сплавленного порошка титана в среде аргона.

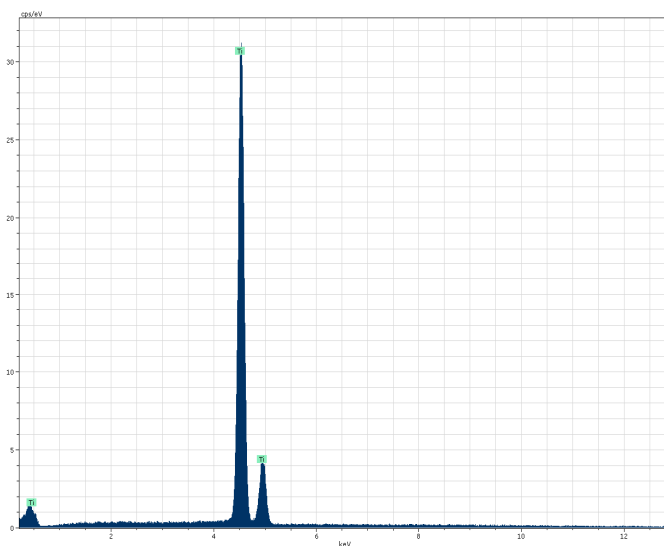


Рис. 5. Спектральный анализ спеченного титана, полученного методом электролиза.

Заключение

В процессе электролитического получения титана из $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ в расплаве фторидов щелочных металлов образуется мелкокристаллический порошок металла с размерами 30÷50 мкм. Содержание Ti в катодном осадке составляет 20÷30%. Дальнейшей задачей является поиск эффективного способа отделения получаемого порошка титана от электролита для обеспечения возврата электролита в электролизер. Растворение в воде приводит к образованию больших объемов из-за низкой растворимости LiF, что нельзя рекомендовать для промышленности. Полученный нами королек титана имеет показатели по примесям на уровне сплава ВТ-1. Это позволяет отправлять порошок после вакуумной дистилляции либо

на стадию прессования титановых изделий методом порошковой металлургии, либо на стадию изготовления прессованных электродов для дальнейшей переплавки.

Список литературы

1. Чернов Р.В., Низов А.П., Ермоленко И.М. // Ж. неорганической химии. – 1970. – 15. – 563.
2. Chen G.Z., Fray D.J. & Farthing T.W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride // Macmillan Magazines Ltd., 21.10.2000.
3. Chin. J. Новые решения в технологии получения металлического титана // Nonferrous Metals. – 2003. – 13. – № 5. – С. 1239–1245.
4. Chin. J. Дискуссия по получению титановых сплавов электролизом расплавленных солей // Nonferrous Metals. – 2003. – 55. – № 4. – С. 32–34.
5. Гармата В.А., Петрунько А.Н., Галицкий Н.В. [и др.]. Титан. – М. : Металлургия, 1983. – 559 с.
6. Патент WO 03/016594 A1 C25c 3/28. 16.08.2002.
7. Патент WO 03/046258 A2, C25C 3/28. 22.11.2002.
8. Патент US 2010/0173170 A1 C22C. 08.12.2009.

Рецензенты:

Буйновский А.С., д.т.н., профессор, Северный технологический институт Национального исследовательского ядерного университета МИФИ (СТИ НИЯУ МИФИ), г. Томск.

Козик В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой неорганической химии Томского государственного университета, г. Томск.

Работа получена 14.11.2011