

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ
РАФИНИРОВАНИЕ
ТИТАНА
В РАСПЛАВЛЕННЫХ
СРЕДАХ**

МИНИСТЕРСТВО ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР
ГЛАВА АЛЮМИНИЙ
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ
АЛЮМИНИЕВОЙ, МАГНИЕВОЙ И ЭЛЕКТРОДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
В А М И

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ТИТАНА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ

Под редакцией—В. Г. ГОПИЕНКО, Л. Н. АНТИПИНА
и Ю. Г. ОЛЕСОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»
МОСКВА 1972

Электролитическое рафинирование титана в расплавленных средах. Коллектив авторов под ред. В. Г. Гоппенко, Л. Н. Антипина и Ю. Г. Олесова. Изд-во «Металлургия», 1972 г., 96 с.

Обобщены результаты опытно-промышленных исследований по разработке электролитического способа переработки отходов титана и его сплавов—способа электролитического рафинирования в расплавленных средах.

Книга предназначена для инженерно-технических работников и рабочих, работающих в области электрометаллургии титана и других тугоплавких металлов, а также будет полезна исследователям, работающим в области электролиза других металлов, например железа, хрома, циркония, гафния, ванадия.

Гоппенко В. Г., Иванов А. И., Ануфриева Н. И., Устинов В. С.,
Олесов Ю. Г., Антипин Л. Н., Койгушский Н. Н., Западня В. И.,
Дрозденко В. А., Сорокин И. П., Бабич Д. Д., Величко Б. П.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	5
Глава I. Приготовление электролита для рафинирования титана	11
1. Приготовление расплава (основы электролита)	11
2. Получение расплавов с низшими хлоридами титана	15
Глава II. Подготовка отходов титана к рафинированию	19
1. Сортировка отходов	19
2. Измельчение отходов	20
3. Обезжиривание, промывка, сушка стружки	21
4. Магнитная сепарация и рассев стружки	21
5. Травление отходов	21
Глава III. Электролитическое рафинирование титана	24
1. Общие положения	24
2. Технология рафинирования отходов титановой губки	27
3. Технология электролитического рафинирования отходов титановых сплавов	39
4. Контроль состава электролита	46
Глава IV. Конструкции электролизеров для рафинирования отходов титана и его сплавов и получения порошков	48
1. Обзор конструкций электролизеров	48
2. Основные требования, предъявляемые к конструкциям промышленных электролизеров, и способы их выполнения	52
3. Электролизеры со срезом катодных осадков в камерах	55
Глава V. Техника обслуживания рафинировочного электролизера	60
1. Монтаж и пуск электролизера	60
2. Заливка электролита	62
3. Загрузка и подгрузка анодного материала, его сход и рыхление	62
4. Электролиз, срез и выгрузка катодного осадка	63
5. Остановка и демонтаж электролизера	66
6. Основные неполадки в работе электролизера и методы их устранения	67
7. Непрерывная работа электролизеров с параллельно включенными ячейками в серии	70
8. Техника безопасности при работе на электролизерах	71

Глава VI. Гидрометаллургическая переработка катодных осадков	72
1. Аппаратурно-технологическая схема переработки осадков	72
2. Вопросы техники безопасности при работе с титановыми порошками	75
Глава VII. Качество и физико-химические свойства электролитического металла	77
Глава VIII. Плавка рафинированного титана	83
Глава IX. Применение рафинированного титана	87
1. Производство компактных конструкционных деталей	88
2. Производство фильтров	90
3. Изготовление титановых сварочных и наплавочных электродов	90
4. Производство геттеров	91
5. Использование порошков в других областях народного хозяйства	92
Глава X. Техничко-экономическая эффективность переработки титановых отходов методом электролитического рафинирования	92

ВВЕДЕНИЕ

Металлический титан принадлежит к числу конструкционных материалов, обладающих рядом ценных свойств: малой плотностью, высокой прочностью, отличной химической стойкостью по отношению ко многим агрессивным средам и повышенной жаропрочностью.

Особые механические и физические свойства титана, превосходящие в некоторых случаях свойства нержавеющей сталей и сплавов легких металлов, привлекают к нему все больше внимания. Титан, который еще недавно называли металлом будущего, уже сейчас прочно завоевал себе место в технике. Широкое применение титан находит в реактивной авиации, ракетной технике, судостроении, химическом машиностроении, радиотехнике и других областях народного хозяйства.

Основные физические свойства титана

Атомный номер	22
Атомная масса	47,90
Плотность чистого α -Ti при 25°C, г/см ³	4,507
β -Ti при 900°C, г/см ³	4,320
Коэффициент линейного расширения (20—700°C)	$10,7 \cdot 10^{-6}$
Точка фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$, °C	882,5
Точка плавления, °C	1660 ± 4
Точка кипения, °C	3260
Теплоемкость, кал/(моль · град) α -Ti	$5,28 + 2,4 T \cdot 10^{-3}$
β -Ti	$4,61 + 1,91 T \cdot 10^{-3}$
Теплопроводность (50—700°C), кал/(см · сек · °C)	0,037—0,031
Удельное электрическое сопротивление, ом · см (20°C)	$42 \cdot 10^{-6}$
(882°C)	$182 \cdot 10^{-6}$

Основные механические свойства титана*

Модуль упругости, кг/мм ²	11800
Предел прочности, кг/мм ² :	
после отжига	57,6
после холодной деформации	88,6

Данные взяты из монографии В. Гармата и др. *Металлургия титана*. Изд-во «Металлургия», 1967.

Предел текучести, кг/мм²:

после отжига 43,6

после холодной деформации 70,4

Удлинение, %:

после отжига 28,0

после холодной деформации 4,0

Твердость HB:

после отжига 180

после холодной деформации 260

С 1945 г. в Горном бюро США были организованы исследования по разработке промышленной технологии способа, предложенного Кроллем, и в 1948 г. были получены первые 3 т титановой губки. В настоящее время крупнейшими производителями титана за рубежом являются США, Англия и Япония.

В США на 1970 г. производственные мощности по производству титановой губки оцениваются примерно в 31 тыс. т/год, в 1967—1968 гг. годовой выпуск титановой губки составлял ~14,5 тыс. т. В Японии эти величины оцениваются соответственно 8—10 и 4—6, в Англии ~2 тыс. т/год.

В Советском Союзе промышленное производство титана было начато в 1953 г. и развивалось бурными темпами. В настоящее время СССР является крупнейшим производителем титана.

С началом промышленного производства титана как в СССР, так и за рубежом возникла проблема использования его отходов. По настоящему времени выход титана в изделия составляет 15—20% от выпуска титановой губки, т. е. 80—85% титана при производстве титановой губки и ее последующей переработке (плавка, литье, механическая обработка и т. п.) переводится в отходы, стружку, обрезь и т. п.

Все кондиционные отходы титана, т. е. отходы, окисленные лишь с поверхности и не перемешанные по маркам сплавов, могут быть потреблены перерабатывающей промышленностью путем подшихтовки в плавку. Некондиционные отходы, составляющие около 50% всех образующихся отходов титана, нельзя подшихтовывать в плавку из-за большого содержания в них кислорода, азота и других примесей, а также из-за неконтролируемого содержания легирующих компонентов (алюминия, марганца, ванадия, олова и других) в случайных смесях различных сплавов.

Основными направлениями использования некондиционных сплавов титана в настоящее время являются следующие:

- 1) электролитическое рафинирование в расплавленных средах;
- 2) термическое рафинирование отходов титана через его низшие хлориды в расплавах;
- 3) переработка на четыреххлористый титан (хлорированием);

4) переплавка в руднотермических печах с получением титановых шлаков;

5) фасонное литье из отходов титана;

6) производство ферротитана и легирование сталей.

Переработка некондиционных отходов титана на шлаки, четыреххлористый титан и ферротитан, т. е. на промежуточные продукты,—наиболее легкий путь, не требующий больших капитальных затрат на организацию производства и быстро дающий экономический эффект. Этими способами могут быть переработаны почти все отходы.

Однако указанные способы можно считать экономически оправданными лишь до освоения промышленностью более перспективных методов, позволяющих перерабатывать отходы титана непосредственно на металлический титан, а не на побочные продукты. К таким методам, в частности, относится электролитическое рафинирование титана.

Исследования электролитического способа рафинирования титана в СССР проводятся с 1953—1954 гг. (ЦНИИчермет, ВАМИ, ПХМЗ). По данным литературы, примерно с этого времени развернуты исследования и в Бюро оф Майнз США, где в 1959—1961 гг. испытывались опытно-промышленные электролизеры на силу тока до 10 ка.

Принципиальная аппаратурно-технологическая схема электролитического рафинирования титана показана на рис. 1.

Как показали работы советских и зарубежных исследователей, электролитическое рафинирование имеет большие потенциальные возможности. Оно позволяет:

1) получить из некондиционных отходов титана высококачественный титан, а из сплавов—титан, очищенный от вредных примесей (O, Fe, Si, C и т. п.), но сохранивший в своем составе многие легирующие компоненты сплавов;

2) получить из титановой губки титан высокой чистоты, аналогичный иодидному титану, но более дешевый;

3) получить товарный металл из чернового титана—продукта прямого восстановления алюминием, магнием и другими восстановителями окислов титана из концентратов или руд или электролиза соединений титана (TiCl₄, TiO₂ и др.), т. е. перспективы развития этих способов (прямого восстановления и электролиза) пока теснейшим образом связаны с перспективами электролитического рафинирования;

4) получить титановые порошки заданного гранулометрического состава для переработки их методами металлокерамики или использования в специальных целях.

Технико-экономические расчеты, выполненные Институтом титана в 1967 г., показали, что себестоимость электролитически рафинированного титана при условном масштабе производства ~3 тыс. т/год по достигнутым в опытном цехе технологическим данным будет составлять ~2,6 тыс. руб., а по перспективным

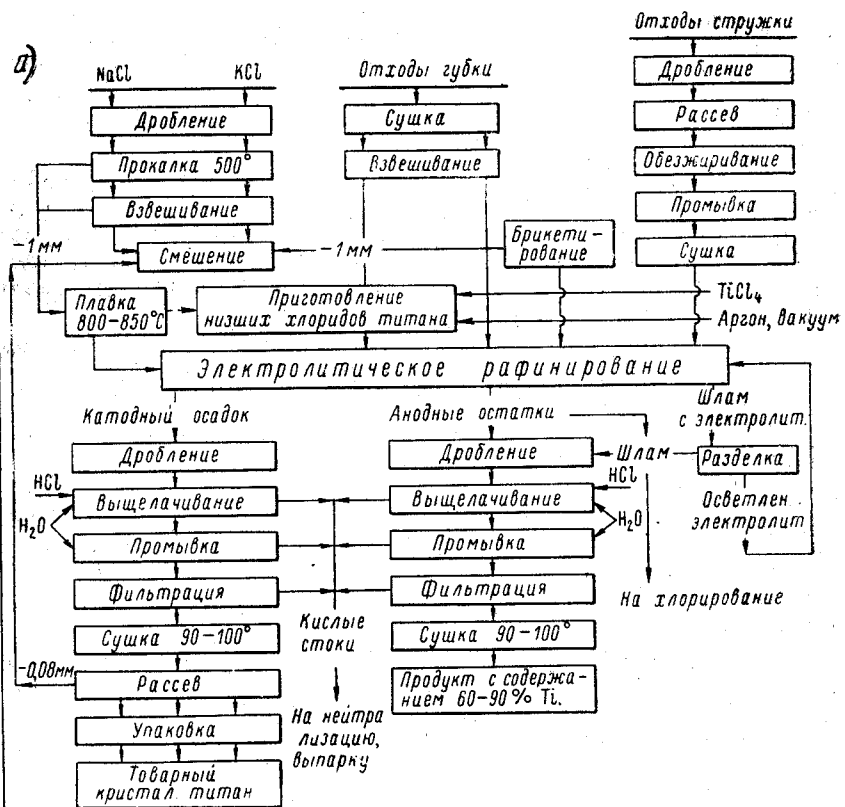
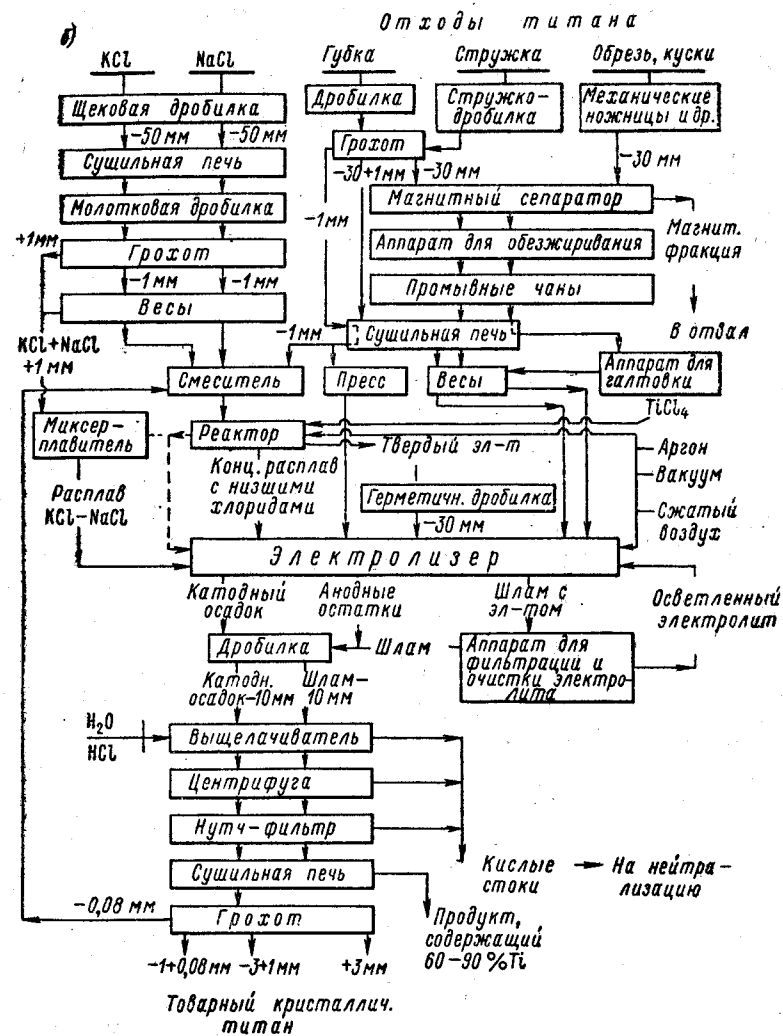


Рис. 1. Принципиальная технологическая (а) и аппаратурная



(б) схемы электролитического рафинирования титана

~1,2 тыс. руб. за тонну. По данным Горного бюро США, себестоимость рафинирования 1 т титана составляет ~1,2 дол/кг.

В 1967 г. на рынке сбыта США появился рафинированный металл 3 марок: E-90 ($HB=90$ ед.), E-75 ($HB=75$ ед.) и E-60 ($HB=60$ ед.). Цена металла составляла соответственно 3780, 7072 и 49725 руб/т.

Из опубликованной за последние годы литературы следует также, что электролитический способ рафинирования является универсальным не только по виду получаемых продуктов (крупнокристаллический и порошкообразный металл, металл высокой чистоты и сплавы), но и по применимости для рафинирования многих тугоплавких металлов.

Работами советских исследователей и Горного бюро США в 1960—1966 гг. показана принципиальная возможность электролитического рафинирования в расплавах таких металлов, как титан, цирконий, бериллий, ванадий, гафний, молибден, уран, торий и др. Эти данные показывают, что рассматриваемая аппаратурно-технологическая схема при необходимости может быть использована не только для рафинирования титановых отходов, но и для получения ряда других тугоплавких металлов высокой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гармата В. А. и др. Металлургия титана. Изд-во «Металлургия», 1968.
2. Гопиенко В. Г., Гопиенко Вал. Г. Электролитическое рафинирование тугоплавких металлов. Цветметинформация, 1969.
3. Сучков А. Б. Электролитическое рафинирование титана в расплавленных средах. Изд-во «Металлургия», 1970.
4. Гопиенко В. Г., Сандлер Р. А. Отходы металлического титана и их использование. Легкие металлы, ЦИИН, 1965, с. 138—149.

Глава I

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ ТИТАНА

В качестве электролита при рафинировании титана применяют расплавы хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов, содержащих 0,5—5,0% Ti в виде его низших хлоридов ($TiCl_2$, $TiCl_3$).

Наибольшее распространение получили электролиты на основе хлорида натрия, эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, калия и лития и на основе тройной системы $NaCl-KCl-MgCl_2$ (рис. 2—5). Расход электролита зависит от его содержания в катодном осадке, которое колеблется от 50% (при получении порошков) до 20% (при получении крупнокристаллического металла), и составляет соответственно от 1,0 до 0,4 т на 1 т получаемого металла.

Приготовление электролита для рафинирования титана осуществляется двумя основными операциями: подготовкой расплава хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов (основы электролита) и получением концентрированного расплава, содержащего низшие хлориды титана ($TiCl_2$, $TiCl_3$).

Заданная концентрация низших хлоридов достигается разведением чистого расплава низшими хлоридами титана либо в специальной емкости, либо непосредственно в электролизере.

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСПЛАВА (ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИТА)

Приготовление основы электролита производится из солей хлористого натрия марки «экстра» и хлористого калия марки «ч», обратного (из цеха восстановления и дистилляции) хлористого магния и электролита магниевое производства по карналлитовой схеме, содержащего до 10% $MgCl_2$. Использование вида солей определяется конкретными условиями организации производства и технологическими условиями проведения процессов. На титано-магниевых предприятиях наиболее экономично использование электролита магниевое производства.

При использовании чистых солей ($NaCl$, KCl) в цехе электролитического рафинирования необходима организация участка дробления, сушки солей и их смешения.

Для дробления солей (слежавшихся, спекшихся) используют щековые дробилки; крупность дробления — 10 мм. Сушку солей осуществляют во вращающихся печах непрерывного действия

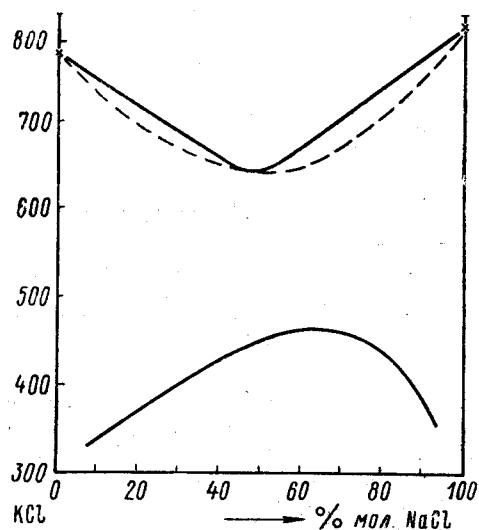


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы NaCl—KCl [1]

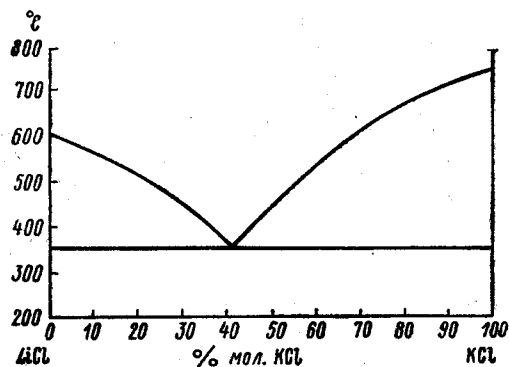


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы KCl—LiCl [2]

при температуре 500—550°C. Остаточное содержание влаги в соли после сушки обычно не превышает 0,3%. Потери солей на переделах дробления, сушки и смешения не превышают 1%.

При использовании электролита магниевого производства отпадает необходимость организации в цехе электролиза переделов дробления и сушки солей.

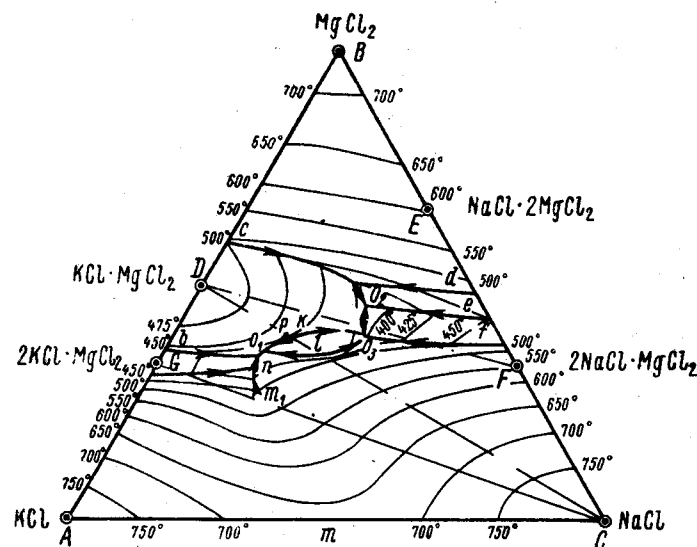


Рис. 4. Диаграмма плавкости системы $MgCl_2$ —KCl—NaCl [3]

Указанный электролит поступает из цеха электролиза магния в цех электролиза титана в вакуум-ковшах¹ в расплавленном виде, и заливается в специальный миксер-приемник. В отдельных случаях расплав может заливаться в реактор или непосредственно в электролизер. Миксер-приемник служит для накопления электролита, отделения его от шлама и металлического магния отстаиванием, а также для корректировки состава расплава. Присутствие в расплаве металлического магния ведет к существенному изменению концентрации низших хлоридов титана в электролизере; шлам загрязняет катодный металл и ухудшает технологические показатели процесса. После отстаивания шлам оседает на дно миксера, а металлический магний всплывает на поверхность расплава, откуда его выбирают черпаком. Возможны также специальные приемы для очистки расплава от металлического магния—хлорирование или введение в расплав хлоридов титана ($TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_2$), которые восстанавливаются металлическим магнием до металла, а он в свою очередь выпол-

¹ Отбор электролита вакуум-ковшом должен производиться при погружении заборной трубы на ≈ 200 мм от уровня расплава, чтобы избежать попадания шлама в расплав.

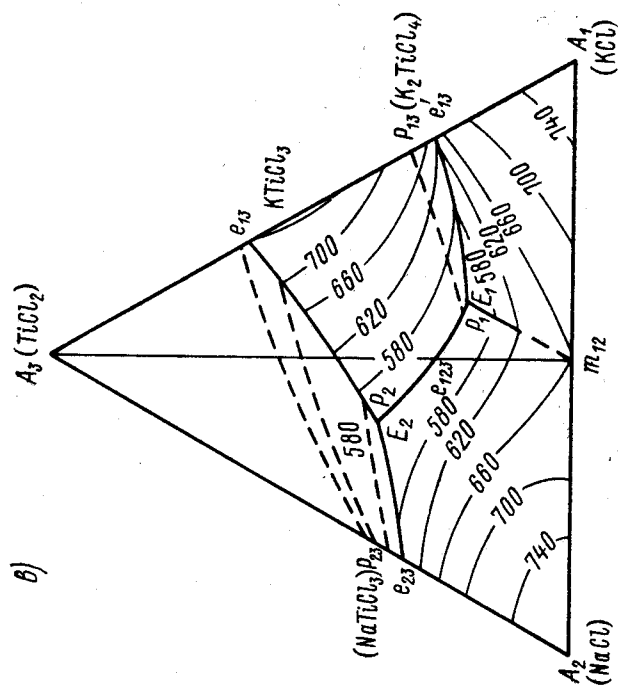
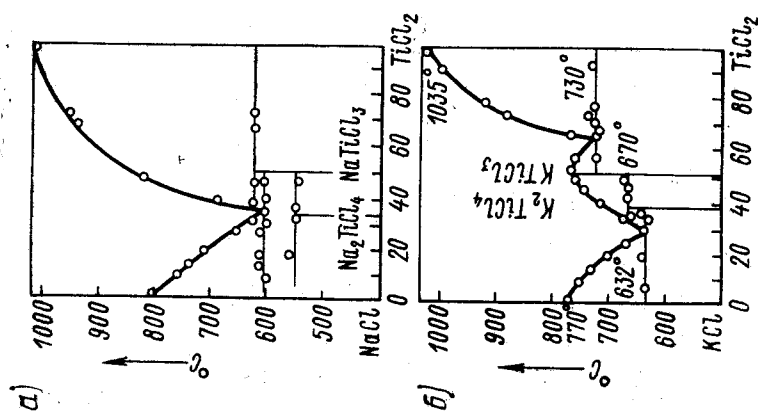


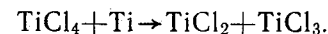
Рис. 5. Диаграммы плавокости солевых систем, содержащих хлориды титана: а—NaCl—TiCl₂ [4]; б—KCl—TiCl₂ [5]; в—NaCl—KCl—TiCl₂ [6]

няет функции геттера для более электроположительных примесей (Fe²⁺, Cr²⁺ и др.) и растворенных газов (O₂, N₂).

Очищенный от примесей расплав из миксера подается в электролизер, либо в миксер для электролита, где он разводится до требуемой концентрации низшими хлоридами титана.

2. ПОЛУЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ С НИЖИМИ ХЛОРИДАМИ ТИТАНА [7, 8]

Технология получения концентрированных расплавов, содержащих низшие хлориды титана, разработана в ВАМИ в 1957—1960 гг. Сущность способа заключается в проведении неполного восстановления TiCl₄ отходами титановой губки или стружки в присутствии твердых или расплавленных солей:



В качестве реактора (рис. 6) используется реторта диаметром 800—1200 мм из стали 1X18H9T. Сверху реторта имеет водоохлаждаемый фланец и герметично закрывается крышкой, на которой размещены бункер с герметичным затвором для загрузки солей и шихты, пробоотборник, уровнемер, рыхлитель, герметичные сальники для чехла термопары, труб для подачи TiCl₄ и переливания расплава, штуцеры для ввода аргона и вакуум-отсоса.

Для приготовления расплава низших хлоридов на твердой шихте исходные соли (NaCl, KCl или электролит магниевого производства) подают на смешение после сушки и дробления до крупности 1—5 мм. В смеситель через бункер поступают также отходы титановой губки фракции —1 мм или некондиционный электролитический титан.

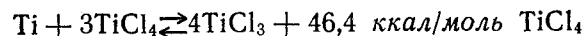
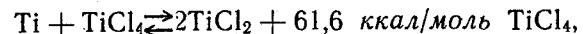
Приготовленная шихта, содержащая ~20% титана, загружается через герметичный бункер в реактор. Реактор нагревается до 200—300°C в вакууме (остаточное давление ~1 мм рт. ст.) для удаления остатков влаги и адсорбированных газов, затем до 500—600°C в аргоне. При заданной температуре процесса (300—600°C) реактор вакуумируется до остаточного давления ~400 мм рт. ст., после чего в него подается четыреххлористый титан со скоростью 100—150 кг/ч.

Применение твердой шихты с использованием отходов титана с развитой поверхностью (—0,25 мм) позволяет снизить температуру в начале подачи TiCl₄ до 300—400°C и вести практически весь процесс без избыточного давления TiCl₄ при его 100%-ном усвоении. Скорость подачи четыреххлористого титана колеблется от 100 до 300 кг/ч, достигая на отдельных стадиях 400—500 кг/ч.

Характер протекания процесса и основные показатели при использовании в качестве исходных солей чистых хлоридов нат-

рия и калия, а также магниевого электролита примерно одинаковы.

Вследствие экзотермичности протекающих реакций



процессы сопровождаются разогревом шихты в зоне реакции за время опыта на 200—300°C (рис. 7, а).

Изменение давления в реакторе при подаче в него TiCl_4 показано на рис. 7, б.

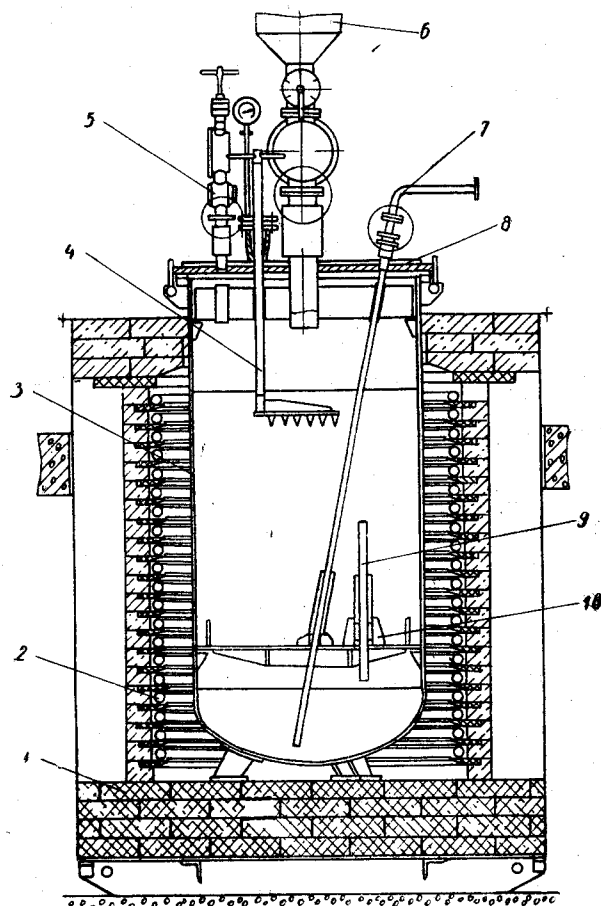


Рис. 6. Реактор для получения низших хлоридов титана:

1—печь; 2—нагреватели; 3—реторты; 4—шуровка; 5—пробоборное устройство; 6—бункер для загрузки шихты; 7—труба для подачи TiCl_4 ; 8—крышка реторты; 9—труба для слива расплава; 10—решетка

В результате взаимодействия титана с его тетрахлоридом в присутствии солей образуется концентрированный расплав, содержащий ~20% Ti в виде низших хлоридов.

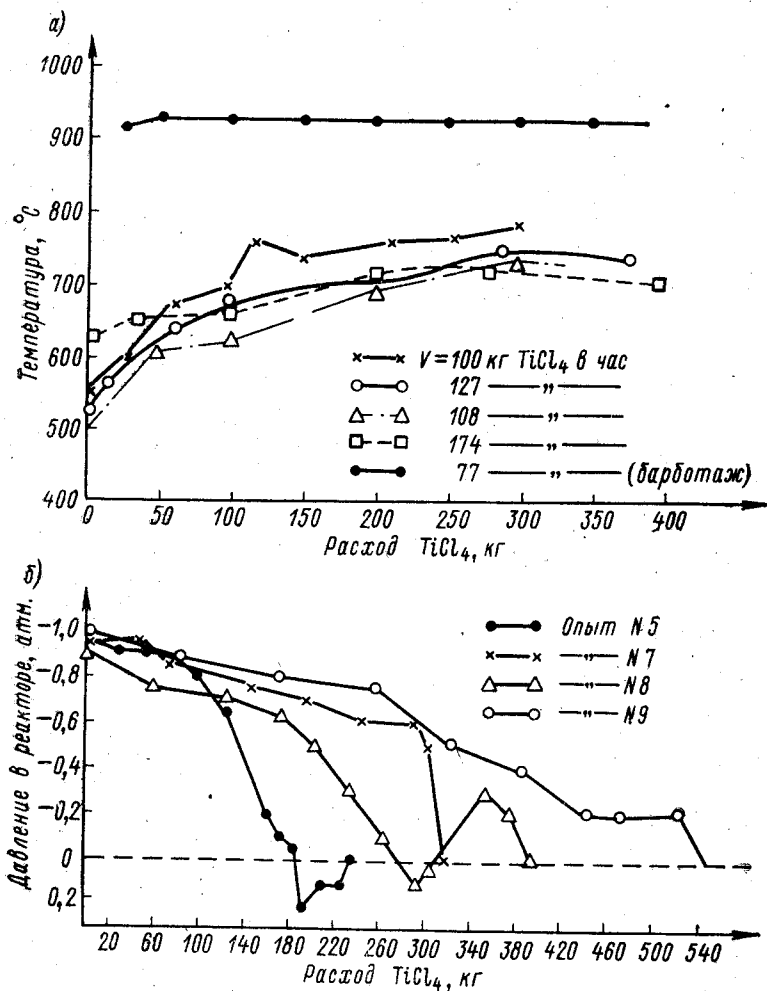


Рис. 7. Изменение параметров в процессе получения низших хлоридов титана:

а—температура; б—давление

Концентрированный расплав низших хлоридов из реактора при температуре 800—900°C передавливается в миксер для приготовления электролита, где разведением чистых солей получают требуемую рабочую концентрацию растворимого титана (0,5—

5,0%). Для приготовления электролита титан транспортируется из миксера в ячейки электролизера вакуум-ковшом или передавливается по трубопроводу.

Концентрированный расплав низших хлоридов так же, как и электролит магниевое производство, в необходимых количествах может подаваться в электролизер, минуя миксер для приготовления электролита.

Передавливание расплава низших хлоридов и электролита осуществляют путем быстрого повышения давления аргона в реакторе до 0,5—0,6 *ати*. При этом в емкости, в которую передавливается электролит (например, в электролизере), давление инертного газа снижают до атмосферного. Малые скорости пере-

Таблица 1

Основные неполадки при получении низших хлоридов титана и меры к их устранению

Неполадки	Причины	Меры к устранению неполадок
Снижение температуры шихты	Перегорели нагреватели печи	Заменить нагреватели печи
Низкое давление инертного газа в реакторе	Нарушена герметичность фланцевых или сальниковых уплотнений	Выявить течи, подтянуть болты, сменить прокладки и уплотнения в сальниках
Попадание расплава в печь. Дымление реторты	Сквозная коррозия реторты	Сбросить избыточное давление, охладить, заморозить расплав, реторту демонтировать
Рост давления в реторте во время подачи $TiCl_4$	Плохое усвоение $TiCl_4$	Уменьшить или прекратить подачу $TiCl_4$, откорректировать температуру шихты (снижение температуры сопровождается уменьшением усвояемости $TiCl_4$), при необходимости повторно вакуумировать реактор
Сотрясения реактора и хлопки внутри реактора во время подачи $TiCl_4$	Спекание соли в верхней части реторты препятствующее свободному выходу $TiCl_4$ и других газов	Прекратить подачу $TiCl_4$, снизить вакуум в реакторе путем подачи аргона до 0,4—0,5 <i>ати</i> , после чего возобновить подачу $TiCl_4$ со скоростью 30—50 <i>кг/ч</i>
Прекращение подачи	Забилась расплавом подающая трубка	Заменить подающую трубку
Резкое повышение давления, независимое от подачи $TiCl_4$	Прогорели фланцы в месте водяного охлаждения, попала вода в реактор	Отключить водяное охлаждение и обогреть реактор, стравить газы и пары из реактора в вытяжную систему

давливания расплава могут вызвать застывание электролита в трубопроводе вследствие медленного его прогрева.

Практикой установлены меры к устранению неполадок при производстве низших хлоридов титана (табл. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рублева В. В., Бергман А. Г. ЖОХ, т. XXVI, с. 651, 1956.
2. Акопов Е. К., Бергман А. Г. Изв. СФХА, 1954, т. XXV, с. 255.
3. Абрамов Г. А. Металлург, 1935, № 6, с. 82.
4. Komarek K., Herasimenko P. I. Electrochem. Soc., 1958, v. 105, № 4, p. 210—219.
5. Ehrlich P., Kühnle H. Z. Anorg. Allg. Chem. 1957, v. 292, № 3, p. 146.
6. Артемьева З. Л. и др. Вестник ЛГУ, 1968, т. 22, с. 108.
7. Гоппенко В. Г. Низшие хлориды титана и их сплавы с хлоридами щелочных металлов. Цветметинформация, 1968.
8. Гоппенко В. Г. и др. Сб. «Металлургия и химия титана», Институт титана. Изд-во «Металлургия», 1968, т. II, с. 236.

Глава II

ПОДГОТОВКА ОТХОДОВ ТИТАНА К РАФИНИРОВАНИЮ

1. СОРТИРОВКА ОТХОДОВ

В соответствии с классификацией, разработанной ВАМИ, поступающие на переработку отходы должны быть рассортированы по маркам или группам сплавов:

Группа 1: отходы титановой губки и нелегированных сплавов типа BT1.

Группа 2: отходы титановых сплавов, содержащих алюминий (BT5, сплав 3), алюминий и олово (BT5-1), алюминий и молибден (BT8, BT9, BT16).

Группа 3: отходы титановых сплавов, содержащих алюминий и марганец (OT4, OT4-1, BT4).

Группа 4: отходы титановых сплавов, содержащих алюминий и ванадий (BT6, 3B), алюминий ванадий и молибден (BT14).

Группа 5: отходы сплавов, содержащих алюминий, хром и молибден (BT3, BT3-1).

Группа 6: отходы сплавов сложного состава, содержащие одновременно алюминий, ванадий, хром, марганец, цирконий и другие компоненты (сплавы типа TC5).

Каждая группа включает в себя сплавы с легирующими элементами одинакового типа, например сплавы титана с алюминием и марганцем типа OT4, BT4 и др. Смешанные по группам

отходы (деклассированные) могут перерабатываться на металл для выплавки несерийных слитков, идущих для производства неотчетливых изделий.

Поступающая партия отходов опробуется на соответствие указанной в сертификате группе сплавов, а также на степень загрязненности железом, углеродом и кислородом. Для этого от партии отбирается несколько проб для выплавки контрольных слитков и определения содержания примесей.

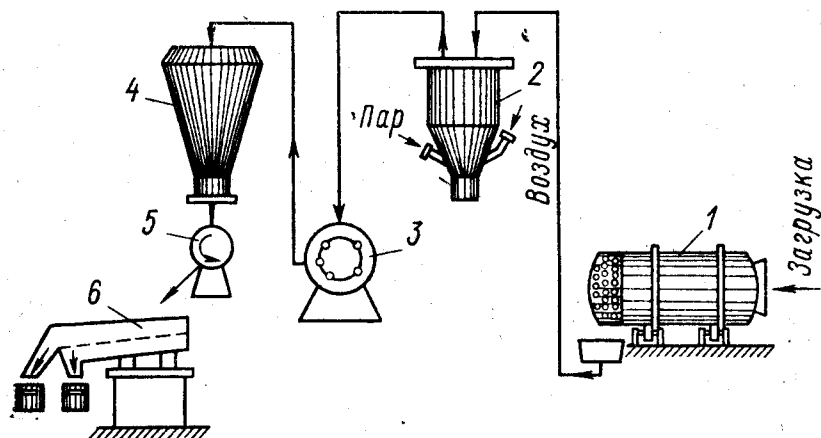


Рис. 8. Схема подготовки стружки титановых сплавов.
1—стружкодробилка (стержневая мельница); 2—аппарат для обезжиривания стружки; 3—сушильный шкаф; 4—загрузочный бункер; 5—магнитный сепаратор; 6—вибросито

Аппаратурно-технологическая схема подготовки стружки титановых сплавов к рафинированию показана на рис. 8.

2. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ОТХОДОВ

Стружка должна поступать в раздробленном виде, так как из-за крайне низкой насыпной массы ($0,1—0,13 \text{ т/м}^3$) повышается стоимость ее перевозки. Однако практически не исключена возможность поступления недробленной стружки и поэтому необходима организация на заводе или в цехе передела дробления.

Для дробления титановой стружки были опробованы практически все типы оборудования; при этом показана нецелесообразность применения вибрационных и шаровых мельниц и щековых дробилок. Предпочтительно применение серийных молотковых стружкодробилок, позволяющих добиться наибольшей степени измельчения. Некоторое повышение окисленности стружки вследствие разогрева ее при дроблении на молотковых стружкодробилках практического значения не имеет. Возможно также ис-

пользование стандартных конусных стружкодробилок, применяемых при подготовке отходов для переплава.

Поступающие на переработку кусковые отходы и лом титана должны быть измельчены до размеров не более $30—40 \text{ мм}$. Выбор метода измельчения кусковых отходов титана и лома определяется их видом и может осуществляться либо путем проковки и рубки, либо путем механической или автогенной резки. Предпочтение следует отдать автогенной резке ввиду ее простоты. Однако все упомянутые методы, применяемые при подготовке отходов к переплавке, недостаточно эффективны для нашего случая, так как измельчение до требуемой крупности крайне трудоемко, неэкономично и ведет к резкому увеличению содержания газовых примесей в металле.

В настоящее время разработан метод гидрирования отходов титана при температурах $450—600^\circ\text{C}$ [1]. После автогенной или механической резки отходы загружают в реторту, установленную в печь, реторту промывают аргонem и вакуумируют, температуру в ней повышают до $300—400^\circ\text{C}$, после чего в реторту подают водород. Если в нее загружены непротравленные отходы, то материал нагревают под вакуумом до 850°C и выдерживают при этой температуре $30—50 \text{ мин}$ с целью растворения поверхностной окисной пленки в массе металла и активации поверхности. Для протравленных отходов необходимости в активирующем отжиге нет и нагрев титана до $550—600^\circ\text{C}$ ведет к началу активного поглощения водорода, которое проходит с выделением тепла ($\sim 31 \text{ ккал/моль}$), и печь на время процесса отключается. После прекращения процесса поглощения водорода (контроль ведется по расходомеру) материал охлаждают до нормальной температуры (для чего реторту устанавливают в холодильник). Охлажденную до комнатной температуры реторту демонтируют; гидрированный титан поступает на дробление, где его измельчают до крупности не более 20 мм .

Раздробленный материал дегидрируют в вакууме $10^{-2}—10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ при температуре $700—800^\circ\text{C}$ в реторте, аналогичной реторте гидрирования. Дегазированный металл направляют в электролизеры. В случае необходимости (например, при переработке смешанных по группам сплавов отходов) перед дегидрированием материал подвергают гидрометаллургической переработке с целью отделения легирующих элементов (Al, V и др.).

3. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ, ПРОМЫВКА, СУШКА СТРУЖКИ

Раздробленная стружка, имеющая в 5—6 раз большую насыпную массу и обладающая улучшенной сыпучестью, поступает на отмывку от механических примесей и обезжиривание. Обе эти операции можно совместить. Для обезжиривания можно использовать бензин, тетрагидроэтилен, четыреххлористый углерод и др.

Для отходов титановой стружки, поступающей на рафиниро-

вание, в большинстве случаев достаточна обработка горячей водой, паром или раствором едкого натра и соды [2]. Этот способ был испытан с положительным результатом при отработке технологии рафинирования сплавов в опытно-промышленном цехе электролиза титана. Обезжиривание велось в аппарате, позво-

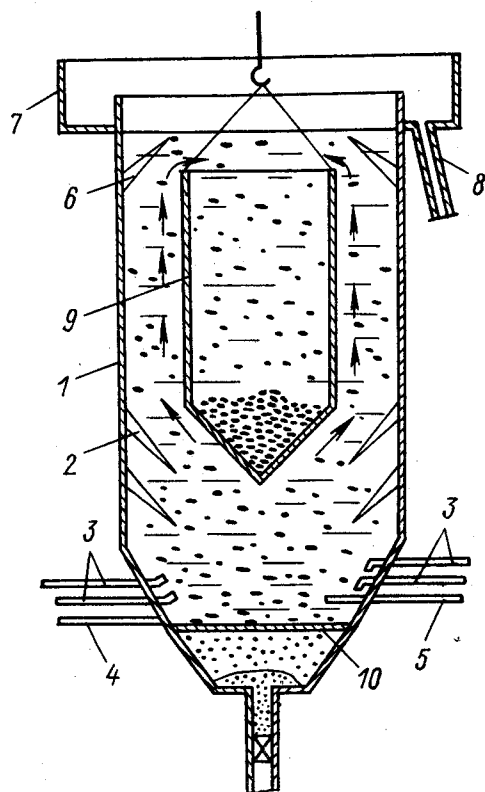


Рис. 9. Аппарат для обезжиривания стружки:
1—корпус бака; 2—направляющие для воздуха; 3—
трубки для подачи воздуха; 4—трубки для подачи
воды; 5—трубка для подачи пара; 6—отбойники;
7—кольцевой желоб; 8—сливная труба; 9—корзина
со стружкой; 10—ложное дно

ляющем одновременно осуществлять гидравлическую отсадку осколков твердосплавных резцов (рис. 9). Аналогичный аппарат описан в работе [3]. Режим обезжиривания в растворе, содержащем 12 г/л NaOH и 24 г/л Na_2CO_3 , был следующим: ж : т = 4 : 1, время отмывки 30 мин, барботирование сжатым паром, температура процесса 80°C. После обезжиривания стружку промывали водой. Отмытую стружку сушили в электрических сушильных шкафах при температуре 200°C. Более целесообразна сушка в воздушных калориферах.

4. МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ И РАССЕВ СТРУЖКИ

Обезжиренную и высушенную стружку целесообразно подвергать магнитной сепарации. Содержание магнитных фракций (обычно—это стальная стружка) может достигать до 4%. Для удаления стружки мельче 1—3 мм, содержащей значительно больше примесей по сравнению с остальной массой и составляющей до 5% от ее общего количества, необходим дополнительный рассев на виброгрохоте. Отсевы мелкой стружки, как наиболее загрязненные примесями, направляют на хлорирование или на руднотермическую переплавку.

5. ТРАВЛЕНИЕ ОТХОДОВ

Сильно окисленную стружку и кусковые отходы целесообразно подвергать травлению для удаления с поверхности окисного слоя. Подбор типа травителей прежде всего определяется стойкостью окалина, зависящей от температуры ее образования.

Большинство способов травления разработано для полуфабрикатов и изделий из титана. Поэтому составы травителей и методика травления зачастую определялись требованием сохранения свойств изделий (например, предохранения поверхности от наводороживания и др.). При травлении отходов в нашем случае самым важным является дешевизна процесса, высокая степень удаления окисного слоя и возможность нейтрализации отработанных растворов.

Основные способы травления отходов титана и его сплавов можно условно разделить на две группы: 1) травление в расплавах солей и щелочей; 2) травление в водных растворах кислот. Часто оба способа применяют последовательно: вначале проводят разрыхление и удаление окалины в расплавах, а затем металл травят в кислотных растворах.

Из анализа литературных данных об испытаниях различных травителей можно сделать вывод о целесообразности травления сильно окисленных кусковых отходов в расплаве, состоящем из смеси пиррофосфорной и ортофосфорной кислот, при 220—240°C. Смесь кислот получали нагревом технической (70%-ный раствор) ортофосфорной кислоты до прекращения кипения. При этом основная часть ортофосфорной кислоты превращалась в пиррофосфорную. Применение этого травителя для стружки также дало положительные результаты.

Однако высокая скорость процесса и сильно развитая поверхность стружки приводят к перетравливанию. Поэтому стружку, а также прошедшие галтовку кусковые отходы целесообразно травить в водных растворах солей плавиковой кислоты и какой-либо из минеральных кислот: соляной, серной или азотной. Например, успешно испытан травитель на основе H_2SO_4 и NaF. Скорость травления регулируется концентрацией солей HF и температурой раствора.

С целью снижения затрат на травление вместо солей плавиковой кислоты можно использовать кремнефтористую кислоту или ее соли, например фторсиликат натрия, который значительно дешевле фтористого натрия.

Для удаления окалины с крупных кусков можно применить пескоструйную или дробеметную обработку, а также галтовку. Дробеметной обработкой альфинированный слой полностью не удаляется. При снятии окалины галтовкой процесс несколько удлиняется, однако из-за низкой стоимости и простоты он широко применяется, хотя полного удаления окисленного слоя можно достигнуть только травлением.

При подготовке отходов титана к переработке существует опасность возгорания мелких фракций при рассеве, пересыпках и т. д. Меры безопасности аналогичны применяемым при обработке катодного металла и описаны в гл. VI.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олесов Ю. Г. и др. Сб. «Металлургия и химия титана» (Институт титана), т. III, изд-во «Металлургия», 1969, с. 139—143.
2. Ануфриева Н. И., Балашова З. Н. Труды ВАМИ, 1964, Изд. ВАМИ, № 53, с. 182—187.
3. Бабич Д. Д. и др. Сб. «Металлургия и химия титана» (Институт титана), т. IV, изд-во «Металлургия», 1970, с. 119—124.

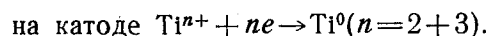
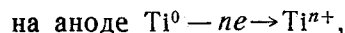
Глава III

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ТИТАНА

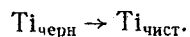
1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ [1—4]

Процесс электролитического рафинирования титана в расплавленных солях заключается в анодном растворении черного металла, загрязненного примесями, и катодном выделении чистого металла.

Электродные процессы выражаются основными реакциями:



Суммарная реакция при электролитическом рафинировании титана



При рафинировании относительно чистого титана потенциалы катода и анода близки и процесс рафинирования может про-

текать без существенных затрат электричества на электродные процессы; напряжение на электродах можно принять равным

$$E = IR_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{конц.}}$$

В реальном процессе состав анода значительно отличается от состава катодного металла, который обычно представляет собой металл высокой чистоты. Различие в активности рафинируемого металла в анодном материале и катодном осадке приводит к образованию э. д. с. между электродами, равной $E_k - E_a$ и приближенно определяемой по величине обратной э. д. с., замеряемой при отключении постоянного тока. В процессе рафинирования потенциалы электродов изменяются по мере изменения состава анодного и катодного продуктов. Как правило, $E_k - E_a$ в начале процесса составляет сотые или десятые доли вольта, а в конце — несколько десятых вольта.

Концентрационная поляризация электродов зависит от состава электролита и прежде всего от концентрации в электролите ионов рафинируемого металла, а также от плотности тока на электродах, температуры и др. При концентрации титана в электролите ~5% Ti и плотностях тока до 1,0—1,2 а/см² концентрационная поляризация катода незначительна, при 1% Ti она достигает 250 мв (рис. 10)*.

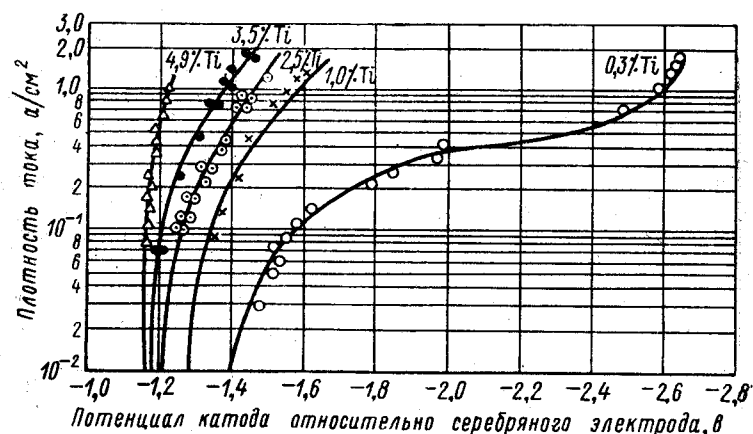


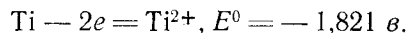
Рис. 10. Поляризация катода в электролите NaCl—KCl, содержащем различные количества растворимого титана, % (по массе)

В соответствии с современными воззрениями на кинетику электродных процессов в расплавах перенапряжение при растворении на аноде и выделении металла на катоде практически отсутствует.

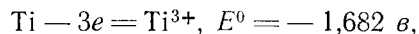
* Ануфриева Н. И. Кандидатская диссертация. Л., 1966.

Электролитическое рафинирование титана—процесс сложный вследствие существования в расплаве ионов рафинируемого металла различной валентности (Ti^{2+} и Ti^{3+}). Кроме того, процесс осложняется наличием в анодном материале различных примесей.

При анодной поляризации металла в первую очередь протекают реакции с наиболее электроотрицательным потенциалом. Так, по данным работ [1], при $D_a \leq 0,1 \text{ а/см}^2$ основной электродной реакцией на титановом аноде будет

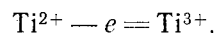


При повышении плотности тока наряду с указанной выше протекает более электроположительная реакция



причем при $D_a = 0,25 - 0,3 \text{ а/см}^2$. Эта реакция протекает так, что концентрация ионов Ti^{2+} и Ti^{3+} в электролите становится примерно одинаковой. При еще более высокой плотности тока реакция $Ti - 3e = Ti^{3+}$ становится основной.

При определенных условиях на аноде может также происходить окисление ионов низшей валентности, например



Наличие в рафинируемом металле примесей с потенциалом, близким к величине потенциала основного металла, приводит к их совместному растворению на аноде и выделению на катоде. На катоде в первую очередь протекают реакции с наиболее электроположительным потенциалом, т. е. реакции перезаряда $Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$; затем происходит разряд ионов металлов с более электроположительным потенциалом. Соотношение количества металлов, осаждающихся на катоде, определяется их электродными потенциалами, плотностью тока и концентрацией в электролите.

В результате процесса электролитического рафинирования титана на катоде осаждается металл в виде кристаллов или губки ниже его точки плавления.

При небольшой поляризации катода (концентрация 2,5—5,0% Ti), когда скорость роста граней кристаллов опережает скорость возникновения зародышей, металл на катоде получается более крупным и компактным, чем при большей поляризации (особенно при содержании в расплаве менее 1% Ti).

Осаждение металла в твердом виде связано с быстрым развитием поверхности катода и, следовательно, со снижением плотности тока и быстрым уменьшением межэлектродного расстояния. Последнее определяет проведение электролиза с периодическим извлечением осадка из электролизера.

2. ТЕХНОЛОГИЯ РАФИНИРОВАНИЯ ОТХОДОВ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

При рафинировании отходов титановой губки обычно применяют электролиты NaCl—KCl, электролит магниевого производства и легкоплавкий электролит NaCl—KCl—MgCl₂ (~40% MgCl₂). Первые два электролита используют для получения как крупнокристаллического, так и порошкообразного титана [5, 6], последний—обычно для получения тонких порошков [7, 8].

Электролит NaCl—KCl [5, с. 167; 6]

На основании результатов ползаводских исследований, выполненных в ВАМИ в 1959—1964 гг., разработана опытно-промышленная технология электролитического рафинирования отходов титановой губки и сплавов в электролите NaCl—KCl (1:1 мол. или по массе).

Технологический процесс характеризуется следующими основными параметрами и показателями:

Концентрация Ti в электролите, %	2—6
Температура процесса, °C	700—850
Анодная плотность тока а/см ²	0,2—0,4
Анод—насыпной (с вертикально расположенной рабочей поверхностью)	
Катодная плотность тока, а/см ²	0,2—1,2
Продолжительность единичного электролиза, ч	2—6
Катодный выход по току, г/а·ч	0,35—0,55*
Использование анодного материала, %	80—90*
Содежание электролита в осадке, %	20*—40
Крупность катодного металла:	
мм	+1 —1 +0,25 —0,25
%	60—40 30—45 10—15

* Данные получены в ползаводском масштабе на ЛОЗе ВАМИ.

Результаты лабораторных, ползаводских и опытно-промышленных исследований, выполненных в основном советскими исследователями, позволяют установить основные технологические закономерности процесса электролитического рафинирования отходов титановой губки и сплавов. Хотя большая часть исследований выполнена на электролите NaCl—KCl, эти закономерности, как правило, распространяются и на другие электролиты.

Температура и состав анодного материала

Повышение температуры способствует росту крупных кристаллов титана и образованию их прочных сростков [9]. Температура процесса в пределах 750—850°C заметно не влияет на технологические показатели и качество катодного металла

Детальный обзор иностранной литературы по технологии рафинирования титана приведен в статье, опубликованной в бюллетене «Цветная металлургия», ЦИИИ ЦМ, 1963, № 1, с. 41—49.

(рис. 11). При снижении температуры до 700—750° крупность кристаллов несколько уменьшается, сростки их становятся менее прочными и могут быть измельчены до порошков различной крупности. При 500—600°С получен исключительно порошкообразный титан [1]. Чем более загрязнена губка, тем выше должна быть температура и меньше плотность тока.

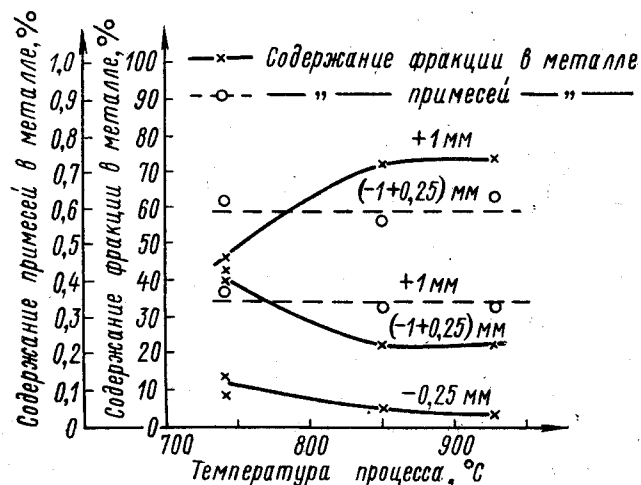


Рис. 11. Влияние температуры процесса на качество и крупность катодного металла ($C_{Ti} > 2\%$)

Температура процесса оказывает заметное влияние на содержание электролита в осадке. При получении крупнокристаллического титана ($C = 2–4\%$; $D_a = 0,2–0,4 \text{ а/см}^2$) содержание электролита в осадке колеблется от 10 до 30% при температуре 850°С и от 30 до 50% при 750°С. При получении порошков ($C_{Ti} \sim 1,0\%$; $D_a \sim 0,1 \text{ а/см}^2$) в электролите магниевое производство содержание электролита в осадке при 850°С составляет $\sim 40\%$; при 720°С $\sim 60\%$.

Межэлектродное расстояние и плотность тока на электродах

На ползаводском электролизере проверено влияние межэлектродного расстояния на выход по току. Увеличение межполюсного расстояния от 160 до 300 мм привело к повышению выхода по току примерно на 10%.

Существует обратная зависимость между анодной плотностью тока и выходами по току на электродах: с повышением плотности тока выход по току снижается. Впервые эта зависимость была обнаружена Суходским и Гопиенко [1] и затем под-

тверждена более детальными исследованиями¹. При $D_a \ll 0,1 \text{ а/см}^2$ анодный выход по току близок к теоретическому в расчете на растворение двухвалентного титана. В электролите равновесие между двух- и трехвалентным титаном сдвинуто почти целиком в сторону двухвалентного. При $D_a \sim 0,3 \text{ а/см}^2$ равновесие в электролите отвечает равенству концентраций двух- и трехвалентного титана. При $D_a > 0,5 \text{ а/см}^2$ равновесие в электролите сдвинуто в сторону трехвалентного титана (рис. 12). Соответственно снижается анодный и катодный выход по току (рис. 13).

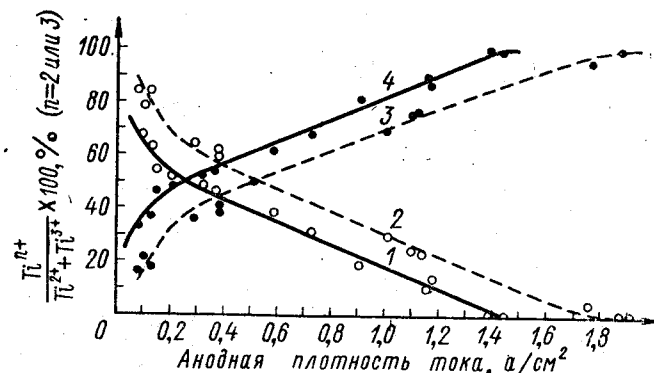


Рис. 12. Влияние анодной плотности тока на соотношение $\frac{Ti^{2+}}{Ti^{2+} + Ti^{3+}}$, устанавливаемое в расплаве при рафинировании титана:

----- $t = 750^\circ\text{C}$, — $t = 850^\circ\text{C}$;
1, 2 — $\frac{Ti^{2+}}{Ti^{2+} + Ti^{3+}}$; 3, 4 — $\frac{Ti^{3+}}{Ti^{2+} + Ti^{3+}}$

При повышении анодной плотности тока изменяется соотношение фракций металла $-5 + 1$ и $-1 + 0,25 \text{ мм}$ в сторону увеличения мелких.

Установлено, что для лучшего протекания процесса рафинирования большое значение имеет величина перфорации анодных решеток. При более высокой перфорации увеличивается открытая поверхность анодного материала, происходит более равномерное распределение тока, лучшая циркуляция электролита и диффузия образующихся на аноде ионов в расплав.

Катодная плотность тока в интервале $0,2–1,2 \text{ а/см}^2$ не оказывает заметного влияния на крупность металла и выход по току, при $D_k > 1,2 \text{ а/см}^2$ выход порошковых фракций резко возрастает [5, с. 177] (рис. 14).

¹ Ануфриева Н. И. Кандидатская диссертация. Л., 1966.

Концентрация растворимого титана

Концентрация растворимого титана определяет допустимую катодную плотность тока в электролите. Впервые эта зависимость была установлена Эрлихом [14] (рис. 15).

Влияние концентрации растворимого титана на крупность катодного металла показано на рис. 16. С повышением концентрации титана до 2—3% в электролите крупность металла возрастает, в интервале 3—6% — остается постоянной.

Допустимая (максимальная) плотность тока на аноде в значительной мере зависит от крупности анодного материала, которая в конечном счете определяет величину активной анодной поверхности. Исследованиями в опытно-промышленном масштабе установлено, что допустимая плотность тока при рафинировании кусковых отходов губки крупностью +70 мм составляет $0,3 \text{ а/см}^2$; —70 +20— $0,4 \text{ а/см}^2$, —20+5— $0,5 \text{ а/см}^2$.

При рафинировании отходов титана в виде стружки допустимая плотность тока $\approx 0,3 \text{ а/см}^2$.

Четкой зависимости катодного выхода по току от концентрации растворимого титана не обнаружено, хотя работами [2, 11] показано, что с увеличением концентрации низших хлоридов титана в электролите увеличивается доля обратных процессов взаимодействия электролита с катодным осадком и, следовательно, выход по току может снижаться.

Состав расплава и влияние примесей

Состав основы хлоридного электролита заметно не влияет на технологические показатели рафинирования [1, 12]. Результаты лабораторных исследований расплавов NaCl, KCl, NaCl—

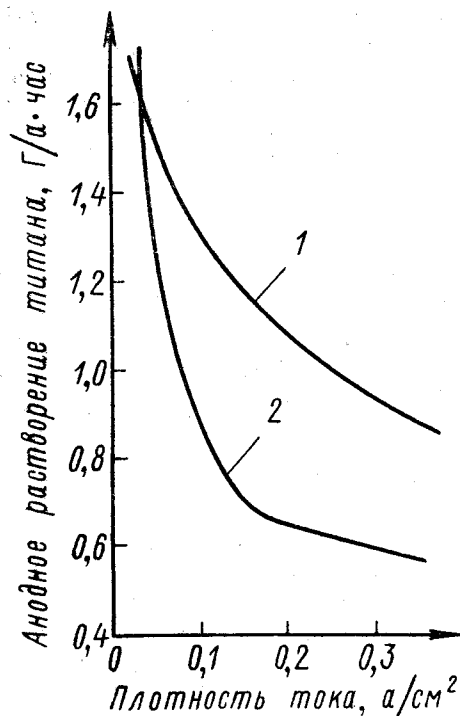


Рис. 13. Зависимость анодного выхода по току от плотности тока на аноде: 1—расплав NaCl—MgCl₂; 2—расплав NaCl—KCl

KCl были примерно одинаковыми. По данным А. Б. Сучкова, наличие KCl в расплаве способствует измельчению кристаллов.

По данным работы [12], резкое измельчающее действие на катодные кристаллы оказывает K₂TiF₆ и другие фториды.

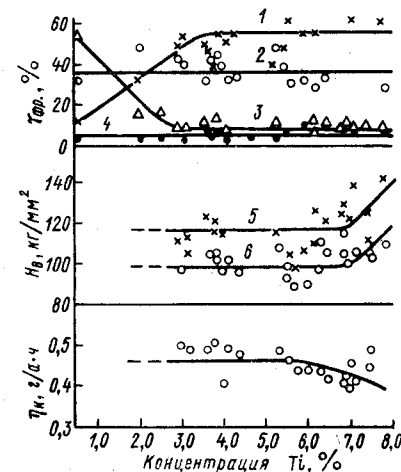


Рис. 14. Влияние концентрации титана на качество металла и выход по току (800—850°C, $D = 0,32$ — $0,36 \text{ а/см}^2$):

1, 6—фракция —5 +1 мм; 2, 5—фракция —1 +0,25 мм; 3—фракция —0,25 мм; 4—фракция +5 мм

Работами ВАМИ [13, 14] установлено, что примеси в виде оксидов (TiO₂, SiO₂, MgO и др.) при их содержании более 0,05% отрицательно влияют на рост кристаллов титана и выход по току. Отрицательное действие на качество металла, крупность кристаллов и выход по току оказывают также сульфиды и сульфаты (Na₂S, Na₂SO₄ и др.), нерастворимый (диспергированный) титан в электролите, хлориды железа, алюминия, хрома, ванадия и некоторых других металлов при содержании их в электролите выше 0,05%.

Влияние примесей на крупность кристаллов титана объясняется пассивацией поверхности растущих кристаллов и внедрением примесей в кристаллическую решетку. Примеси, которые имеют параметры решетки, резко отличающиеся от параметров решетки титана, как правило, способствуют измельчению зерен металла например, Al, Cr, V и др.). Элементы же с параметрами решетки, близкими к параметрам решетки титана (например Zr, Mn), не влияют на крупность кристаллов титана.

Наиболее часто присутствующей в электролите примесью является железо в виде хлоридов (в основном FeCl₂). Его со-

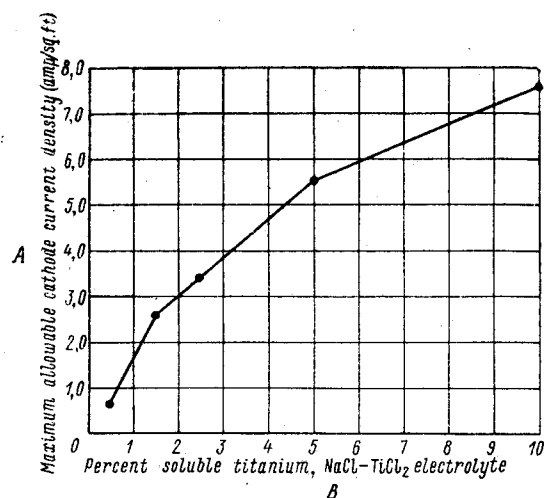


Рис. 15. Влияние концентрации растворимого титана в электролите $\text{NaCl}-\text{TiCl}_2$ на допустимую катодную плотность тока [10]:

A—допустимая плотность тока, a/фут^2 ; B—содержание растворимого титана в электролите, %

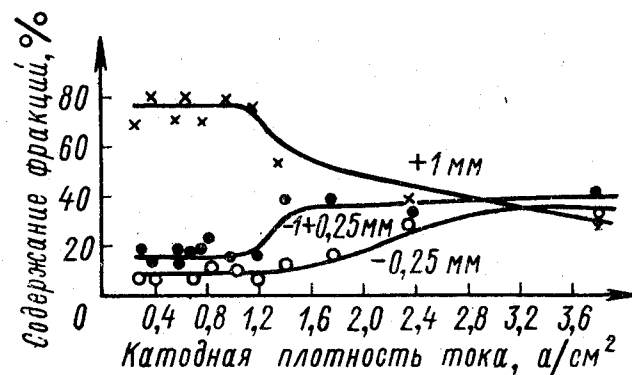


Рис. 16. Влияние катодной плотности на крупность кристаллов

держание зависит от концентрации титана в электролите и анодной плотности тока. При анодной плотности тока в пределах $0,1-0,2 \text{ a/см}^2$ и концентрации растворимого титана $0,8-1,5\%$ содержание железа в электролите обычно ниже $0,05\%$ и практически не сказывается на технологических показателях и качестве катодного металла. Повышение анодной плотности тока при указанной концентрации титана или снижение последней при сохранении $D_a = 0,1-0,2 \text{ a/см}^2$ ведет к росту концентрации железа в электролите. Превышение концентрации железа в электролите свыше $0,1\%$ ведет к резкому ухудшению качества катодного металла: твердость основных фракций титана возрастает. При концентрации титана в электролите более 2% анодная плотность тока может быть повышена до $0,4-0,5\%$ без возрастания концентрации железа в электролите и ухудшения качества металла.

Нарушения герметизации электролизера и технологического режима, как правило, способствуют увеличению концентрации железа в электролите. Наиболее опасным источником загрязнения электролита железом является электрохимическое растворение анодных решеток, так как при этом железо непрерывно поступает в электролит и осаждается на катоде, ухудшая качество металла. При заливке в электролизер расплава, загрязненного железом, ухудшение качества металла происходит лишь в двух-трех единичных электролизах, проведенных сразу после заливки.

Степень заполнения анодных контейнеров

Опытно-промышленные исследования показали, что необходимо поддержание максимального уровня анодного материала в контейнерах. Однако в связи с периодичностью подгрузки анодного материала и неравномерностью его схода в контейнерах допускается степень заполнения¹ $\sim 80\%$, при которой не обнаружено ни заметного снижения выхода по току, ни ухудшения других технологических показателей.

Продолжительность единичного электролиза и общая его продолжительность

С увеличением длительности единичного электролиза выход по току, как правило, падает, что объясняется ослаблением связи вновь образующихся и растущих кристаллов с катодом. Установлено, что увеличение количества электричества, пропущенного за единичный электролиз, до более $4 \text{ a} \cdot \text{ч}$ на 1 см^2 поверхности катода вызывает снижение выхода по току. С увеличением длительности единичного электролиза крупность кристаллов

¹ Степень заполнения контейнеров—отношение массы анодного материала к массе первоначальной загрузки.

растет, что, видимо, объясняется как временем кристаллизации (роста отдельного кристалла), так и снижением катодной плотности тока по мере развития поверхности катода (рис. 17).

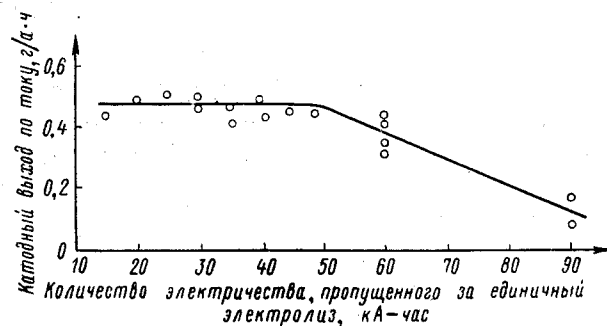
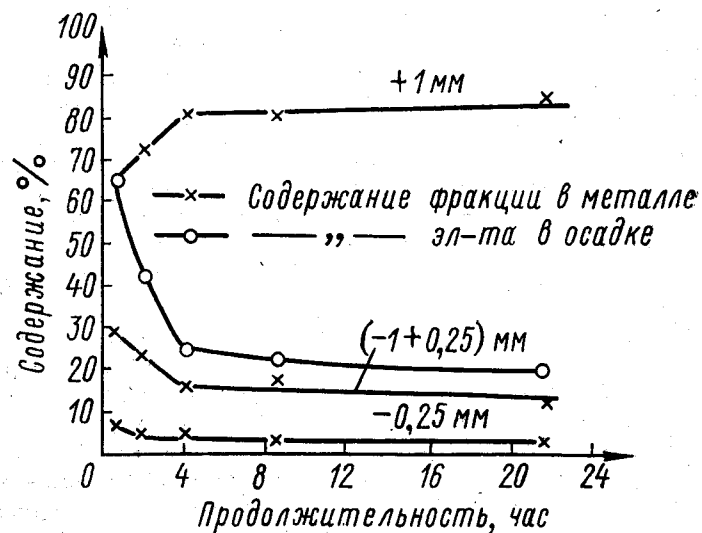


Рис. 17. Влияние продолжительности процесса на крупность кристаллов (а) и выход по току (б)

Общая продолжительность электролиза не должна влиять на технологические показатели рафинирования, если будет устранено накопление примесей в анодном материале и электролите, предотвращено разрушение конструктивных элементов электролизера и загрязнение атмосферы электролизера кислородом и азотом.

В опытах на периодически действующих электролизерах не удавалось устранить накопление примесей в анодном материале и электролите, поэтому выход по току по ходу опыта обычно

снижался. После пропускания определенного количества электричества на 1 кг анодного материала наблюдалось повышение содержания примесей в катодном металле.

Электролит магниевого производства

В связи с относительно высокой стоимостью чистых хлоридов натрия и калия, а также наличием на титано-магниевых заводах большого количества дешевого электролита магниевого производства последний был применен для электролитического рафинирования отходов титановой губки.

Лабораторными исследованиями [15] было установлено, что присутствие в электролите до 20% $MgCl_2$ и 20% $CaCl_2$ не оказывает заметного влияния на процесс рафинирования и качество металла. Исследования, выполненные в Институте титана, и последующие опытно-промышленные испытания показали перспективность использования электролита магниевого производства при рафинировании отходов титана для получения крупнокристаллического титана и порошков.

Технология рафинирования в электролите на основе электролита магниевого производства (параметры и показатели) не отличаются от принятой технологии электролиза в электролитах $NaCl-KCl$.

В табл. 2 приведены сравнительные результаты рафинирования отходов титановой губки в различных электролитах. Опыты продолжительностью 35—50 суток проведены в опытно-промышленных масштабах на силе тока 9—10 ка.

Таблица 2

Результаты сравнительных электролизов с различными электролитами

Сила тока, ка	Электролит $NaCl-KCl$				Электролит магниевого производства			
	выход фракций, %		НВ, кг/м ²	η_K , г/а·ч	выход фракций, %		НВ, кг/м ²	η_K , г/а·ч
	-0,25 мм	+0,25 мм			-0,25 мм	+0,25 мм		
9	13,9	86,1	112	0,33	15,0	85,0	139	0,40
9	15,3	84,7	114	0,36	12,5	87,5	125	0,37
10	29,0	71,0	138	0,39	14,9	85,1	105	0,34
10	20,6	79,4	141	0,35	15,4	84,9	134	0,29

Несмотря на то, что в опытах использовали кусковой и несколько увлажненный электролит магниевого производства, выход по току и качество крупных фракций катодного металла незначительно отличаются от таких же показателей, полученных в процессе рафинирования на обычном электролите.

При использовании электролита, приготовленного в условиях, исключающих его увлажнение, показатели процесса улучшаются.

Расчеты показали, что экономический эффект от применения электролита магниевого производства определяется в сумме около 100 руб. на 1 т рафинированного титана.

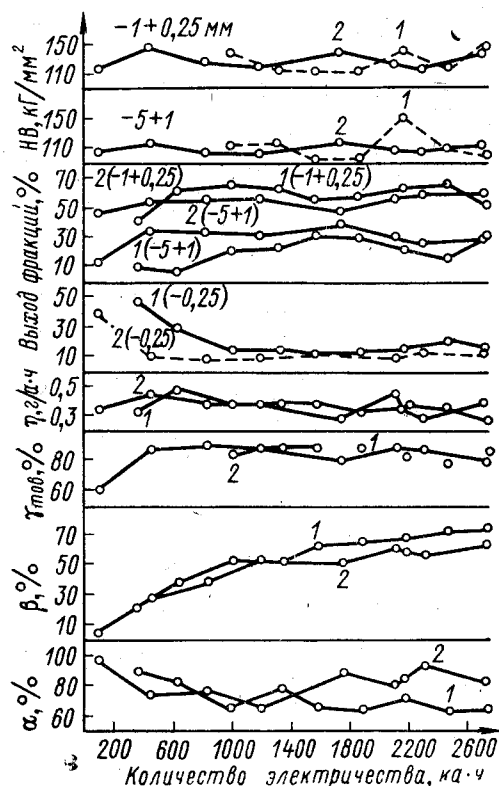


Рис. 18. Изменение технологических показателей в опытах на электролитах NaCl—KCl—MgCl₂ (1) и NaCl—KCl (2):
α—степень заполнения анодных контейнеров; β—выработка анодного материала; γ_{тов}—выход товарного металла; η_к—катодный выход по току

Было замечено, что при рафинировании титана в этом электролите происходит заметное измельчение металла и увеличение выхода фракции —0,25 мм, что представляет особый интерес для производства титановых порошков.

В связи с изложенным были выполнены лабораторные исследования и опытно-промышленные испытания электролита

магниевого производства при получении титановых порошков.

Показатели работы опытно-промышленного электролизера на электролитах NaCl—KCl и магниевого производства представлены на рис. 18; характеристика порошков различных фракций приведена в табл. 3.

Таблица 3
Содержание примесей и твердость металла, полученного в электролитах различного состава (700°C, C_{Ti}=0,8—1,2%)

Электролит	Фракция, мм	Средневзвешенное содержание примесей, %							Средневзвешенная твердость НВ, кг/мм ²
		Fe	Cl	C	N	H	Si	O	
NaCl—KCl	—5+0,5	0,043	0,055	0,013	0,015	0,003	0,005	0,045	107,3
	—0,5+0,18	0,038	0,056	0,014	0,014	0,003	0,005	0,042	110,5
Магние- одп олов заводств	—0,18	0,080	0,071	0,014	0,019	0,036	0,021	—	—
	—5+0,5	0,049	0,049	0,015	0,016	0,003	0,004	0,037	114,5
	—0,5+0,18	0,027	0,07	0,013	0,012	0,003	0,003	0,061	100,5
	—0,18	0,039	0,062	0,015	0,015	0,050	0,022	—	—

На электролите магниевого производства электролизер работает устойчиво в течение длительного периода времени.

В опытах на магневом электролите, как и на других расплавах, наблюдалось резкое увеличение твердости металла и снижение выхода по току при концентрации титана в электролите ниже 0,8%.

Показатели, полученные при нормальных технологических условиях на электролите, содержащем MgCl₂, практически не отличаются от полученных на электролите NaCl—KCl.

При использовании электролита магниевого производства особое внимание необходимо обратить на его подготовку перед заливкой в электролизер: устранение контактов с воздухом, отставивание от шлама, удаление металлического магния и т. д.

Легкоплавкий электролит

Для получения электролитических порошков необходимо подобрать состав электролита, температуру процесса и концентрацию низших хлоридов титана, которые способствовали бы увеличению выхода мелких фракций, не ухудшая при этом качества получающихся порошков.

В качестве электролита был выбран расплав системы KCl—NaCl—MgCl₂ с высоким (> 30%) содержанием хлористого магния. Лабораторные исследования, выполненные в Институте титана, и дальнейшие опытно-промышленные испытания пока-

зали перспективность использования электролита $KCl-NaCl-MgCl_2$ для получения титановых порошков.

В табл. 4 приведены результаты опытно-промышленных исследований с легкоплавким электролитом и электролитом $NaCl-KCl$ при температурах $t_{пл} + 50^\circ C$ и прочих равных условиях.

Таблица 4
Основные показатели процесса получения титановых порошков

Электролит	Выход по току, г/а · ч	Выход фракции, %				Содержание Fe, %		Содержание Cl, %	
		+0,5 мм	-0,5+0,18 мм	-0,18+0,04 мм	-0,04 мм	-0,5+0,18 мм	-0,18 мм	-0,5+0,18 мм	-0,18 мм
Легкоплавкий (40% $MgCl_2$); температура $500^\circ C$	0,42	21,1	26,1	31,2	21,6	0,074	0,105	0,027	0,040
$NaCl-KCl-TiCl_3$; температура $700^\circ C$	0,61	41,5	32,7	21,4	4,4	0,038	0,080	0,056	0,071

Из данной таблицы следует, что содержание основных примесей в металле различной крупности в обоих опытах не превышает их содержания в товарной титановой губке высших сортов. Однако в металле, полученном на легкоплавком электролите, содержание хлора примерно в 2 раза меньше, а содержание железа примерно в 2 раза больше, чем в металле, полученном на электролите $NaCl-KCl-TiCl_3$. Снижение содержания хлора в порошках, видимо, объясняется упорядочением структуры кристаллов; повышенное количество железа обусловлено низкой концентрацией растворимого титана в электролите и неоптимальной ее величиной по отношению к анодной плотности тока.

По сравнению с электролитом $KCl-NaCl$ на легкоплавком электролите получен более низкий выход по току и более высокий выход металла мелких фракций ($-0,18$ мм)—до 70% (без дополнительного измельчения осадка).

Одной из главных причин «снижения» выхода по току на легкоплавком электролите является неточный учет металла вследствие большого выхода порошков мелких фракций ($-0,08$ мм), значительная часть которых (от 10 до 30%) теряется с растворами от выщелачивания за счет отмучивания и уноса мелких фракций. Кроме того, мелкодисперсным катодным осадком удерживается повышенное количество электролита (70—80%), и при извлечении из электролита этот осадок частично «сползает» с катода в электролизер.

Указанные недостатки в какой-то степени восполняются гораздо большим выходом металла мелкокристаллических фракций, улучшением качества и технологических свойств порошка. Порошок, полученный в легкоплавком электролите, состоит из сростков мелких кристалликов, которые могут быть механическим способом легко отделены один от другого. Проведенная в лабораторных условиях дезинтеграция (разделение кристаллических сростков на отдельные мелкие кристаллики) металла фракции $-5 + 0,5$ мм показала возможность практически 100%-го перевода металла этой фракции в порошок.

Значительно меньший размер кристаллов (в 2—4 раза) и повышенная удельная поверхность (в 1,5—2 раза) обеспечивают высокую активность порошков и позволяют успешно применить их в качестве материала для изготовления геттеров.

Значительное снижение стоимости электролита достигается при использовании дешевых электролита магниевого производства и обратного хлористого магния цеха магнийтермического восстановления четыреххлористого титана.

Для внедрения легкоплавкого электролита в промышленность необходимо решить вопросы создания безопасных условий при переработке катодных осадков титановых порошков повышенной активности.

3. ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ ОТХОДОВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Отходы титановых сплавов составляют основную массу отходов титана (более 80%), в связи с чем разработка технологии рафинирования сплавов представляет особый интерес.

Основные легирующие компоненты промышленных сплавов на основе титана—алюминий, марганец, ванадий, хром, цирконий, олово, молибден и медь.

В расплавленных хлоридах калия и натрия при $850^\circ C$ стационарные потенциалы металлов по отношению к серебряному электроду сравнения располагаются в ряд [4]*:

Металл	Mn	Zr	Ti	Al	V	Cr	Fe	Mo
E, в	-1,41	-1,36	-1,35	-1,24	-1,08	-0,97	-0,88	-0,65

Как следует из этих данных, при электролитическом рафинировании титановых сплавов марганец и цирконий, имеющие более отрицательный потенциал, чем титан, будут переходить в расплав в первую очередь или одновременно с титаном. Алюминий, хром и ванадий—с несколько более положительным потенциалом, чем у титана, при определенных условиях (низкие анодные плотности тока) могут лишь частично переходить в

* См. также сноску на стр. 29.

расплав, в основном накапливаясь в анодном материале. При этом молибден, олово, медь и железо могут быть полностью сохранены в анодном материале.

Таким образом, при электролитическом рафинировании титановых сплавов в расплавленных средах можно добиться либо полной, либо частичной очистки катодного металла от таких компонентов, как алюминий, хром и ванадий, и практически невозможно устранить переход марганца и циркония в рафинированный металл.

Результаты исследований подтверждаются выводами, сделанными на основании сравнения электродных потенциалов. Так, по данным работы [16], полная очистка катодного металла от алюминия и хрома достигается лишь при анодной плотности тока $D_a \leq 0,1 \text{ а/см}^2$; при более высоких плотностях тока катодный металл обогащается алюминием до содержания в несколько процентов. В работе [17] показано, что даже при $D_a \leq 0,1 \text{ а/см}^2$ рафинированием сплавов Ti—Al и Ti—Cr чистый катодный титан можно получить лишь при невысоком использовании анодного материала.

В настоящее время опубликовано более двух десятков работ по рафинированию титановых сплавов [4, с. 215 и 227; 8; 16; 17, с. 185 и 124; 25]. Результаты полузаводских исследований ВАМИ были положены в основу опытно-промышленной аппаратурно-технологической схемы.

Этими исследованиями было установлено, что при рафинировании промышленных сплавов в виде стружки в электролите KCl—NaCl, содержащем 2—5% растворимого титана, при температуре процесса 750—850°C, $D_a = 0,25—0,30 \text{ а/см}^2$, $D_k = 0,2—0,6 \text{ а/см}^2$ достигается практически полная очистка катодного металла от вредных загрязняющих примесей (Fe, Se, C, O, N и др.). От таких легирующих компонентов, как алюминий, хром, ванадий, цирконий, происходит лишь частичная очистка до использования анодного материала на 50—60%, при этом содержание каждого указанного элемента постепенно повышается от сотых долей до 1%. В дальнейшем содержание Al, Cr, V и Zr в катодном металле возрастает до нескольких процентов, однако получаемый катодный металл может быть достаточно чистым (мало вредных примесей).

При рафинировании отходов титановых сплавов, содержащих марганец, катодный металл очищается от загрязняющих примесей; марганец полностью переходит в рафинированный металл. Такой металл может быть использован в промышленности, так как содержание в нем легирующих компонентов не превышает допустимое для промышленных титановых сплавов и лигатур.

При рафинировании кусковых отходов титана ($> 10 \text{ мм}$) требуется снижение анодной плотности тока до $0,1—0,15 \text{ а/см}^2$ вследствие уменьшения активной поверхности анодного мате-

риала. Для организации рафинирования всех отходов титановых сплавов по единой технологии требуется разукрупнение кусковых отходов (например, методом гидрирования и т. п.).

На основании результатов полузаводских исследований разработана классификация отходов титановых сплавов по группам с целью организации их наиболее рациональной переработки электролитическим способом (см. гл. II).

При электролитическом рафинировании отходов титановых сплавов катодный металл получается в виде кристаллов различной крупности. Гранулометрический состав регулируется технологическими условиями, прежде всего температурой процесса, плотностью тока на электродах и концентрацией низших хлоридов титана в электролите.

Опытно-промышленные исследования подтвердили результаты, полученные в полузаводском масштабе [4, с. 215; 20—23]. Ниже приведены результаты рафинирования двух сплавов в заводских условиях.

Рафинирование отходов сплава Ti—Al—V

Сплав, легированный алюминием и ванадием, является одним из наиболее распространенных титановых сплавов. Опыты проводили на отходах сплава в виде стружки. Предварительно были освоены переделы подготовки стружки к рафинированию: дробление, рассев, магнитная сепарация, мойка и сушка. Опыты по рафинированию отходов стружки сплава без предварительной подготовки не дали положительных результатов. Операции подготовки стружки к рафинированию обеспечивают удаление механических загрязнений стружки, масел, содержание которых в стружке достигает 0,7%, примесей железной стружки (магнитной сепарацией удаляли от 0,8 до 4% железа).

Было проведено 11 опытов по рафинированию отходов сплава в виде стружки и в виде смеси стружки с титановой губкой. Основные показатели трех характерных опытов приведены в табл. 5. Опыты проводили в электролите NaCl—KCl при условиях аналогичных применявшимся при рафинировании титановой губки, лишь анодная плотность тока была снижена до $0,20—0,30 \text{ а/см}^2$.

Таблица 5
Основные показатели опытов по рафинированию отходов сплава

Показатели	Опыты		
	1	2	3
Средняя сила тока на ячейке, ка	3,5	4,0	5,1
Переработано отходов, кг:			
стружки сплава	740	1165	730
отходов губки	1100	500	730

Продолжение табл. 5

Показатели	Опыты		
	1	2	3
Получено металла, кг	1050	1038	881
Выход по току, г/а·ч	0,42	0,38	0,30
Выход фракции —0,25 мм, %	12,1	16,0	4,8
Использование анодного материала, %	63,6	64,2	66
Выход металла твердостью <180 кг/мм ² , %	70,0	31,7	74,7
Продолжительность работы ячейки, сутки	45	45	30

При рафинировании насыпной стружки сплава Ti—Al—V после 12—15 суток работы уменьшается крупность катодного осадка и усиливается его насыщение газовыми примесями при гидрометаллургической обработке.

Поэтому при высоких выработках анодного материала и ухудшении качества рекомендовано загружать в электролизер смесь стружки исследуемого сплава и ВТ1 в соотношении 1:1. При отсутствии стружки сплава ВТ1 вместо него загружали отходы титановой губки. При этом показатели процесса рафинирования повышались.

На рис. 19 видно, что фракционный состав катодного металла не изменяется до степени выработки анодного материала 55—60%, при этом содержание легирующих элементов (алюминия и ванадия) также не изменяется. Лабораторные опыты показали [23], что при дальнейшем ведении процесса в анодном материале накапливаются алюминий и ванадий до образования титано-алюминиевых и, вероятно, титан-алюминий-ванадиевых интерметаллических соединений, что приводит к увеличению поляризации анода и большему растворению легирующих элементов. Совместное осаждение на катоде титана, алюминия и ванадия нарушает нормальный рост кристаллов титана и измельчает катодный металл. На рис. 19 видно, что в более крупных фракциях содержится меньше алюминия и ниже твердость металла.

На основании проведенных опытов были определены основные технологические параметры процесса рафинирования отходов сплава: сила тока на ячейке 4—6 ка; $D_a = 0,25—0,30$ а/см². Остальные технологические параметры такие же, как и при рафинировании отходов титановой губки [5].

Указанные выше параметры процесса обеспечивают получение устойчивого среднего выхода по току $\sim 0,4$ г/а·ч при рафинировании смеси стружки с отходами титановой губки вплоть до выработки анодного материала на 60—70%.

Поскольку катодный металл после рафинирования отходов сплава Ti—Al—V содержит легирующие компоненты (алюминий и ванадий), оценка его качества по твердости, согласно

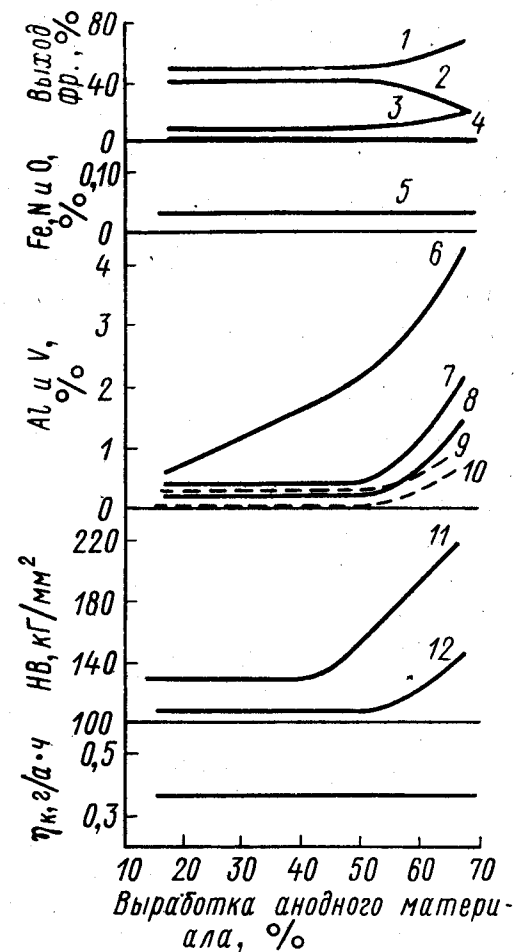


Рис. 19. Влияние степени выработки анодного материала на качество металла и выход по току при рафинировании сплава Ti—Al—V в виде стружки в электролите NaCl—KCl:

1, 7, 10, 11—фракция —1+0,25 мм; 2, 8, 10, 12—фракция —5+1 мм; 3, 6, 9—фракция —0,25 мм; 4—фракция +5 мм; 5—Fe, O, N (фракция —5+1 и —1+0,25 мм); ———— алюминий; ———— ванадий

МРТУ, установленным для магниетермической титановой губки, непригодна. Поэтому применяется временная методика оценки качества катодного металла после рафинирования отходов Ti—Al—V сплава (сокращенно ТЭРВ), по которой весь катодный металл делится на две группы:

- низколегированную с твердостью до 155 НВ;
- высоколегированную, которая бракуется по содержанию вредных примесей (железа, азота и кислорода).

Характеристика качества металла низко- и высоколегированных групп приведена в табл. 6 и 7.

Таблица 6
Твердость и среднее содержание примесей в низколегированном сплаве Ti—Al—V

Марка титана	НВ, кг/мм ² (не бо- лее)	Фактическое среднее содержание примесей, %						
		Ее	Сl	N	O	H	Al	V
ТЭРВ-110	110	0,032	0,07	0,026	0,037	0,009	0,16	0,08
ТЭРВ-130	130	0,028	0,07	0,025	0,045	0,003	0,02	0,17
ТЭРВ-155	155	0,035	0,06	0,029	0,054	0,008	0,44	0,15

Таблица 7
Содержание примесей в высоколегированном-рафинированном сплаве Ti—Al—V

Сорт сплава марки ТРС	Содержание примесей по методике, % (не более)			Получе- но ме- талла, кг	Фактическое содержание примесей, %				
	O	N	Fe		O	N	Fe	Al	V
I	0,03	0,03	0,12	31	0,08	0,02	0,02	—	—
II	0,10	0,03	0,15	—	—	—	—	—	—
III	0,12	0,04	0,15	610	0,10	0,04	0,05	1,03	0,20

Рафинирование отходов сплава Ti—Al—Mn (1—2% Mn)

При работе использовали стружку крупностью —25 + 14 мм и смесь стружки сплава с отходами титановой губки. Исследования проводили в электролитах NaCl—KCl и магниевого производства (результаты, полученные в обоих электролитах, примерно одинаковы).

Основные технологические параметры и показатели опытов приведены в табл. 8.

Выход товарного металла определяли по приведенной твердости

Таблица 8
Результаты рафинирования сплава Ti—Al—Mn

Показатели рафинирования	Результаты, достигнутые		
	на ЛОЗ ВАМИ	в опытно-промышленном масштабе	
		лучшие	средние
Анодная плотность тока, а/см ²	0,2—0,4	0,2—0,4	0,2—0,4
Катодная плотность тока, а/см ²	0,2—0,6	0,2—0,6	0,2—0,6
Сила тока на ячейке, ка	2,5	6	6
Температура, °С	800—850	800—850	800—850
Концентрация Ti в электролите, %	2—6	3—6	3—6
Выход по току, г/а·ч	0,5	0,45	0,32
Использование анодного материала, %	78	75	68
Продолжительность опыта, сутки	21	36	34
Выход товарного металла, %	89	83	60
Выход фракции —0,18, %	10,0	14,6	20,8

В табл. 9 приведены данные о качестве рафинированного металла в одном из опытов, из которых следует, что марганец концентрируется в крупных фракциях металла, алюминий— в мелких.

Таблица 9
Средневзвешенное содержание примесей в металле, полученном рафинированием сплава Ti—Al—Mn

Фракция, мм	Выход фрак- ции, %	Содержание примесей, %									НВ, кг/мм ²
		Fe	Cl	C	N	H	Si	O	Al	Mn	
—5+0,5	64,7	0,020	0,026	0,015	0,041	0,005	0,003	0,048	0,59	1,29	147
—0,5+0,18	17,2	0,035	0,026	0,013	0,045	0,005	0,005	0,077	1,14	1,72	78
—0,18	16,0	0,037	0,051	0,017	0,067	0,065	0,017	—	2,04	1,31	194
											94
											—

* В числителе—замеренная, в знаменателе—приведенная.

Характерным для процесса рафинирования сплавов Ti—Mn является отсутствие резкого повышения содержания марганца в рафинированном металле после использования анодного материала на 50%, что объясняется равномерной выработкой марганца из анода.

Основные технологические параметры, влияющие на процесс рафинирования,—анодная плотность тока и температура. При увеличении анодной плотности тока выше $0,3 \text{ а/см}^2$ резко снижается выход по току (рис. 20, а); выход фракций в интервале

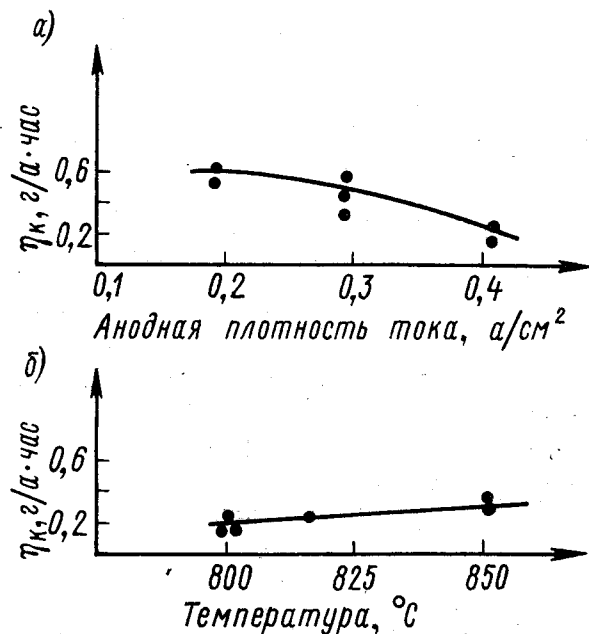


Рис. 20. Влияние анодной плотности тока (а) и температуры (б) на выход по току при рафинировании Ti—Al—Mn сплава в электролите магниевого производства [1] и NaCl—KCl (по данным Н. И. Ануфриевой)

$D_a = 0,2—0,4 \text{ а/см}^2$ практически не изменяется; повышение температуры от 800 до 850°C способствует увеличению выхода по току (рис. 20, б). Изменение концентрации титана в электролите в интервале 3—6% практически не влияет на выход по току и качество катодного металла.

4. КОНТРОЛЬ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА

При электролитическом получении титана большое значение для нормального технологического режима процесса имеет поддержание концентрации титана (Ti_p) в электролите в строго определенных пределах.

Как показали опытно-промышленные исследования, концентрация Ti_p в процессе электролиза изменяется. Это объясняется

главным образом тем, что при извлечении катодных осадков вместе с катодным металлом извлекается и электролит (50% и более от массы катодных осадков). Доливка электролита до нормального уровня производится чистыми солями, в результате концентрация Ti_p в электролите постепенно снижается. Чтобы не нарушить нормальный ход технологического процесса, необходимо периодически добавлять в электролит низшие хлориды титана. Для определения концентрации Ti_p необходимо отобрать представительную пробу электролита и с достаточной точностью ее проанализировать.

В заводских условиях пробы электролита обычно отбирают через открытый патрубок путем намораживания тонкой корочки электролита на стальном ломике или стальным черпаком, жестко прикрепленным к стальному прутку. Пробы электролита отбирают также из катодного осадка при его выгрузке из электролизера.

Все эти приемы обладают существенными недостатками. При извлечении пробы электролита и особенно при его выливке вследствие окисления состав электролита существенно изменяется. Проба электролита из катодного осадка не является представительной, так как состав расплава из прикатодной зоны вследствие концентрационных изменений отличается от состава основной массы электролита. Кроме того, проба электролита берется от партии катодного осадка, полученного в течение 2—3 суток и включающего в себя 10 и более единичных электролизов.

Было установлено, что отбор представительной пробы может быть осуществлен с помощью пробоотборника упрощенной конструкции, корпус которого в нижней части закрывается конусной пробкой, а в верхней—крышкой, закрываемой вручную штоком. Отбор пробы электролита производится на расстоянии ~300 мм от поверхности расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суходский В. А., Гопиенко В. Г. Труды ВАМИ, 1960, Изд. ВАМИ, № 46, с. 146.
2. Ануфриева Н. И., Гопиенко В. Г. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Изд-во «Химия», 1968, с. 348—359.
3. Баймаков Ю. В., Ветюков М. М. Электролиз расплавленных солей, изд-во «Металлургия», 1968.
4. Сб. «Производство магния и титана» (Труды ВАМИ), № 72. Изд. «Металлургия», 1970.
5. Ануфриева Н. И. и др. Труды ВАМИ, 1963, изд. ВАМИ, № 50, с. 167—176.
6. Гопиенко В. Г. и др. Сб. «Металлургия и химия титана». Изд-во «Металлургия», 1968, т. II, с. 212.
7. Устинов В. С. и др. Цветные металлы, 1969, № 12, с. 40—42.
8. Олесов Ю. Г. и др. Цветные металлы, 1970, № 5, с. 79—81.
9. Гопиенко В. Г. и др. ЖПХ, 1966, № 3, 577—84.
10. Haver P., Backer. D.-U. S. Bur. Min. Rept. Invest., № 5805, 1961.

11. Гоппенко В. Г., Павлова Л. А. Труды ВАМИ, 1968, № 63, изд. ВАМИ, с. 108—114.
12. Ehrlich P.-Z. *anorg. allg. Chem.*, 1961, Bd. 312, № 1—2, S. 173.
13. Ануфриева Н. И. Труды ВАМИ, 1963. Изд. ВАМИ, № 51, с. 168—173.
14. Ануфриева Н. И. ЖПХ, 1967, № 6, с. 1288—1293.
15. Ануфриева Н. И. Труды ВАМИ. Изд. ВАМИ, 1964, № 53, с. 188—197.
16. Сучков А. Б. и др. Сб. «Титан и его сплавы». Изд. АН СССР, 1961, вып. 6, с. 180—184.
17. Сб. «Титан и его сплавы». Изд. АН СССР, вып. 6, 1961.
18. Гоппенко В. Г., Скворцов Ю. Н. Исследования в области хлорной металлургии титана. Изд-во «Металлургия», 1969, с. 259—269.
19. Гоппенко В. Г. и др. Труды ВАМИ, 1965, № 54—55, с. 369—75.
20. Ануфриева Н. И., Балашова З. Н. Цветные металлы, 1966, № 9, с. 75.
21. Ануфриева Н. И., Балашова З. Н. Металлы, Изв. АН СССР, 1967, № 2, с. 64.
22. Ануфриева Н. И., Балашова З. Н. Металлы, Изв. АН СССР, 1969, № 2, с. 69—74.
23. Олесов Ю. Г. и др. Цветные металлы, 1966, № 5, с. 69.

Глава IV

КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ ОТХОДОВ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ И ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ

1. ОБЗОР КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Технология рафинирования отходов титана и его сплавов характеризуется в основном получением осадков в виде кристаллов, довольно прочно сцепленных со стальными катодами, применением расплавленных электролитов из хлористых солей щелочных и щелочноземельных металлов и низших хлоридов титана и температурой процессов 850—500°C, а конструкции электролизеров для рафинирования — насыпными анодами, герметичностью и инертной атмосферой над электролитом. Подробный обзор предложенных конструкций электролизеров приведен в работе [1]. Ниже рассматриваются испытанные электролизеры непрерывного действия, перспективные для промышленного производства.

Дисковый электролизер

Дисковый электролизер [2] был испытан в крупнолабораторном масштабе (200 а) в ВАМИ. Электролизер (рис. 21) имеет вертикальное расположение электродов. Непрерывность работы достигается применением в качестве катода диска, вращающегося в вертикальной плоскости параллельно плоскостям анодов. Вращение диска может быть непрерывным или периодическим. Вал, на который насажен диск, служит токоподводом; нижняя

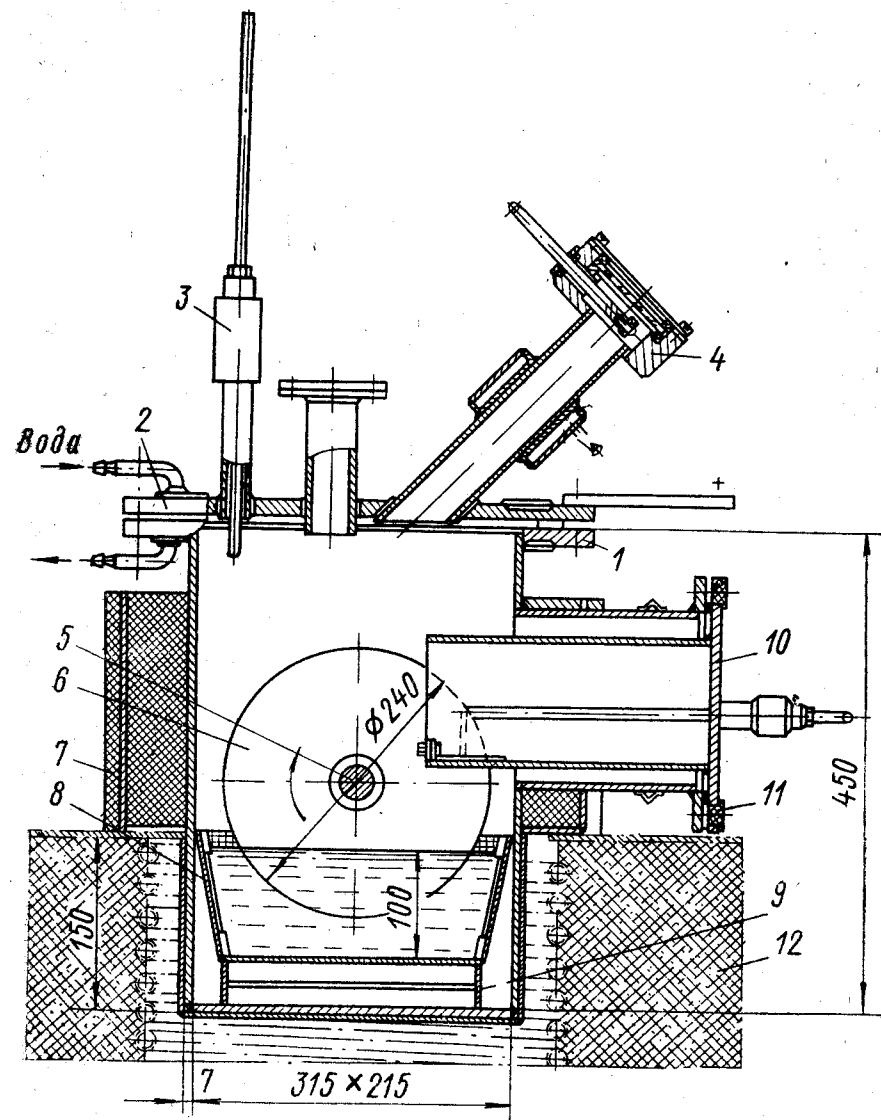


Рис. 21. Схема крупнолабораторного дискового электролизера:
1—корпус электролизера; 2—крышка электролизера; 3—сальник для ввода термомпары; 4—смотровое окно; 5—вал для вращения катода; 6—катод в виде плоского диска; 7—плоско-параллельные сетчатые анодные контейнеры; 8—ванна; 9—подставка под ванну; 10—устройство для срезания осадка с катода, изолированное от корпуса электролизера; 11—изоляционная втулка; 12—электрод

часть диска (до вала) погружена в расплавленный электролит между двумя плоскими анодами—обычно сетчатыми контейнерами, заполненными титановыми отходами. Осадок срезается при повороте диска специальным ножевым устройством в виде поворотного лотка с режущими кромками, прилегающими к поверхностям диска. При повороте лотка катодный осадок сбрасывается в приемник. Постоянный ток к аноду подводится через корпус стального электролизера.

Испытания показали работоспособность электролизера, возможность счистки осадка без прерывания тока и работы на минимальном межэлектродном расстоянии. Одновременно были выявлены основные недостатки дискового электролизера—ограниченность глубины ванн и необходимость создания больших усилий на валу катода при срезе осадка.

Барабанный электролизер

Барабанный электролизер (рис. 22) с горизонтальным расположением электродов на 4 ка разработан и испытан в ВАМИ [2].

Рафинируемый материал засыпается слоем определенной толщины на вогнутое цилиндрическое дно электролизера, служащее анодным токоподводом. Над анодом располагается стальной барабан, жестко посаженный на вал. Нижняя часть барабана погружается в электролит и служит катодом. В отличие от других конструкций в таком электролизере анодный материал расположен горизонтально или под углом естественного откоса, благодаря чему отсутствует необходимость в применении специальных анодных контейнеров. Разравнивание по дну осуществляется траверсой, вращающейся на валу барабана. Рыхление анодного материала и удаление анодных остатков и шлама производится второй траверсой также независимо от барабана вращающейся на его оси.

Недостатком конструкции барабанного электролизера является накопление шлама на поверхности анодного материала, приводящее к необходимости работать с пониженной на 30—50% анодной плотностью тока по сравнению с вертикальным расположением анодов.

Так же, как и дисковый, барабанный электролизер имеет малую глубину ванны, поэтому величины постоянного тока, отнесенные к 1 м^2 площади горизонтального сечения ванн, составляют для них соответственно 3100 и 3750 а, в то время как у электролизеров с вертикальным расположением анодов 15000 а при глубине погружения 1,5 м [2].

Многаячейковый электролизер с вертикально расположенными извлекаемыми катодами

В многоячейковом электролизере непрерывность пропускания через него неизменного по величине электрического тока осно-

вывается на возможности кратковременного увеличения плотности тока на электродах во время счистки осадка с одного извлеченного из электролита катода и прохождения серийного тока через остальные параллельно включенные ячейки. Во вре-

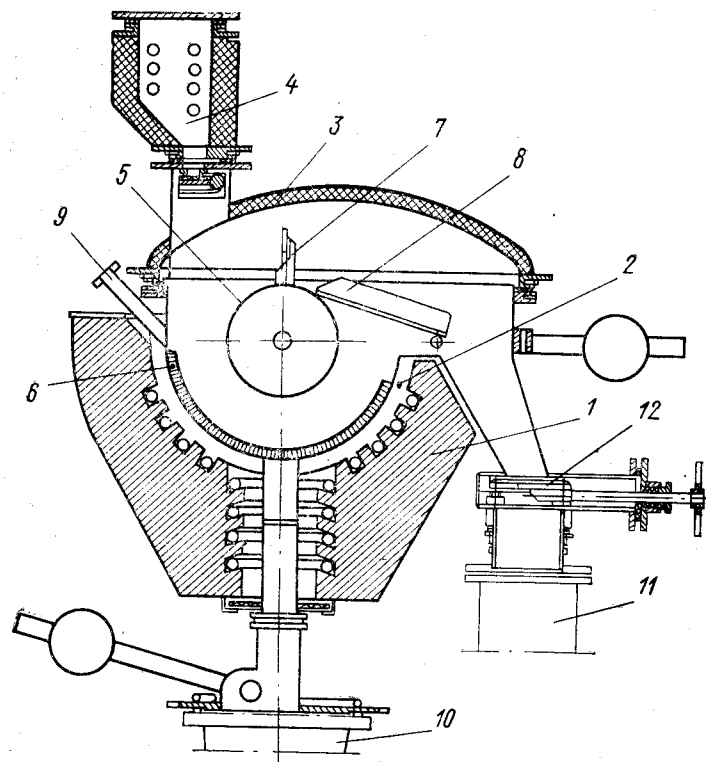


Рис. 22. Схема крупнolaborаторного барабанного электролизера: 1—печь; 2—корпус электролизера; 3—теплоизолированная крышка электролизера; 4—бункер с анодным материалом; 5—катод в виде барабана; 6—анод; 7—разравниватель анодного материала; 8—позоротный нож-лоток для срезания катодного осадка; 9—патрубок для заливки электролита; 10—тигель для слива электролита; 11—приемник катодного осадка; 12—герметично закрываемый шибер

мя среза осадка с одного катода плотность тока в остальных ячейках возрастает: при 3 ячейках на 50, при 4—на 33 и при 6—на 20%. Опыт эксплуатации двухтигельных электролизеров на ДТМЗ показывает, что кратковременное (20—30 мин) увеличение плотности тока на 30—40% допустимо без заметного снижения качества и выхода годного металла.

Многokатодный электролизер со стационарными катодами разрабатывался в ВАМИ и ЦНИИчермете. Электролизер ЦНИИчермета (рис. 23) испытывали при электролитическом ра-

финирувании тугоплавких металлов (железо, хром, титан). Отличительной особенностью конструкции [3] является применение неподвижных катодов и анодных контейнеров. Срез осадка

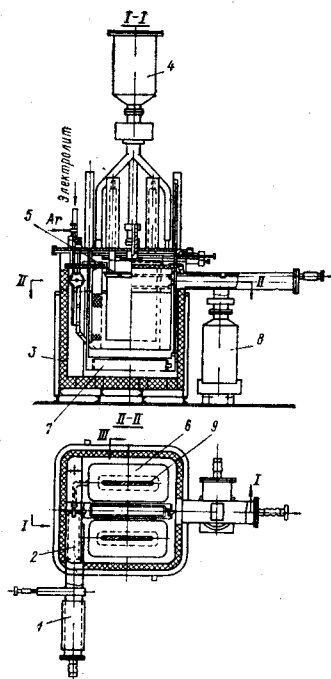


Рис. 23. Схема электролизера со срезом осадков внутри ванны:

1—сборник анодного шлама; 2—шламовый фильтр; 3—ванна с футеровкой; 4—бункер; 5—нож для очистки катодных осадков; 6—анодные корзины; 7—ковш для катодного осадка; 8—приемник для осадка; 9—катод

а при пуске разогрев производится с помощью дополнительных электродов переменного тока. Срез осадка и другие операции выполняются устройствами, аналогичными применяемым в двухретортном электролизере.

2. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К КОНСТРУКЦИЯМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ, И СПОСОБЫ ИХ ВЫПОЛНЕНИЯ.

Конструкция электролизера должна обеспечивать безотказное проведение технологического процесса с поддержанием за-

данных условий и позволять надежно, четко и без больших затрат труда осуществлять различные операции его обслуживания. По выполняемым функциям конструкцию можно подразделить на собственно электролизер (ванну), где идет электролиз, устройства для осуществления операций загрузки сырья и электролита, извлечения осадка из электролита, среза его с катода и удаления из электролизера, и на устройства и приборы для контроля и поддержания заданных условий процесса, т. е. поддержание состава, температуры и уровня электролита, герметичности, давления аргона и др.

Первое основное требование к конструкции промышленного электролизера—длительная непрерывная работа в серии.

Промышленное получение металлов электролизом немислимо без последовательного включения множества электролизеров в серию. Благодаря этому можно применять преобразователи тока с повышенным до 100—1000 в напряжением на группах электролизеров, работающих каждый при малых напряжениях (3,5—8 в). Это позволяет экономить большие средства на числе преобразователей и ошиновке.

При производстве алюминия, магния, натрия электролизом металлы выделяются в жидком виде и скапливаются либо на подине (Al), либо в верхней части электролита (Mg, Na). Извлечение их осуществляется относительно просто и не вызывает изменения катодов. Тугоплавкие металлы в расплавленных электролитах осаждаются на катоде в основном в форме разветвленных кристаллов и их сростков. Сила их сцепления с катодом довольно велика. Так, например, для срезания кристаллического титана со стального катода необходимо приложить усилие около 150 кг на 1 см длины режущей кромки ножа.

Длительная непрерывная работа электролизеров в серии достигается применением среза осадка в электролите и катодов в виде вращающихся дисков или барабанов, параллельным включением в электролизере нескольких (трех и более) ячеек или катодов и очисткой осадка с последовательно извлекаемых из электролита катодов в стационарно установленной либо в подвижной камере.

Второе важное требование к электролизеру—предотвращение соприкосновения катодного осадка, электролита, анодного материала в горячем (выше 200°C) состоянии с воздухом. Указанные материалы, взаимодействуя с воздухом, окисляются и гидролизуются (электролит), вследствие чего резко снижаются качество металла и показатели процесса. Это требование удовлетворяется созданием герметичной конструкции ванны и надстроенной над ней катодной камеры (кассеты), а также осуществлением всех операций механизмами и устройствами, чтобы не нарушать герметичность электролизера. Так как электролизеры обычно работают с небольшим избыточным давлением

При производстве алюминия, магния, натрия электролизом металлы выделяются в жидком виде и скапливаются либо на подине (Al), либо в верхней части электролита (Mg, Na). Извлечение их осуществляется относительно просто и не вызывает изменения катодов. Тугоплавкие металлы в расплавленных электролитах осаждаются на катоде в основном в форме разветвленных кристаллов и их сростков. Сила их сцепления с катодом довольно велика. Так, например, для срезания кристаллического титана со стального катода необходимо приложить усилие около 150 кг на 1 см длины режущей кромки ножа.

Длительная непрерывная работа электролизеров в серии достигается применением среза осадка в электролите и катодов в виде вращающихся дисков или барабанов, параллельным включением в электролизере нескольких (трех и более) ячеек или катодов и очисткой осадка с последовательно извлекаемых из электролита катодов в стационарно установленной либо в подвижной камере.

Второе важное требование к электролизеру—предотвращение соприкосновения катодного осадка, электролита, анодного материала в горячем (выше 200°C) состоянии с воздухом. Указанные материалы, взаимодействуя с воздухом, окисляются и гидролизуются (электролит), вследствие чего резко снижаются качество металла и показатели процесса. Это требование удовлетворяется созданием герметичной конструкции ванны и надстроенной над ней катодной камеры (кассеты), а также осуществлением всех операций механизмами и устройствами, чтобы не нарушать герметичность электролизера. Так как электролизеры обычно работают с небольшим избыточным давлением

Второе важное требование к электролизеру—предотвращение соприкосновения катодного осадка, электролита, анодного материала в горячем (выше 200°C) состоянии с воздухом. Указанные материалы, взаимодействуя с воздухом, окисляются и гидролизуются (электролит), вследствие чего резко снижаются качество металла и показатели процесса. Это требование удовлетворяется созданием герметичной конструкции ванны и надстроенной над ней катодной камеры (кассеты), а также осуществлением всех операций механизмами и устройствами, чтобы не нарушать герметичность электролизера. Так как электролизеры обычно работают с небольшим избыточным давлением

Второе важное требование к электролизеру—предотвращение соприкосновения катодного осадка, электролита, анодного материала в горячем (выше 200°C) состоянии с воздухом. Указанные материалы, взаимодействуя с воздухом, окисляются и гидролизуются (электролит), вследствие чего резко снижаются качество металла и показатели процесса. Это требование удовлетворяется созданием герметичной конструкции ванны и надстроенной над ней катодной камеры (кассеты), а также осуществлением всех операций механизмами и устройствами, чтобы не нарушать герметичность электролизера. Так как электролизеры обычно работают с небольшим избыточным давлением

аргона, то герметичность электролизера достигается сравнительно легко. Более трудным является осуществление операций без нарушения герметичности.

Третье требование к электролизеру—наибольшая его производительность. Экономическая производительность электролизеров прямо зависит от силы постоянного тока, выхода по току, времени чистого электролиза и выхода годного металла, произведенного за определенное календарное время:

$$P_{\text{эк}} = T \eta \frac{t_{\text{эл}}}{T} K,$$

где $t_{\text{эл}}$ —время чистого электролиза, ч;
 T —календарное время электролиза, ч;
 K —выход товарного металла, доли единицы;
 η —выход по току, г/а·ч.

Сила тока определяется анодной плотностью тока и площадью поверхности анода. Так как увеличение анодной плотности тока обычно приводит к уменьшению выходов по току и товарного металла, увеличение силы тока может быть осуществлено путем развития площади анодной поверхности и соблюдения оптимальных взаимного расположения и расстояний между электродами и другими элементами конструкции электролизера.

Строгое соблюдение технологического режима и других требований (недопущение вскрытий электролизера, правильная загрузка анодного материала, выгрузка катодного осадка и его переработка и др.) позволяет получать выход по току рафинированного металла 0,5—0,7 г/а·ч (в зависимости от плотности тока на аноде).

Эффективным средством повышения производительности является увеличение доли чистого электролиза в календарном времени эксплуатации электролизеров (коэффициент электролиза $\frac{t_{\text{эл}}}{T}$). Этот коэффициент при оптимальных условиях близок к единице, что наблюдается при электролитическом получении алюминия, магния и натрия. Больше всего снижают коэффициент электролиза затраты времени на очистку катодных осадков. При последовательном включении ячеек они составляли на опытно-промышленных электролизерах 13—20%. При переходе на параллельное включение четырех и более ячеек эти потери времени исключаются. Сокращение времени на смену секций, ремонт и переполюсовки позволяет повысить коэффициент электролиза до 0,95—0,98. В 1969 г. он был близок к 0,75.

Четвертым требованием к конструкции электролизера является безотказная и четкая длительная работа устройств, обеспечивающих поддержание технологического режима и осуществляющих операции обслуживания электролизера—загрузку сырья, срез и выгрузку катодного осадка и т. п. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен при описании работы двухтигель-

ного электролизера ВАМИ, который эксплуатировался в опытно-промышленных условиях более 5 лет.

Пятое требование—соблюдение оптимальных геометрических параметров электролизера. Эти данные, к сожалению, еще недостаточно изучены и определяются в основном эмпирически.

И, наконец, общими требованиями к электролизеру являются простота и дешевизна изготовления и легкость его обслуживания. Высокая производительность аппаратов и труда, невысокая стоимость электролизеров и цеха в целом, благоприятные условия работы—эти требования позволят получать с малыми издержками производства высококачественный титан различных видов (порошки, высокочистый легированный титан и т. п.).

3. ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ СО СРЕЗОМ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ В КАМЕРАХ

В опытно-промышленных условиях испытаны два таких электролизера конструкции ВАМИ: «двухтигельный» (рис. 24) и

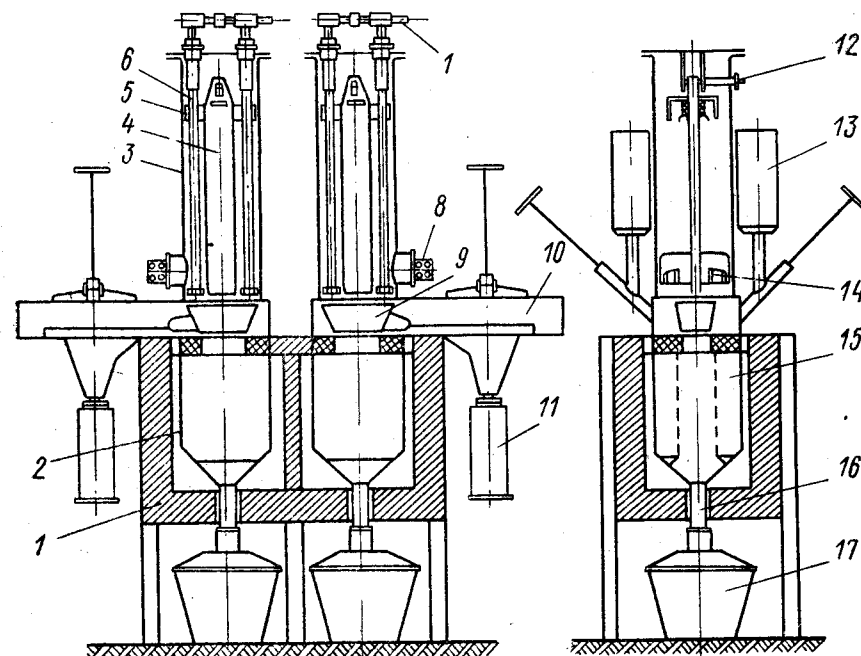


Рис. 24. Общий вид двухтигельного электролизера для рафинирования титана:

1—печь; 2—реторта (ванна); 3—катодная камера; 4—катод; 5—траверса; 6—винты; 7—привод; 8—катодный токоподвод; 9—тележка с откидным дном для катодного осадка; 10—разгрузочная камера; 11—приемник для катодного осадка; 12—шток для закрепления катода; 13—бункер для анодного материала; 14—чаши жидкого токоподвода; 15—анодные контейнеры; 16—лестка для слива электролита и шлама; 17—приемник для электролита

«усовершенствованный» (рис. 25). Общей отличительной особенностью электролизеров является стационарно установленная

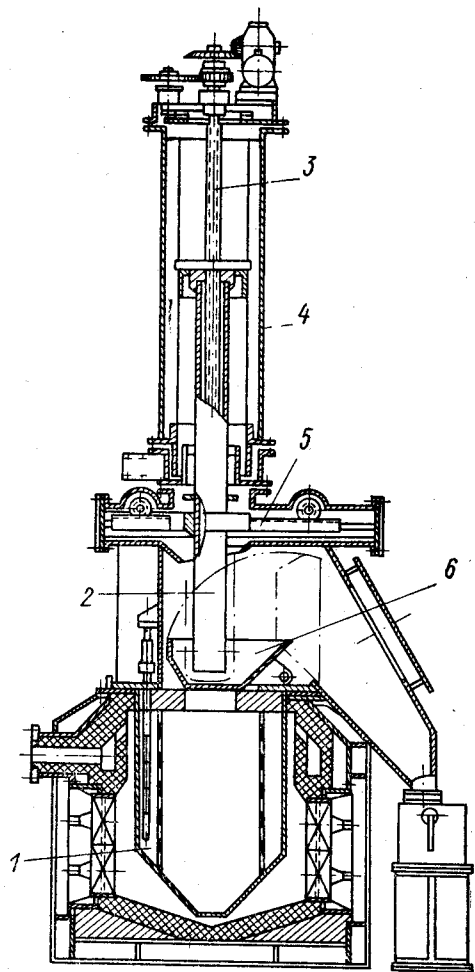


Рис. 25. Общий вид усовершенствованного электролизера:

1—анодный контейнер; 2—катод; 3—винтовой привод; 4—катодная камера; 5—выдвижные ножи; 6—откидной лоток для катодного осадка

над ванной герметичная камера, в которой без нарушения герметизации производятся все операции электролитической очистки или производства порошков: от загрузки исходного сырья до выгрузки катодных осадков. Так как на «двухтигельном» отрабатывались различные технологические режимы и он, находясь

в эксплуатации более 5 лет, был достаточно усовершенствован и освоен, то его конструкция будет описана более подробно, с приведением характеристик работы основных узлов и деталей.

«Усовершенствованный» электролизер отличается иным конструктивным оформлением устройств для среза и удаления катодного осадка: срез осадка в «двухтигельном» осуществляется перемещением по двум винтам траверсы, снабженной ножами из сплава Р-18, а в «усовершенствованном» катод движется с помощью одного винтового привода вверх и вниз относительно раздвижных ножей, находящихся все время на одной высоте. В «двухтигельном» электролизере срезанный осадок перемещается тележкой—лотком с откидным дном, а в «усовершенствованном» выводится поворотом и опрокидыванием лотка. В обоих случаях осадки попадают в приемники, в которых они охлаждаются до комнатной температуры.

Конструктивной особенностью электролизеров является также установка двух (и более) независимых одна от другой ячеек на 5—10 ка в одну общую печь и параллельное их включение в цепь постоянного электрического тока.

Двухтигельный электролизер [4, 5]

Реторты (ванны) изготовлены из стали 1Х18Н10Т толщиной 20 мм, диаметром 1200 мм. В реторте размещены два анодных контейнера, имеющих плоско-параллельные рабочие поверхности в виде перфорированных стальных листов (Ст. 3) со степенью перфорации 60—75%. Получены положительные результаты испытания цилиндрических решеток, установленных соосно с ретортой. Между плоскими или цилиндрическими перфорированными решетками и внутренней поверхностью реторты помещается рафинируемый материал в виде титановой губки, кусков и брикетов размером не более 25 мм; желательно применять брикеты шаровидной формы, чтобы иметь более развитую омываемую электролитом поверхность и хороший сход анодного материала.

Зазор между поверхностью реторты и анодной решеткой составляет 200—300 мм. К реторте подводится анодный потенциал постоянного тока. Реторты могут работать при температурах процесса $\sim 850^\circ\text{C}$ не менее 4—5 тыс. ч, при более низких температурах (500—600°C) процесса срок их службы возрастает в 2—3 раза.

Наиболее слабым местом реторт являются сварные швы. В случае проникновения электролита через швы наблюдается повышенная коррозия в местах проникновения и в окрестных на 100—150 мм. При этом происходит уменьшение толщины стенок с 20 до $11 \div 5$ мм в течение 160—200 суток работы. Заметного изменения цилиндрической формы и длины реторты при работе не замечено.

Анодные решетки—очень важная деталь электролизера, так

как они должны обеспечивать строго заданное расстояние между катодом и анодом, причем степень их перфорации должна быть высокой (не менее 65%).

Испытавались решетки сверленные, просечные, плетеные, жалюзийные и др. Наиболее стойкими с высокой степенью перфорации (>65%) являются жалюзийные. В случае образования на торце катода осадка (так называемой «бороды») наблюдалось электрохимическое растворение расположенных вблизи участков решеток вследствие местного повышения анодной плотности тока. Решетки деформировались (изгибались) в сторону «бороды», и в отдельных случаях наблюдались короткие замыкания выпущенной части анода с «бородой» катода.

Условиями хорошей длительной работы анодных решеток являются: механическая прочность и жесткость, обусловленные формой решетки, рациональным применением ребер жесткости и ровным сходом анодного материала, без проталкивания его с большим усилием, т. е. без рыхлителей или с работой рыхлителей при малых усилиях.

Испытывали катоды различных форм: пластинчатые, ребристые с пазами, из труб, трапециевидные, рифленые, цилиндрические. Лучшие результаты получены на пластинчатых и цилиндрических катодах, которые применяются в настоящее время. Катоды изготавливают из стали Ст. 3; испытывали также катоды чугунные и из стали 1Х18Н10Т. В чугунных катодах наблюдалось разрушение некоторых участков рабочей поверхности. Катоды из стали 1Х18Н10Т дольше работали без деформации, но они более дорогие.

В процессе длительной работы при температурах 800°C катоды из стали Ст. 3 деформировались, образуя «тали» и удлинялись. Срок службы катодов при температурах 500—600°C повышался в 3—4 раза. Для устранения образования «бороды» в нижней части катодов делали полость высотой 200—250 мм.

Стальная камера диаметром 960 мм и высотой ~3 м нижним фланцем опирается на фланец тигля и скрепляется болтами.

Камера электроизолирована от тигля резиновой прокладкой, служащей также герметичным уплотнением стыка, текстолитовыми шайбами и втулками на болтах. В камере размещены два параллельно установленных винта, траверсы с ножами, катод, устройства для подвески (фиксации) катода и подвода постоянного тока к нему. Верхние части винтов через сальники в крышке камеры выходят наружу и приводятся во вращение электродвигателем через червячные редукторы и клиноременную передачу.

Скорость вращения винтов подбирается из расчета их минимальной вибрации. На двухтигельных электролизерах применены двигатели типа А063-8 мощностью 7 кВт с 735 об/мин. Целесообразно применение двигателей с двумя числами оборотов: при срезе 735 об/мин; при подъеме и опускании катода, а также при

подъеме траверсы после среза—увеличение числа оборотов в два и более раза.

Длительность работы винтов—несколько лет. Их нормальную работу обеспечило ограничение потребляемой мощности при срезе осадков.

За период эксплуатации в течение 5 лет не наблюдались случаи выхода винтов из строя.

Были применены специальные гайки из чугуна СЧ32-52. В настоящее время гайки служат не менее 3—4 месяцев, после чего их обычно заменяют при ремонте камер.

Наблюдалось спрессовывание возгонов на полках нарезки винтов и «заклинивание», приводящее к перегрузке двигателя. Стальные щетки, прикрепленные к гайкам, позволяли устранить наспрессовывание возгонов.

Для ножей применяют разные марки сталей и специальных сплавов. Сталь Р-18 оказалась наиболее стойкой в условиях, когда срез производится при температурах выше 600°C. Угол заточки ножей $\beta = 60$ и 75° . Для стойкости ножей важную роль играет их правильная термообработка.

Камера позволяет удовлетворительно производить срез осадка с катода без нарушения герметичности. Долговечность ее работы около 10 лет.

Подвод тока к катоду через жидкий сплав Вуда, помещенный в чашах, работал нормально. Однако вследствие дефицитности и дороговизны сплава перешли к подводу через «твердый» контакт.

Устройство для подгрузки анодного материала состоит из бункера, питателя, герметичного затвора, трубопровода и рыхлителя. Питатель-дозатор выполнен в виде вибротолка пропускной способностью от 10 до 150 кг/ч. Лоток совершает вибрационные движения от электропривода. Для надежной работы в вибротолке вырезано отверстие и к нему приварен шток, входящий в горловину бункера для подталкивания материала к выходу из бункера.

Рычажный затвор для перекрытия горловины бункеров и приемника осадка работает надежно, поэтому ему отдается предпочтение перед эксцентриковым.

Разгрузочное устройство состоит из лотка с откидным днищем, перемещаемого с помощью цепного привода по рельсам, расположенным в разгрузочной камере, которая приварена к тиглю. Проталкивание застрявших в горловине приемника кусков производится шуровкой. Между конической частью разгрузочной камеры и приемником осадка установлен затвор рычажного типа, который герметично перекрывает горловину камеры во время выгрузки осадка из приемника. Система перемещения осадка длительное время работает хорошо при правильном размещении (звездочек и цепей) и достаточном натяжении цепей.

Конструкция шнекового устройства для разгрузки катодного осадка также дала удовлетворительные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гопиенко В. Г. Конструкции электролизеров для получения и рафинирования тугоплавких металлов в расплавах. Цветметинформация, 1966.
2. Иванов А. И. и др. Титан и его сплавы. Изд. АН СССР, 1961, вып. 6, с. 169—179.
3. Сучков А. Б. и др. Авт. свид. СССР № 137269, 1961. Бюл. изобр. 1961, № 7.
4. Гопиенко В. Г. и др. Авт. свид. СССР № 138746, 1961. Бюл. изобр. 1961, № 11.
5. Гопиенко В. Г. и др. Сб. «Металлургия и химия титана». Изд-во «Металлургия», 1968, т. II, с. 212—227.

Глава V

ТЕХНИКА ОБСЛУЖИВАНИЯ РАФИНИРОВОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Техника обслуживания различных конструкций электролизеров принципиально одинакова, хотя имеет определенную специфику в зависимости от типа электролизера и его отдельных конструктивных особенностей.

Из всех конструкций, испытывавшихся в разное время в ЦНИИчермете, ВАМИ, на Подольском ХМЗ и ДТМЗ, наиболее работоспособным оказался электролизер ВАМИ со срезом катодного осадка в стационарно смонтированной над электролизером камере, отдельные цикловые опыты на котором продолжались непрерывно 100—110 суток.

Ниже описывается техника обслуживания таких электролизеров.

1. МОНТАЖ И ПУСК ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

С целью повышения степени использования электролизеров их подготовка к монтажу и сборка проводятся на стороне специальной бригадой слесарей-монтажников с участием технологических рабочих. Перед монтажом все узлы электролизера (реторту, катодную камеру, загрузочные бункера и др.) очищают от электролита, возгонов, анодного материала, оставшихся от предыдущего процесса, промывают водой и сушат; проводят ревизию и необходимый ремонт отдельных деталей и узлов электролизера или их замену.

Во время подготовки на стендах проверяют исправность и правильность установки ножей в траверсах, перемещение траверсы с ножами по винтам и катоду (без камеры и в камере); ре-

торту на плотность швов; механизм перемещения лотка и сам лоток. В реторту устанавливают анодные решетки, экран; проверяют установку предельных положений передвижения катода.

Собранную камеру, плотно закрыв снизу специальной крышкой, как и реторту, загрузочные бункера и приемник осадка, проверяют на герметичность. Опрессовка их производится сжатым воздухом давлением 0,5 *ати*, а затем под вакуумом при остаточном давлении не более 10 *мм рт. ст.*

Утечка при давлении и натекание при разрежении не должны превышать 0,01 *атм* (7 *мм рт. ст.*) в час.

Перед пуском печь осматривают и ремонтируют. При пропускании тока через нагреватели выявляются места с повышенной температурой (определяется по накалу). Их вырезают и варивают новые куски или заменяют полностью новыми нагревателями. При необходимости ремонтируют футеровку. На осмотр и текущий ремонт печи расходуется в среднем около 10 ч.

Подготовленную реторту с анодными решетками, лотком, экраном, рыхлителями и отрегулированными конечными выключателями хода лотка устанавливают в печь. На реторте монтируют катодную камеру с механизмом среза.

Затем включают обогрев печи для сушки реторты и катодной камеры и выдерживают температуру в реторте, равную 500°C, в течение 5 ч.

После прокали печи отключают, электролизер охлаждают, катодную камеру снимают и производят контрольную чистку всех частей реторты, камеры, лотка, экрана и т. д.

Далее в анодные корзины загружают анодный материал до среднего хода рыхлителей, устанавливают экран реторты и еще раз проверяют работу разгрузочного лотка. Затем на фланцы реторты устанавливают собранную и проверенную камеру. Для герметизации и электроизоляции реторты от камер между фланцами устанавливают прокладку из вакуумной резины диаметром 20 *мм* (либо 20×20). Смонтированную секцию (ячейку) опрессовывают и проверяют электроизоляцию между камерой и ретортой, которая должна быть не менее 5—7 *ком*. После этого монтируют остальные узлы электролизера: приемник катодного осадка, загрузочные бункера, вентиль перекачивания расплава и уровнемер электролита.

Затем электролизер проверяют на герметичность. При этом затворы на приемнике металла и загрузочных бункерах должны быть открыты. Вначале электролизер опрессовывают воздухом при избыточном давлении 0,5 *ати*. Допустимое падение давления—не более 0,01 *ати/ч*. Затем электролизер вакуумируют; допустимое натекание должно быть не более 0,02 *ати/ч*.

После проверки на герметичность устанавливают колпак на нижний проем печи, подключают катодную и анодную ошиновку, электродвигатель приводов механизмов электролизера и контрольно-измерительные приборы.

2. ЗАЛИВКА ЭЛЕКТРОЛИТА

Перед заливкой расплава электролизер откачивают до остаточного давления 0,4 атм, и разогревают под вакуумом до 150—160°C для удаления остатков влаги, и выдерживают при этой температуре 2 ч. После окончания выдержки электролизер отсекают от вакуумной системы, заполняют аргоном до 0,2 ати и нагревают до температуры 300°C, затем монтируют систему перекачивания расплава из реактора в электролизер.

Реторту наполняют расплавленными солями, нагретыми в реакторе до 850—900°C. При этом открывают вентиль перекачивания на электролизере и аргоном продувают всю систему перекачивания из электролизера в реактор, после чего давление аргона в электролизере стравливают до 0,05 ати.

Переливание производят выдавливанием расплава по стальной трубе диаметром 30—40 мм при повышенном до 0,6 ати давлении аргона в реакторе. Для создания безопасных условий работы и уменьшения тепловых потерь трубу закрывают кожухом—тонкостенной разъемной стальной трубой, в которой находится теплоизоляционный слой толщиной 20—40 мм. Вследствие того что емкость реактора меньше емкости реторты электролизера в 4 раза, приходится готовить и заливать расплав 4 раза, расходуя на эту операцию 32 ч. Сначала перекачивают в электролизер два полных реактора солевого расплава (~2 т), а затем расчетное количество низших хлоридов титана. После этого в электролизер снова перекачивают расплав чистых солей до необходимого уровня. Уровень электролита должен быть таким, чтобы он полностью покрывал анодный материал; это контролируется передвижным штыревым уровнемером.

Залитые в реторту соли разогревают до заданной температуры и начинают электролиз. На разогрев солей перед началом электролиза расходуется еще 2—3 ч.

На все операции подготовки электролизера к пуску расходовалось в 1968 г. в среднем около 70 ч.

3. ЗАГРУЗКА И ПОДГРУЗКА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА, ЕГО СХОД И РЫХЛЕНИЕ

Перед установкой холодной реторты в печь и началом электролиза анодные контейнеры заполняют материалом, подлежащим рафинированию. Это делают при обычной температуре с помощью крана. Загрузку мелкого материала следует производить небольшими порциями, осторожно, не допуская пыления, которое может привести к взрыву.

Подгружать анодный материал надо периодически небольшими порциями в течение всего циклового опыта по мере выработки ранее загруженного материала. При подгрузке необходима герметичность электролизера и равномерное заполнение материалом всего объема контейнеров.

Устройство для загрузки в одну секцию электролизера состоит из двух или более линий, включающих бункер, питатель, герметичный затвор, трубопровод и рыхлители. Загрузка отходов титановой губки размером не более 20 мм идет удовлетворительно. Применение в качестве анодного материала стружки и более крупной губки может вызвать зависание этого материала в горловине выходного патрубка из бункера и на выходе из вибрационного лотка. Поэтому толстую и длинную стружку и крупные куски необходимо дробить или резать.

Для нормализации загрузки анодного материала, однако, необходимо повышать температуру электролита перед загрузкой до 800—850°C и сокращать скорость загрузки так, чтобы не появлялась корка из застывшего электролита, смешанного с анодным материалом. Следует также повышать уровень электролита до 150 ± 30 мм от экрана и применять более легкие рыхлители. Анодный материал должен быть покрыт сверху расплавленным электролитом.

В зависимости от задания на проведение электролиза в каждую секцию ежесуточно подгружают от 20 до 90 кг отходов титановой губки или стружки титанового сплава. Для устранения зависания анодного материала в корзинах и лучшего его схода необходимо производить «рыхление» с проталкиванием анодного материала вниз не менее одного раза в сутки.

Для более полного заполнения анодных контейнеров и лучшего схода материала целесообразно брикетировать измельченный материал в шаровидной форме.

4. ЭЛЕКТРОЛИЗ, СРЕЗ И ВЫГРУЗКА КАТОДНОГО ОСАДКА

В процессе электролитического рафинирования в электролизере контролируют уровень электролита и анодного материала, давление аргона, температуру электролита, содержание низших хлоридов титана в электролите, а также периодически производят срез и выгрузку катодного осадка.

Уровень электролита в реторте электролизера измеряют передвижным штыревым уровнемером не менее одного раза в сутки. При необходимости повысить уровень электролита в реторте эту операцию выполняют путем перекачивания расплава солей из реактора в реторту электролизера. Электролит в процессе электролиза раз в неделю анализируют на содержание в нем KCl, MgCl₂, CaCl₂, NaCl и два раза в неделю—на содержание растворимого титана (Ti²⁺ и Ti³⁺). При отклонении концентрации низших хлоридов титана от заданного значения производят корректировку состава электролита путем перекачивания из реактора в электролизер расплава концентрированных низших хлоридов титана или чистых солей. Уровень заполнения анодных корзин реторты анодным материалом необходимо поддерживать максимальным (не ниже 80—90 % объема корзин).

Рабочее давление аргона в электролизере поддерживают в пределах 0,03—0,25 *ати* путем периодического поддавливания аргона. В процессе электролиза температура электролита зависит от состава солей. Например, для магниевого электролита она регулируется в пределах 700—750°C автоматическим включением и выключением нагревателей печи, для легкоплавкого электролита — в пределах 500—550°C.

Так как титан на катоде осаждается в виде разветвленных кристаллов, его необходимо через 4—6 *ч* счищать с катода. Практикой установлено: чем чище и мягче титан, тем его труднее счищать.

В электролизере конструкции ВАМИ осадок счищают в стационарно установленной над ретортой герметичной камере. При применении ножей из стали У-10 срез осадка сразу после его извлечения из электролита при температуре 700—730°C приводит к деформации режущих кромок ножей. Поэтому после извлечения из электролита катод с осадком обычно охлаждают в камере до 600°C. Применяя ножи из сталей Р18, Р9К5 и Р10К5Ф5, стойких при 700—730°C, можно проводить «горячий» срез, т. е. сразу после извлечения катода и малой выдержки его в катодной камере для более полного стекания электролита с осадка. Благодаря усовершенствованию техники среза время на его осуществление изменилось: уменьшилось с 1,6 *ч* в 1967 г. до 30—20 *мин* в 1969 г.

Обычно осадок срезают с катода через каждые 2—5 *ч* (в зависимости от задания на процесс) в следующей последовательности:

а) снимается постоянный ток с ячейки или серии, катод поднимается в верхнее положение, где закрепляют штырем и выдерживают в течение 10 *мин* для стекания электролита;

б) под катод в камеру подают разгрузочный лоток;

в) от вращения винтов траверса с ножами движется вниз, срезая осадок с катода;

г) разгрузочный лоток с помощью цепной передачи выводится из катодной камеры, его дно откидывается и осадок сыпается в приемник;

д) траверса с ножами поднимается в крайнее верхнее положение, катод освобождается и с траверсой опускается в крайнее нижнее положение;

е) включается постоянный ток и продолжается электролиз.

Операция среза выполняется автоматически по заданной программе или пооперационным кнопочным включением.

Выгрузку катодного осадка из приемника осадка электролизера производят по мере его заполнения один раз в 2—3 суток в алюминиевый контейнер, где осадок хранится под аргоном до гидрометаллургической обработки. Для выгрузки катодного осадка из приемника необходимо выполнить следующие операции:

а) закрыть герметичный затвор, отделяющий электролизер от приемника металла;

б) установить контейнер на передвижную тележку под приемником металла;

в) открыть нижнюю крышку приемника осадка и выгрузить осадок;

г) закрыть нижнюю крышку приемника металла, обратив внимание на правильное положение уплотняющей прокладки;

д) провести откачку приемника металла с двойной промывкой аргоном;

е) открыть герметичный затвор.

Для устранения настывания электролита с осадком в лотке применили специальную конструкцию лотка.

Несмотря на уменьшение времени на срез осадка до 20—25 *мин*, операция среза еще не может быть признана удовлетворительной, так как для продолжения циклового опыта необходимы периодические «переполюсовки». В процессе работы на катоде образуется уплотненный слой титана, который затрудняет движение траверсы с ножами, повышает потребляемую мощность при срезе осадка. Для удаления, или правильней, уменьшения толщины и плотности этого слоя катоду придается анодный потенциал, а аноду — катодный. При таком «обратном» электролизе этот слой растворяется и разрыхляется, после чего опыт можно продолжать. Продолжительность «переполюсовки» — 4 *ч* при величине тока 3—5 *ка*.

С целью продления сроков работы устройства для перемещения траверсы с ножами (винтов, электродвигателя и привода) при срезе осадка необходимо ограничивать мощности, потребляемые двигателями. Были испытаны автоматические выключатели, которые отключали двигатель при достижении тока 20 *а*; на электролизерах без автоматических выключателей эту операцию выполняет технический персонал.

В зависимости от рафинируемого материала (губка, сплавы) и получаемого осадка (крупнокристаллический, мелкий порошок) потребность в переполюсовках возникает для отходов губки при получении крупнокристаллического металла через 15—50 единичных электролизов, для сплавов — через 100, для порошков — более 120.

Во время переполюсовок бесполезно расходуется постоянный электрический ток. Кроме указанного, при переполюсовках необходимы устройства для быстрого отключения от постоянного тока серии и включения в серию и преобразователь тока с шинопроводом для проведения обратного тока, а также затраты труда на эти операции.

Увеличение мощности на срез происходило не только из-за возрастания трения между ножами и катодом с выросшим и спрессованными слоями, но и между винтами и гайками. Возгоны солей осаждались на нарезке винтов, спрессовывались и «за-

клинивали» гайки. Наиболее часто это наблюдалось в крайнем нижнем положении гаек при электрорафинировании, когда гайки длительное время неподвижно находились в самом горячем месте. Применение щеток для очистки возгонов с резьбы винтов почти полностью устраняет «заклинивание».

5. ОСТАНОВКА И ДЕМОНТАЖ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Электролит сливают частично или полностью. Частичный слив производится обычно при корректировке электролита. Полностью сливается электролит при остановке электролизера после окончания циклового опыта.

Слив через летку

Остановку электролизера начинают с повышения температуры электролита, выключения постоянного тока и разогрева летки. После достижения температуры электролита $\sim 900^\circ\text{C}$ и летки $750\text{—}850^\circ\text{C}$ последнюю открывают и сливают электролит со шламом в предварительно подогретый ковш, герметично присоединенный к реторте.

Было установлено, что конусная часть реторты и сливной трубы заполняется плотными слоями шлама, анодного материала и катодного осадка, сильно препятствующими сливу электролита со шламом. Для устранения указанного дефекта это место при пуске стали заполнять смесью чистых солей ($\text{KCl} + \text{NaCl}$), которые легко выплавлялись при подогреве и освобождали проход шламу и электролиту из реторты. На указанные операции расходуется примерно 5 ч.

Обычно электролит со шламом полностью сливали через летку из цилиндрической части реторты—оставались заполненными лишь труба и примыкающая к ней конусная часть на высоту 200—250 мм. Кроме того, в электролизере оставалась также значительная часть анодных остатков и часть шлама. Таким образом, слив электролита со шламом через летку отработан и может быть перенесен в промышленную практику.

Слив через верх электролизера

Проведенные опыты по удалению электролита через верх электролизера с помощью сифона или вакуум-ковша указывают на возможность отказаться от слива через леточное устройство. Это позволит уменьшить высоту электролизера на 3—4 м, упростить конструкцию реторты и печи, а также сократить во много раз число ковшей для отработанного электролита.

При сливе через верх электролизера закрывают герметичный затвор приемника осадка, снимают уровнемер электролита и через отверстие в реторту монтируют трубу для передавливания электролита из реторты в отдельный ковш, который предварительно подогревают до $150\text{—}200^\circ\text{C}$.

В электролизере устанавливают избыточное давление аргона (не более 0,6 *ати*), и электролит передавливается в ковш до продува трубы передавливания. Затем систему передавливания демонтируют и устанавливают заглушку на штуцере уровнемера, в реторту подают аргон, а в печь—воздух для охлаждения электролизера до температуры 100°C , после чего реторту разгерметизируют. Параллельно с охлаждением электролизера производят демонтаж его узлов. Разборку электролизера ведут в обратном монтажу порядке. В общем на остановку расходовали 55 ч, в том числе на охлаждение 40—48 ч. Смену секции в 1968 г. производили за 120—125 ч.

После демонтажа реторты поступает на выпарку, мойку и чистку ее от остатков анодного материала и солей электролита. Реторту устанавливают мостовым краном на стенд для выпарки, постепенно заливают водой, затем в нее подают острый пар. Периодически насыщенный раствор солей из реторты декантируют в кислотную канализацию. После растворения электролита из реторты извлекают анодные решетки и удаляют остатки анодного материала. Реторту и катодную камеру пропаривают, промывают, сушат и подают на стенд для ремонта и подготовки к следующему монтажу.

6. ОСНОВНЫЕ НЕПОЛАДКИ В РАБОТЕ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА И МЕТОДЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Учитывая, что рафинировочный электролизер представляет собой сравнительно сложную конструкцию, монтаж всех отдельных узлов электролизера и их предварительная наладка должны проводиться с особой тщательностью и вниманием.

Но несмотря на эти меры и вследствие конструктивного несовершенства отдельных узлов встречаются неполадки в работе электролизера (табл. 10).

Таблица 10

Основные неполадки в работе электролизера и методы их устранения

Неполадки	Причины	Методы устранения
Приводом не подается разгрузочный лоток под катод в камеру и в горизонтальную разгрузочную камеру	1. Обрыв цепи при- вода 2. Лоток поврежден катодом	Демонтировать вертикальную крышку камеры при усиленной подаче аргона и осмотреть механизм разгрузки; «наморозить» корку на электролите, вскрыть крышку при усиленной подаче аргона и, осмотрев механизм, отремонтировать

Продолжение табл. 10

Неполадки	Причины	Методы устранения
При включении привода на подъем катода для среза катодного осадка срабатывает защита мотора	<ol style="list-style-type: none"> 1. Заклинивание гаек на ведущих винтах возгонами 2. Заклинивание гаек вследствие неправильной установки конечных выключателей 	<p>Повернуть привод вручную и прогнать несколько раз</p> <p>Проверить установку конечных выключателей, отрегулировать</p>
Катод не удается закрепить (подвесить) штоком	<ol style="list-style-type: none"> 1. Раньше или позже срабатывает конечный выключатель привода 2. Шток согнут или забит возгонами электролита 	<p>Отрегулировать установку конечных выключателей, чтобы шток попадал в проем катода</p> <p>Заменить шток или очистить от возгонов</p>
При подаче напряжения на электролизер электрический ток не идет	<ol style="list-style-type: none"> 1. Катод не расфиксирован при подаче траверсы вниз 2. Катод, не пробив застывшего электролита, не погрузился в расплавленный электролит 3. Загрязнен или отсутствует жидкий легкоплавкий металлический сплав токоподвода 	<p>Поднять траверсу, вынуть шток и опустить катод</p> <p>Поднять температуру электролита и расплавить корку, предварительно приподняв катод</p> <p>Остановить электролизер и заменить жидкий сплав токоподвода</p>
При подаче напряжения на электролизер возникает большой перепад напряжения на электролизере	Загрязнен или отсутствует жидкий металлический сплав токоподвода	Остановить электролизер и заменить жидкий сплав токоподвода
В процессе работы электролизера резко понизилось напряжение постоянного тока	На нижнем торце катода не срезан осадок, через который катод замыкается с осадком шлама в реторте	Снизить температуру электролиза, «наморозить» корку, демонтировать катодную камеру и сбить катодный осадок
Во время подгрузки анодного материала упало напряжение на электролизере	В решетках анодных корзин образовались дыры из-за растворения или их механического разрыва	Остановить и демонтировать электролизер

Продолжение табл. 10

Неполадки	Причины	Методы устранения
При срезе катодного осадка повышается нагрузка на моторе привода среза до 20 и выше ампер или привод останавливается	<ol style="list-style-type: none"> 1. Образовался толстый прикатодный слой металла 2. Забиваются ведущие гайки возгонами 3. Ножи не режут 4. Деформировался катод 5. Лопнула ведущая гайка 	<p>Провести обратный электролиз</p> <p>«Наморозить» корку на электролите, снять катодную камеру и отрезвизовать очистное устройство, гайки</p> <p>То же, что в п. 2, но с заменой ножей</p> <p>Заменить катод</p> <p>Заменить гайку</p>
Поднялась температура охлаждаемых фланцев электролизера, горят уплотняющие резиновые прокладки	<ol style="list-style-type: none"> 1. Забились каналы для подвода воды фланцев 2. Упало давление воды в системе подвода воды 3. Прекратилась подача воды во фланце 	<p>Каналы продуть сжатым воздухом</p> <p>Устранить неполадки в подаче воды</p> <p>Дать сжатый воздух в каналы фланцев до подачи воды</p>
Анодный материал не поступает в анодные корзины реторты	<ol style="list-style-type: none"> 1. Неисправен вибропитатель 2. В верхней части анодной корзины образовалась корка электролита с анодным материалом 3. Не работают рыхлители 	<p>Демонтировать бункер и исправить вибропитатель</p> <p>Поднять температуру и уровень электролита, усилить обогрев верхней зоны</p> <p>Остановить электролизер на ремонт рыхлителей</p>
Большой расход аргона на электролизере	Нарушилось уплотнение электролизера	Проверить уплотнение и устранить течь
На корпусе электролизера обнаружено высокое напряжение	Нагреватели замыкают на экран; экран не заземлен и находится под напряжением переменного тока	Прекратить все работы на электролизере; при невозможности устранить замыкание остановить электролизер на ремонт

В результате улучшения конструкции узлов электролизера, отработки отдельных технологических операций, а также повышения квалификации обслуживающего персонала характер и количество неполадок в работе значительно изменились. Наиболее часто выходят из строя узел перемещения катодного осадка и решетки анодных корзин. В целом продолжительность работы электролизера увеличивалась от 10—15 суток в 1965 до 100—110 суток в 1969—1970 гг.

7. НЕПРЕРЫВНАЯ РАБОТА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ С ПАРАЛЛЕЛЬНО ВКЛЮЧЕННЫМИ ЯЧЕЙКАМИ В СЕРИИ

Перед промышленным внедрением способа электролитического рафинирования отходов титана и сплавов на его основе необходимо решить вопрос непрерывной работы электролизеров при неизменной силе постоянного тока в серии.

Трудность решения этой проблемы заключается в том, что необходимо периодически удалять с катода осадок, для чего, как отмечалось выше, приходится прерывать процесс электролиза. Чтобы не прерывать работу серии при срезе катодного осадка, необходимо или шунтировать электролизную ячейку, или отводить ток через параллельно включенные ячейки. Исследование показало, что второй способ является более рациональным, так как позволяет проводить без нарушения работы серии не только очистку осадка, но и ремонт отдельных ячеек, замену ячейки и т. д.

Возможны два варианта параллельного включения электролизных ячеек. Для лучшего использования площади цеха желательно помещать в одной печи несколько параллельно включенных ячеек, либо параллельно включать несколько катодов, работающих в одной ванне. В том и другом случае при очередном срезе осадка с катодов будет возрастать сила (плотность) тока на других катодах и анодах. Как установлено опытом, возрастание плотности тока на катодах в довольно широком диапазоне не сказывается на нормальном течении процесса и качестве металла. Возрастание плотности тока на анодах хотя и допускается, но на непродолжительный срок и не в столь значительной мере. Поэтому необходимо максимально сокращать время перерыва в работе секции на срез осадка и подключать параллельно несколько электролизных ячеек. Так, например, при трех параллельно включенных ячейках при срезе на одной плотность тока будет увеличиваться на остальных в 1,5 раза, при четырех ячейках—в 1,33 раза, а при шести—в 1,2 раза. Необходимо работать с повышенными (в пределах нормы) против обычных концентрациями низших хлоридов титана в электролите и высоким заполнением анодных контейнеров (не ниже 80%).

Кроме указанного, параллельное включение ячеек позволяет работать в одной серии с разными плотностями тока благодаря

различному числу параллельно включенных одинаковых ячеек. При такой работе можно рафинировать в одной серии различные виды отходов титана (стружку, кусковые отходы и др.), для чего требуются разные плотности тока. С другой стороны, применение стандартных ячеек облегчает и удешевляет эксплуатацию электролизеров.

8. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ НА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

Задачи техники безопасности и промышленной санитарии заключаются в предупреждении и исключении травматизма и профессиональных заболеваний трудящихся. Общие меры безопасности работ подробно излагаются в Правилах по технике безопасности и промсанитарии, действующих на всех предприятиях и учреждениях СССР. Эти правила должны учитываться при проектировании и соблюдаться при эксплуатации цехов.

При работе на рафинировочных электролизерах и реакторах необходимо учитывать следующие возможные случаи травматизма и профессиональных заболеваний:

а) повреждение человеческого организма от механических воздействий: от ударов, прижатий частей тела, попадания одежды и частей тела на движущиеся части механизмов (валы, цепи, ремни, винты и т. д.);

б) ожоги расплавленным или твердым, но еще горячим электролитом, расплавом низших хлоридов титана, шлаком и анодными остатками, катодными осадками, а также рабочим инструментом и нагретыми частями оборудования;

в) поражения электрическим током;

г) отравления газами HCl , TiCl_4 , Cl_2 и др., используемыми или образующимися при работе;

д) постоянные вредные воздействия на организм: перегрев и переохлаждение, сквозняк, повышенное содержание в воздухе вредных газов, паров и пыли.

Никакими правилами невозможно предусмотреть все случаи травматизма, поэтому для избежания или уменьшения травматизма необходимо:

а) создание администрацией безопасных условий труда;

б) твердое знание обслуживающим персоналом устройства оборудования (печей, электролизеров и т. п.);

в) понимание процессов, проводящихся в цехе, а также умение быстро ориентироваться при производстве работ.

Однако важнейшим условием безопасности работы является строжайшее соблюдение дисциплины и организованности на производстве. Анализ несчастных случаев показывает, что многие из них происходят из-за недисциплинированности работающих.

Учитывая, что для каждой профессии существуют подробные инструкции по технике безопасности при производстве всех работ, а также известны изменения инструкций в зависимости

от изменения конструктивного оформления и технологических режимов, можно ограничиться приведенными выше сведениями по технике безопасности.

Глава VI

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КАТОДНЫХ ОСАДКОВ

1. АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ОСАДКОВ [1—5]

Катодные осадки, полученные при электролизе отходов титана, содержат наряду с кристаллическим титаном захваченный с ним электролит. Последний представляет собой расплав галлоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов с незначительным количеством низших хлоридов титана. Содержание электролита в катодном осадке может изменяться в пределах 40—80% в зависимости от условий электролиза.

В связи с тем, что электролит гигроскопичен, катодные осадки хранят в герметично закрывающейся таре под избыточным давлением аргона.

Для отделения кристаллического титана от электролита катодный осадок подвергают гидрометаллургической обработке, включающей следующие переделы: дробление, выщелачивание, измельчение, гидроклассификацию, мокрый рассев, обезвреживание, сушку, затаривание. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема гидрометаллургической обработки катодного осадка представлена на рис. 26.

Дробление осадка

Переработка катодного осадка начинается с процесса сортировки (отделения кусков с видимым окислением), которую производят вручную при загрузке на дробление.

Для интенсификации процесса выщелачивания катодный осадок предварительно измельчают. Дробление осуществляется в две стадии на щековых дробилках ЩДС-4 до крупности кусков ~20 мм и ДШ 150×80 до крупности 5 мм [1].

Выщелачивание осадка

Дробленый катодный осадок самотеком поступает в установленный под дробилками кубель и подается в агитатор 7 для выщелачивания (см. рис. 26). Осадок выщелачивают в две стадии в агитаторах периодического действия с рамной мешалкой, вращающейся со скоростью 60 об/мин. Рабочий объем агитатора

18 м³ с учетом коэффициента заполнения агитатора 0,8; максимальная загрузка в агитатор 350 кг.

В связи с тем, что в катодном осадке содержатся низшие хлориды титана, которые гидролизуются в водных растворах, выщелачивание осадка ведут в слабых растворах кислот.

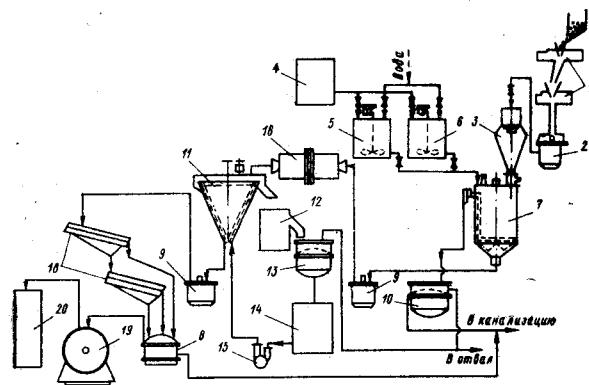
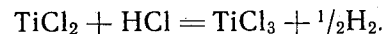


Рис. 26. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема гидрометаллургической переработки катодных осадков:

1—щековые дробилки; 2, 9—контейнер; 3—бункер агитатора; 4—бак для концентрированной HCl; 5—бак для приготовления 0,5% HCl; 6—бак для приготовления 1% HCl; 7—агитатор; 8—центрифуга; 10, 13—нутч-фильтр; 11—классификатор; 12—промежуточная емкость; 14—бак-отстойник; 15—вакуум-насос; 16—стержневая мельница; 17, 18—сита; 19—вакуумный сушильный шкаф; 20—камера для затаривания порошков

Первая стадия выщелачивания производится в 1%-ном растворе соляной кислоты при ж : т = 5 : 1 в течение 30 мин. Загрузку катодного осадка производят при работающей мешалке и включенной вытяжной вентиляции мелкими порциями—по 15—20 кг, так как выщелачивание сопровождается выделением водорода:



По окончании выщелачивания отработанный солянокислый раствор без отстаивания декантируют посредством сифона. Раствор с захваченным тонкодисперсным порошком поступает для фильтрации на нутч-фильтр 10.

Вторая стадия выщелачивания осуществляется в 0,5%-ном растворе соляной кислоты. Режим выщелачивания такой же, как и в первой стадии.

После выщелачивания производится трехкратная водная отмывка металла в агитаторе. Продолжительность каждой отмывки 10 мин при т : ж = 5; декантацию промывных вод также проводят без отстаивания.

Дезинтеграция катодного металла

Дезинтеграцию катодного металла проводят как с целью измельчения крупных кристаллических агрегатов, так и с целью отделения дисперсных частиц от крупных кристаллов.

Промытый порошок выпускают в контейнер 9 (см. рис. 26) и направляют на измельчение в стержневую мельницу 16, представляющую собой барабан диаметром 1032 мм, длиной 3020 мм, изготовленный из титана. В качестве нагрузки применяют стержни из титана. Мельницу устанавливают на рольганги, скорость вращения барабана 5—6 об/мин.

Измельчение металла производят при соотношении масс металла, стержней и воды 1 : 1 : 1 [2]. Продолжительность измельчения при загрузке металла не более 250 кг — один час, при загрузке от 250 до 350 кг — два часа.

Отмучивание пылевых фракций

Измельченный порошок выгружают в гидравлический конический классификатор 11 периодического действия, имеющего размеры: $d_{\text{верхний}} = 1700$ мм, $d_{\text{нижний}} = 80$ мм, $h = 1570$ мм. Нижнее отверстие, предназначенное для подачи воды, перекрывают металлическим шариком. Для перемешивания пульпы конус оборудован мешалкой. В конусе мелкие фракции порошка — 0,08 (—0,04) мм вымываются восходящим потоком воды, слив поступает на нутч-фильтр.

Для отделения фракции — 0,08 мм скорость потока воды составляет 670 л/мин при скорости вращения мешалки 2 об/мин. Продолжительность процесса отмывки фракции — 0,08 мм при разовой загрузке до 200 кг составляет ~3 ч; при загрузке в конус 300 кг порошка продолжительность процесса составляет 6—7 ч.

Для отделения фракции — 0,04 мм скорость потока составляет ~300 л/мин при скорости перемешивания 2 об/мин и загрузке до 300 кг.

Мокрая классификация, обезвоживание и сушка катодного металла

Порошок после отделения тонкодисперсной части подают на сита 18 для мокрого отсева на фракции +5; —5+0,5; —0,5+0,18 (0,08) и —0,18 (0,08) мм. Каждую фракцию отдельно обезвоживают на центрифуге ТВ-600Н в течение 10—15 мин. Максимальная разовая загрузка порошка в центрифугу составляет 50 кг.

После обезвоживания порошок загружают по фракциям в алюминиевые противни ровным слоем, высота слоя не более 50 мм. Фракцию — 0,08 мм сушке не подвергают в связи с отсутствием разработанного метода безопасного обращения с ультратонкими порошками титана.

От фракции +0,5 и —0,5+0,18 мм перед сушкой отбирают пробы примерно по 2 кг непосредственно из противней для опре-

деления твердости по Бринелю и содержания примесей: хлора железа, кремния, углерода, азота, водорода и др., а также определения содержания во фракции —0,5+0,18 мм порошка крупностью —0,08 мм. Пробы сушат в лабораторном вакуумном шкафу при 80°C в течение 3 ч.

После отбора проб противни устанавливают в вакуумный сушильный шкаф ЦВШ 19, сушку металла производят при температуре 80°C в течение 3 ч при вакууме 750 мм рт. ст.

По истечении времени сушки отключают обогрев, шкаф охлаждают под вакуумом до температуры окружающего воздуха, после чего подают аргон до избыточного давления 0,01—0,05 атм. Затем шкаф открывают и порошок выдерживают на полках шкафа в течение часа, после чего противни выгружают на специальную этажерку, где их выдерживают на воздухе также в течение часа.

Перед загрузкой на сушку и после выгрузки порошка шкаф тщательно промывают водой, чтобы удалить возможный налет пыли из мелких фракций титанового порошка.

Сухой порошок пересыпают в алюминиевые бидоны в механизированной камере 20, обеспечивающей безопасные условия работы персонала. Перед затариванием и после камеру тщательно промывают водой.

Бидоны с порошком плотно закрывают, взвешивают, маркируют и транспортируют на место хранения готовой продукции.

Фракция —0,18 мм в отдельных случаях поставляется потребителю во влажном состоянии.

2. ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ТИТАНОВЫМИ ПОРОШКАМИ

Мелкие фракции катодного металла, имеющие очень развитую поверхность, обладают высокой химической активностью и являются пожаро-взрывоопасным материалом, особенно во взвешенном состоянии. Поэтому при их получении необходимо строгое соблюдение правил безопасной работы на всех переделах.

Металлический титан крупностью менее 0,18 мм и шламы, улавливаемые на нутч-фильтре, представляют собой потенциальную опасность возникновения очагов пожара или взрыва. До настоящего времени в литературе нет данных о степени пожаро- и взрывоопасности электролитического титана. Вообще для титана нижний концентрационный предел взрываемости определен в 45 г/м³ [6]. Однако анализ имеющихся литературных данных показывает, что воспламеняемость и взрывоопасность мелких фракций титана зависят от его химического состава, крупности и формы частиц, окисленности поверхности, способа получения и других факторов [7]. Пыли титановых сплавов имеют ту же категорию взрывоопасности, что и чистый титан, но в работе [8] отмечено, что легирование титана алюминием несколько повы-

шает температуру его воспламенения, а добавки циркония резко снижают ее.

Для установления степени взрывоопасности—нижнего концентрационного предела (НКП) взрываемости, температуры самовоспламенения и др.—мелких фракций электролитического титана отдел техники безопасности ОКБ ИПМ АН УССР провел исследование катодного металла, результаты которого приведены в табл. 11.

Таблица 11

Нижний концентрационный предел взрываемости (НКП) и температура самовоспламенения мелких фракций электролитического титана

Номер партии	Фракционный состав, мм	НКП, г/м³	Температура самовоспламенения, °С
I	—0,18+0 (исходный)	300	580
	—0,18+0,08	6320	600
	—0,08+0	27	530
II	—0,5+0,08	1520	640

Из данных табл. 11 следует, что наибольшую опасность представляет катодный металл крупностью 0,08 мм и менее. Выделение этой фракции из общей массы титана фракции —0,18 мм значительно повышает НКП оставшегося металла (—0,18+0,08 мм). Электролитический титан фракции —0,5+0,08 мм, который применяется для изготовления конструкционных деталей методом металлокерамики, имеет высокий нижний концентрационный предел взрываемости (партии II в табл. 11).

Для организации безопасного технологического процесса производства электролитического титана необходимо:

а) исключить источники искрения и местных очагов повышенной температуры в зоне возможного пыления (при пересыпках, рассеве катодного металла и т. п.), одновременно устраивая укрытия и местные отсосы;

б) применять для тушения локальных очагов воспламенения порошков сухие хлориды натрия или калия (применение обычных пенных огнетушителей запрещено);

в) изолировать обслуживающий персонал от контакта с металлом при пересыпках (устройство заградительных щитов и камер, применение вспомогательных механизмов с дистанционным управлением);

г) максимально сокращать число операций обработки сухого катодного металла и уменьшать его объем;

д) применять мокрый рассев с последующей организацией поставок мелких фракций, смоченных спиртом, ацетоном или водой, учитывая, что ряд потребителей при производстве изде-

лий из порошкообразного титана применяют спиртово-глицериновые и другие жидкие смеси (для улучшения прессуемости).

Электролитический титан необходимо хранить в герметичной таре, заполненной аргоном, в прохладном, хорошо вентилируемом помещении; не допускается близость активных окислителей, а также источников искрения и местных очагов повышенной температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бирюкова Л. В. и др. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 6. Изд-во АН СССР, 1961, с. 68.
2. Гоппенко В. Г. и др. «Металлургия и химия титана», Ин-т титана, т. II, Изд-во «Металлургия», 1968, с. 212—227.
3. Сорокин И. П. и др. Сб. «Металлургия и химия титана», т. III, Изд-во «Металлургия», 1969, с. 233—238.
4. Сорокин И. П. и др. Сб. «Металлургия и химия титана», Ин-т титана, т. IV, изд-во «Металлургия», 1970, с. 136—144.
5. Олесов Ю. Г. и др. Гидрометаллургия титана, Цветметинформация, 1970.
6. Справочник по технике безопасности и промсанитарии, т. 2. Судпромгиз, 1965, с. 421.
7. Иоффе В. Г. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1964, № 6, с. 125.
8. Metal Industry, 1964, v. 104, p. 794.

Глава VII

КАЧЕСТВО И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО МЕТАЛЛА

Основными примесями в рафинированном металле являются: железо, кремний, хлор, водород, кислород, азот, углерод, хром. Содержание этих примесей в электролитическом рафинированном титане (табл. 12) не превышает их содержания в титане соответствующей твердости магнийтермического производства.

Таблица 12

Содержание примесей в электролитическом металле

НВ, кг/мм²	Содержание примесей, %							
	Fe	Si	Cl	O	H	N	C	Cr
90	0,01	0,020	—	0,03	—	—	0,025	0,034
110	0,03	0,018	0,04	0,04	0,003	0,03	0,017	0,020
130	0,04	0,019	0,045	0,045	0,005	0,03	0,014	0,025
155	0,09	0,018	0,042	0,06	0,005	0,003	0,013	0,020
155	0,15	0,019	0,050	0,06	0,005	0,04	0,015	0,028

Электролитический металл представляет собой отдельные кристаллы или их сростки различной формы и размеров (рис. 27) [1].

Наибольшее влияние на увеличение твердости оказывают примеси железа, хлора, азота, кислорода, водорода и хрома (рис. 28).

На рис. 29 показано содержание примесей в титане различной крупности. Все примеси, за исключением кремния и углерода, концентрируются в основном в мелких ($-1 +0,25$ и $-0,25$ мм) и крупной ($+5$ мм) фракциях. Металл фракции $+5$ мм неоднороден по структуре и состоит из крупных хорошо образованных кристаллов (пластины, иглы и др.), «окатышей», представляющих собой округлые образования мелких дендритных кристаллов и не разрушившихся при гидрообработке мелкокристаллических агрегатов (рис. 30). Из данных табл. 13 следует, что примеси сосредоточены в основном в последних двух образованиях. Это объясняется тем, что при гидрометаллургической обработке из таких мелкокристаллических пористых образований трудно удалить полностью хлор и наиболее загрязненные примесями пылевидные фракции титана.

Таблица 13

Характеристика катодных кристаллов различной структуры

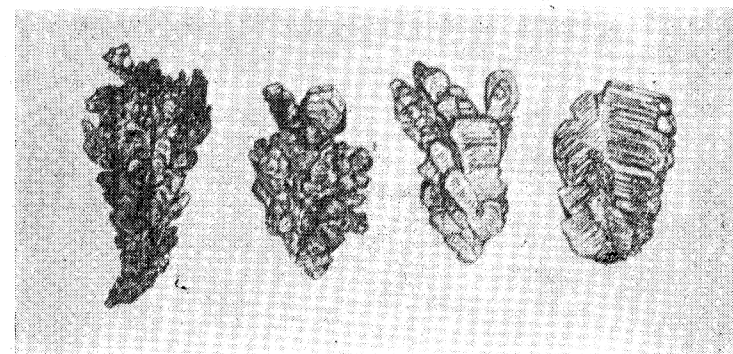
Вид металла	НВ, кг/мм ²	Содержание примесей, %						
		O	Fe	Si	H	N	Cl	C
Кристаллы	81	0,03	0,02	0,01	0,006	0,013	0,005	0,016
Окатыши	137	0,08	0,04	0,01	0,022	0,016	0,005	0,039
Агрегаты	166	0,10	0,04	0,01	0,024	0,030	0,005	0,021

Титановые порошки, полученные методом электролиза с растворимым анодом из отходов титановой губки, характеризуются высоким качеством: малым содержанием вредных примесей (Fe, Cl, C, N, Si и др.), хорошей прессуемостью ($3,5-3,7$ Г/см³), низкой твердостью крупных фракций ($80-100$ кг/мм²) и др.

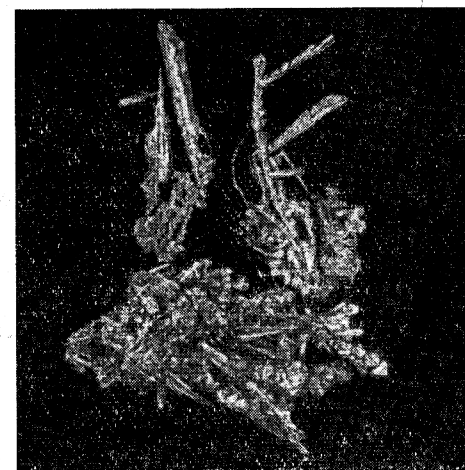
Из-за отсутствия специальных методик качество порошков оценивается по твердости и содержанию вредных примесей, как это принято для крупнокристаллического титана (ЦМТУ-05-73-08).

В табл. 14 приведены данные опытов по рафинированию в электролитах различного состава.

Качество металла, полученного в электролите магниевого производства и смеси чистых солей KCl и NaCl, практически одинаково [2, с. 233]. В металле, полученном в легкоплавком электролите, ниже содержание хлора, однако выше содержание железа. В порошке мелких фракций ($-0,18$ мм) концентриру-



а



б



в

Рис. 27. Некоторые формы кристаллов электролитического титана:

а—пластинчатые кристаллы; б—друзы игольчатых кристаллов; в—кристаллическая губка

ется наибольшее количество примесей. Содержание металлического магния в титане незначительно и не зависит от концентрации $MgCl_2$ в электролите. Качество порошков, полученных во всех трех типах электролитов, находится на уровне лучших сортов титановой губки.

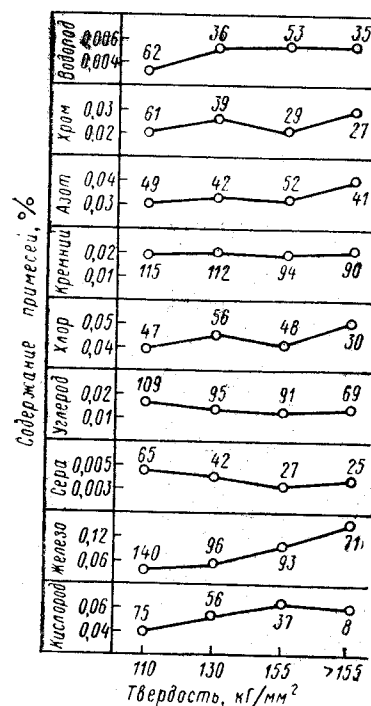


Рис. 28. Содержание примесей в металле различной твердости (цифрами обозначено число анализов)

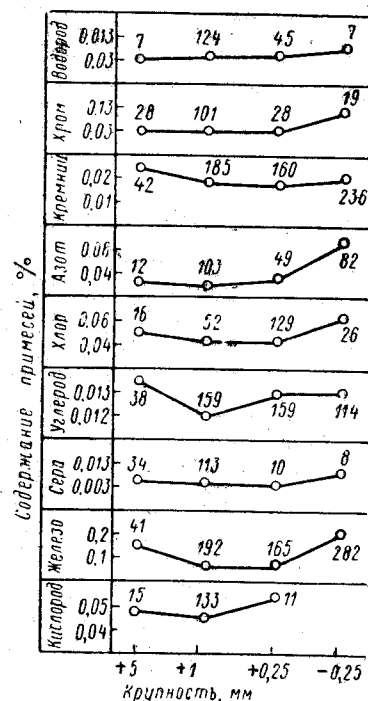


Рис. 29. Содержание примесей в электролитическом титане различной крупности (цифрами обозначено число анализов)

В связи с тем что одним из наиболее перспективных направлений использования титановых порошков является производство из них металлокерамических изделий, представляет интерес изучение основных технологических свойств порошков: насыпной массы, прессуемости, плотности, удельной поверхности, пористости, гранулометрического состава и др. Основные технологические свойства титановых порошков приведены в табл. 15*.

* Данные получены Г. Г. Коломейцем, Э. Д. Тер-Понасяном, М. А. Карповой и Л. М. Эстрах.

Таблица 14

Содержание примесей и твердость порошкообразного титана различной крупности

Электролит	Фракции, мм	Средневзвешенное содержание примесей, %								Средневзвешенная НВ, кг/мм²
		Fe	Cl	C	N	H	Si	O	Mg	
NaCl—KCl	+0,5	0,043	0,055	0,013	0,015	0,003	0,005	0,045	—	107,3
	—0,5+	0,038	0,056	0,014	0,014	0,003	0,005	0,042	—	110,5
	+0,18	0,080	0,071	0,014	0,019	0,036	0,021	—	—	—
Магниевого производства	+0,5	0,045	0,049	0,015	0,016	0,003	0,004	0,037	0,049	114,5
	—0,5+	0,027	0,047	0,013	0,012	0,000	0,003	0,061	0,025	100,5
	+0,18	0,035	0,062	0,015	0,015	0,050	0,022	—	0,068	—
Легкоплавкий	+0,5	0,079	0,027	0,010	0,017	0,003	0,007	—	0,041	143,3
	—0,5+	0,074	0,027	0,013	0,016	0,003	0,007	0,045	0,038	136,4
	+0,18	0,105	0,040	0,015	0,017	0,030	0,025	—	0,040	—

Таблица 15

Технологические свойства титановых порошков

Электролит	Фракционный состав, мм	Насыпная масса, г/см³		Прессуемость, Г/см²	Пористость, %	Удельная поверхность, м²/г	Плотность, г/см³
		с уплотнением	без уплотнения				
NaCl+KCl	—0,5+0,18	1,75	1,41	3,67	19,2	0,206	4,50
	—0,5+0,08	1,87	1,46	3,54	21,5	0,145	4,49
	—0,18+0,04	1,94	1,55	3,59	20,7	0,419	4,52
	—0,08	1,92	1,44	3,21	28,3	0,450	4,45
Магниевого производства	—0,5+0,18	1,74	1,42	3,66	19,3	0,201	4,49
	—0,5+0,08	1,84	1,48	3,53	22,1	0,213	4,49
	—0,18+0,04	1,88	1,49	3,67	19,3	0,335	4,50
	—0,08	1,91	1,41	3,35	26,1	0,393	4,47
Легкоплавкий	—0,5+0,18	1,55	1,21	3,61	20,5	0,153	4,53
	—0,18+0,04	1,62	1,21	3,45	23,9	0,255	4,49

Из данных таблицы следует, что технологические свойства порошков, полученных во всех электролитах, практически одинаковы.

Порошки, полученные при температуре процесса 500°C, имеют более низкую насыпную массу, что объясняется значительно

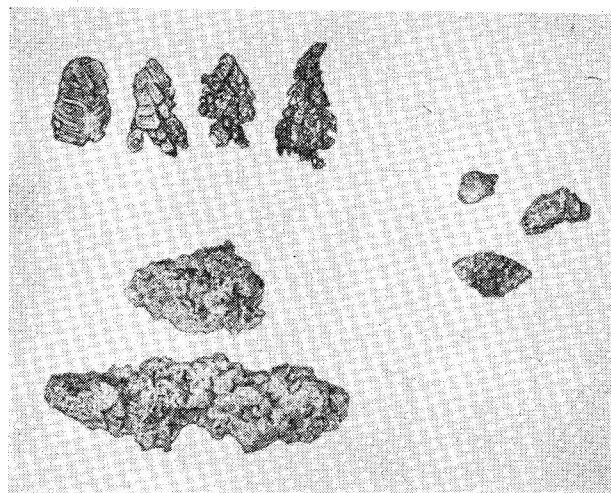


Рис. 30. Различные виды электролитического титана

меньшим средним размером частиц. Несмотря на несколько повышенную твердость такого металла, прессуемость его примерно равна прессуемости порошков, полученных при температуре 700—750°C. Интересно отметить, что технологические свойства порошков фракции $-0,5+0,18$ мм и $-0,18+0,04$ мм (а также фракции $-0,5+0,08$) очень близки, несмотря на увеличение содержания примесей во фракции $-0,18$ мм.

Электролитический порошок содержит вредных примесей меньше, чем гидридно-кальциевые порошки и порошки особой чистоты по ЧМТУ. Только содержание хлора в нем выше, чем в гидридно-кальциевом. Это объясняется тем, что электролитический порошок при его получении находится в тесном контакте с хлорсодержащими соединениями, в то время как при получении порошка гидридно-кальциевым методом такой контакт отсутствует.

Интересно проследить за изменением качества титановых порошков в зависимости от продолжительности их хранения, что важно для потребителей. И. П. Сорокиным с сотр. [2, с. 233] установлено, что при хранении металла при температуре 18—20°C в течение 5 суток изменения качества порошка не происхо-

дит. Увеличение продолжительности срока хранения до 15 суток приводит к увеличению твердости в среднем на 5 НВ; изменения содержания кислорода при этом не наблюдается. После хранения в течение 15 суток при температуре окружающей среды 8—10°C качество металла фракции $-0,5+0,18$ мм не изменяется, при температуре 12—20°C твердость металла изменяется на 1—8 НВ; при 28°C прирост твердости составляет 8 НВ. Установлено, что прирост твердости металла крупностью $-0,5+0,18$ мм в 2 раза выше, чем металла крупностью $-0,5+0,5$ мм. Содержание кислорода при этом, как и в предыдущих опытах, не изменяется. Хранение (2—6 месяцев) электролитического титана, содержащего остаточный хлор в пределах от 0,04 до 0,4%, не вызывает увеличения влажности и твердости металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гопиенко В. Г. и др. ЖПХ, 1966, № 3, с. 577—584.
2. Сб. «Металлургия и химия титана» (Институт титана), т. III. Изд-во «Металлургия», 1969.

Глава VIII

ПЛАВКА РАФИНИРОВАННОГО ТИТАНА

При электролитическом рафинировании отходов титана и сплавов на его основе часть катодного металла получается в виде крупных кристаллов, которые целесообразно перерабатывать методом вакуумно-дуговой плавки. Как отмечалось, электролитический титан отличается от магнетермического губчатого титана более низким содержанием основных примесей и более высокой однородностью, что объясняется, очевидно, лучшим перемешиванием порошкообразного материала. Некоторые партии электролитического катодного металла, имеющие твердость 80—85 НВ, приближаются по качеству к иодидному титану.

Однако особенности фракционного состава электролитического металла и несколько повышенное по сравнению с губчатым титаном содержание в нем водорода потребовали разработки технологии вакуумно-дуговой плавки рафинированного титана как методом плавки прессованного электрода, так и с нерасходуемым электродом.

Предварительные исследования на крупнолабораторных печах (слиток до 10 кг) показали, что смешением различных количеств электролитического и губчатого титана получают композиции, соответствующие средневзвешенному составу. Расхо-

дующие электроды (диаметром 80 мм и массой 7—10 кг) прессовали на гидравлическом прессе с усилием 100 т и затем переплавляли при одинаковом режиме (силе тока 2—2,4 ка, напряжение 25—30 в) одним переплавом в кристаллизатор диаметром 120 мм.

В табл. 16 приведены твердость и химический состав исходного сырья для прессования, определенные по методикам для губчатого титана, а также среднее значение твердости, замеренной на темплетях, вырезанных из средней части слитка, и химический состав полученных слитков.

Таблица 16

Характеристика исходной шихты и полученных лабораторных слитков

Количество введенного сырья, %		Средняя плотность прессованных электродов, г/см ³	Среднее значение твердости слитков НВ, кг/мм ²	Содержание примесей, %					
электролитический титан	титановая губка			Fe	C	N	Si	O	H

Контрольные пробы исходного сырья по МРТУ 14 № 1964

100	—	—	136	0,03	0,012	0,055	0,02	0,03	0,006
—	100	—	107	0,03	0,015	0,014	0,02	0,03	0,003

Слитки, выплавленные на крупнолабораторной печи

—	100	3,33	113	0,040	0,025	0,019	0,020	0,030	0,003
10	90	3,36	116	0,040	0,015	0,025	0,025	0,040	0,0045
50	50	3,44	124	0,035	0,021	0,021	0,025	0,055	0,0048
100	—	3,50	137	0,051	0,020	0,030	0,020	0,060	0,006

Во время плавки шихты с высоким содержанием электролитического титана наблюдались повышенные газовыделение и ионизация. Наружная поверхность полученных слитков не отличалась от таковой для слитков из губчатого титана. При исследовании макроструктуры темплетов, вырезанных из разных частей слитков, не обнаружено разницы в кристаллизации слитка по сравнению со слитками, выплавленными из магнетермического металла.

Таким образом, лабораторными исследованиями показано, что в шихту для плавки можно вводить электролитический рафинированный титан (фракции —5+0,25 мм) в любом количественном соотношении с титановой губкой, а также плавить его самостоятельно. Выплавка слитков титановых сплавов с использованием катодного металла, полученного электролитическим рафинированием промышленных сплавов и содержащего некоторое количество легирующих элементов (алюминий, ванадий и др.), проходит аналогично выплавке слитков титана из титано-

вой губки. В этом случае в шихту по расчету добавляются необходимые легирующие добавки. Сходимость фактического химического состава и механических свойств получаемых при этом сплавов с расчетными довольно хорошая.

Вследствие несоизмеримости крупности электролитического металла с размерами кусков товарного губчатого титана (—70+2 мм) получение промышленных прессованных электродов хорошего качества затруднено. Наиболее целесообразно электролитический титан вводить в шихту в виде таблеток (брикетов) диаметром 30 мм и высотой 15—20 мм, отпрессованных на таблет-прессе ВН-1301.

Вылавка промышленных слитков (500—700 кг и более) с использованием в шихте различных количеств рафинированного мелкокристаллического металла в целом не имеет существенных отличий от плавки серийных титановых сплавов.

Наглядным примером этого может служить выплавка промышленной партии слитков Ti—Al—V сплава по 700 кг каждый. В шихте использовали катодный металл после рафинирования отходов распространенного промышленного титанового сплава типа ВТ6 (5,2% Al, 2,0% V, остальное—титан). Химический состав и твердость трех характерных партий полученного катодного металла (сокращенно ТЭРС), использованного для выплавки слитков сплава, приведены в табл. 17.

Таблица 17

Свойства катодного металла (ТЭРС), полученного рафинированием отходов сплава Ti—Al—V

Сорт	НВ, кг/мм ²	Содержание примесей, %								Остаток легирующих элементов, %	
		Fe	C	S	Cl	N	O	H		Al	V
ТЭРС-110	108	0,04	0,013	0,01	0,03	0,016	0,04	0,037		0,10	0,130
ТЭРС-130	130	0,03	0,013	0,01	0,01	0,039	0,05	0,051		0,18	0,085
ТЭРС-155	143	0,04	0,011	0,01	0,03	0,039	0,06	0,046		0,42	0,170

Долегирование ТЭРС до состава серийного сплава проводили подшихтовкой алюминивно-ванадиевой лигатуры и добавкой ~20% кондиционной стружки этого же сплава.

Плавку слитков проводили по обычной серийной для плавки титановой губки технологии на печах типа УВД-1 с нерасходуемым графитовым электродом. Первый переплав осуществляли в кристаллизатор диаметром 400 мм, второй — 500 мм. В процессе первого переплава наблюдали некоторое понижение вакуума (остаточное давление в печи повышалось до 300—350 мм рт. ст.), а также повышенную ионизацию, которая, по-видимому, вызвана наличием пылевидных частиц титана в шихте, образующихся

Химический состав и механические свойства опытно-промышленных

Номер слитка	Состав шихты	Место отбора проб	Химический				
			Fe	C	N	Si	O
1	100% ТЭРС	Периферия	0,04	0,021	0,028	0,010	0,08
		Центр	0,05	0,018	0,032	0,010	0,06
2	ТЭРС+20% стружки дошихто- ванной	Периферия	0,05	0,019	0,038	0,016	0,07
		Центр	0,04	0,022	0,040	0,014	0,05

Примечание. При выплавке слитка № 1 использован металл ТЭРС-130.

вследствие недостаточной механической прочности брикетов электролитического титана при транспортировке их и загрузке в бункера.

Слиток, выплавленный из шихты, содержащей 100% электролитического титана, после первого переплава имел более пористую по сравнению с серийными слитками боковую поверхность. После второго переплава эти слитки не имели каких-либо отличий от товарной магнетермической титановой губки.

Химический состав и механические свойства полученных слитков (табл. 18), а также изучение макроструктуры показывают их полное соответствие требованиям технических условий на этот сплав.

В заключение можно сказать, что для получения компактного металла из мелкокристаллического рафинированного титана вполне пригодна технология вакуумно-дуговой плавки, разработанная для плавки магнетермической титановой губки, с тем лишь отличием, что порошкообразный материал перед плавкой необходимо спрессовывать в прочные таблетки (брикеты).

Мероприятия по технике безопасности при плавке электролитического рафинированного металла должны быть такими же, как и при вакуумно-дуговой плавке магнетермической титановой губки.

Основная опасность при дуговой вакуумной плавке—прожигание стенки кристаллизатора электрической дугой и проникновение воды в печное пространство. Чтобы этого не допускать, необходимо строго соблюдать установленный электрический режим плавки, обеспечить хорошее охлаждение водоохлаждаемых узлов печи, применять достаточно прочные расходные электроды во избежание их обрыва в процессе плавки и тща-

Слитков, выплавленных с использованием металла ТЭРС

состав, %			Механические свойства				
H	Al	V	HB, кг/мм ²	σ_B , кг/см ²	δ , %	ψ , %	α_H , кг-м/см ²
0,002	0,56	0,14	164	56,1	26,4	49,3	9,7
0,003	0,48	0,14	—	55,4	30,4	53,8	13,5
0,003	4,6	1,9	239	77,8	17,2	43,5	11,3
0,004	4,66	1,88	—	78,4	16,9	41,5	10,9

марки ТЭРС-155; слитка № 2—смесь партий марки ТЭРС-110 и

тельно их центрировать по оси кристаллизатора. Должна надежно работать также система автоматического отключения печи при попадании в нее воды или падении давления воды в сети ниже допустимой нормы. Печь должна быть оснащена высокопроизводительной вакуумной установкой со специальными быстродействующими задвижками и аварийным клапаном, отрегулированным на давление 0,1—0,2 атм. Управление печью во время плавки должно осуществляться дистанционно.

Учитывая, что мелкие фракции электролитического титана (ниже 80 мкм) являются пожаро- и взрывоопасным материалом, необходимо избегать пылеобразования при прессовании брикетов и всевозможных их перегрузках и пересыпаниях, а также обеспечить шихтовочное отделение мощной вытяжной вентиляцией и регулярно производить уборку этого помещения влажным способом.

Глава IX

ПРИМЕНЕНИЕ РАФИНИРОВАННОГО ТИТАНА

Метод электролитического рафинирования позволяет получить основную массу металла в форме крупных кристаллов, пригодных непосредственно для выплавки слитков. Выплавленный металл по содержанию вредных примесей и механическим свойствам не отличается от слитков из магнетермической губки и может с успехом применяться в тех же областях. Товарные фракции металла мельче 0,5—1,0 мм могут использоваться с

большим экономическим эффектом в ряде других областей техники—в металлокерамике, для создания антикоррозионных покрытий и т. д.

В табл. 19 приведены ориентировочные данные о возможных областях применения электролитического титана различной крупности.

Таблица 19

Возможные области применения электролитического титана

Фракция, мм	Области применения
+1	Выплавка слитков серийных сплавов; получение высокочистых насыщенных водородом гидридов титана
—1+0,5	Выплавка слитков серийных сплавов; изготовление сварочных электродов методом экструзии; фильтров грубой очистки; металлокерамических заготовок методом взрывного прессования
—0,5+0,18	Изготовление методами металлокерамики конструкционных деталей, фильтров и др.
—0,18—0,08	Изготовление пористых и компактных изделий и заготовок методами металлокерамики (ленты, пористых фильтров тонкой очистки, геттеров и др.); создание антикоррозионных покрытий. Применение в пиротехнике

Указанные гранулометрические пределы довольно условны и могут изменяться в зависимости от требований потребителя.

Ниже приведены данные о применении титана в указанных областях (кроме плавки слитков, см. гл. VIII).

1. ПРОИЗВОДСТВО КОМПАКТНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ ДЕТАЛЕЙ

Несмотря на невысокую чистоту первых партий порошков, получаемых в 40—50-х годах, из них удалось изготовить небольшие конструкционные детали с удовлетворительными механическими свойствами при высоком экономическом эффекте. Были получены, например, титановые корпуса подшипников для реактивных двигателей [1] (вес 2,7 кг, диаметр 293 мм) стоимостью на 25% ниже стоимости корпуса, изготовленного ковкой с последующей механической обработкой. Необходимо отметить, что невысокая чистота порошков и некоторые особенности технологии их получения обуславливали необходимость операции проковки спеченных изделий или повторного подпрессовывания и спекания.

Производство компактных конструкционных изделий развивается также в США [2]. Согласно сообщениям, в авиапромышленности применяются заклепки, изготовленные из порошка

сплава, запорные кольца для самолетов, лопасти компрессоров. Изготовлены и испытаны диски и седла клапанов из нелегированного порошка. Стоимость высокопрочных пластин гидроразрывных поршней значительно снижается при замене операцииковки металлокерамическим методом. Указывается на изготовление соединительных муфт, гаек, деталей трубопроводов и др. Применение метода порошковой металлургии позволило вдвое снизить стоимость титановых фитингов. В зависимости от сложности формы стоимость титановых фитингов на 20—100% выше стоимости фитингов из нержавеющей стали, однако титановые фитинги гораздо более коррозионно стойкие и значительно более легкие.

Освоение производства мелкокристаллического электролитического металла в опытно-промышленном масштабе позволило организовать серийное производство малогабаритных конструкционных деталей (типа втулок, фланцев, крышек, гильз и т. д.) на одном из отечественных машиностроительных заводов [3]. При этом почти вдвое уменьшился расход металла (ранее эти детали изготавливались из титанового проката сплава BT1-1), снизилась трудоемкость процесса и себестоимость (табл. 20).

Таблица 20

Сравнительные технико-экономические показатели производства конструкционных деталей из проката сплава BT1-1 и электролитического титана, % [4, 5]

Тип детали	Прокат		Порошок	
	вес заготовки	стоимость металла на 1 деталь	вес заготовки	стоимость металла на 1 деталь
Корпус	100,0	100,0	53,2	25,6
Кольцо корпуса	100,0	100,0	55,5	24,5
Крышка корпуса	100,0	100,0	41,6	24,1

При изготовлении одной тонны таких деталей методами порошковой металлургии достигается экономия от 8 до 10 тыс. руб. на 1 т использованного титана. В качестве исходного сырья применяется электролитический порошок крупностью —0,5+0,18 или —0,5+0,08 мм с твердостью не выше 155 ед. HB [3, 4, 5].

Содержание примесей в исходном металле не должно превышать, % (по массе): 0,06 Fe; 0,08 O; 0,04 H. В спеченных изделиях содержание водорода не превышает 0,008%, кислорода—0,14%.

Спрессованные при давлении 6—7 т/см² заготовки спекаются в вакууме 10^{−3}—10^{−4} мм рт. ст. при температуре 1100—1050°C. Механическая обработка спеченных деталей производится по 7—8-классам чистоты по допускам 1-го класса. Пористость готовых деталей не превышает 10—15%.

В результате исследования механических свойств стандартных образцов из электролитических порошков установлена возможность получения без повторного прессования иликовки компактных изделий со свойствами, приближающимися к свойствам плавленного титана.

2. ПРОИЗВОДСТВО ФИЛЬТРОВ

Пористые титановые фильтры широко применяются в отечественной и зарубежной практике для очистки агрессивных газов, фильтрования технологических растворов, нефтепродуктов и т. д. Фильтры имеют достаточно высокую механическую прочность, коррозионноустойчивы и могут применяться при относительно высоких температурах и давлениях. По сравнению с керамическими, проволочными и тканевыми фильтроэлементами титановые металлокерамические фильтры проще по конструктивному исполнению, имеют больший срок службы и более высокую коррозионную стойкость. Кроме того, они легче поддаются регенерации для многократного повторного использования.

Изменяя режимы прессования и спекания, а также гранулометрический состав исходного порошка, можно регулировать в широких пределах пористость, а значит, пропускную способность фильтров и качество фильтрации (табл. 21).

Таблица 21

Зависимость пористости титановых изделий от давления прессования и крупности порошка [6]

Свойства изделий	Крупность порошков, мм								
	—0,5+9,25			—0,25+0,044			—0,044		
Давление прессования, кг/см ²	1600	2700	5400	1600	2700	5400	1600	2700	5400
Плотность: г/см ³	2,99	3,52	3,91	2,77	3,51	3,90	2,85	3,50	3,95
% от теоретической	67,19	79,10	87,86	62,24	78,87	87,64	64,04	78,65	88,76

3. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТИТАНОВЫХ СВАРОЧНЫХ И НАПЛАВОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Прутки и проволока из титана и его сплавов, в том числе сварочная проволока, составляют в США 17—20% от общей массы полуфабрикатов из титана [7]. В настоящее время проволока производится путем многократного волочения прокованных из слитков заготовок. К недостаткам такой технологии изго-

товления сварочных электродов относится, наряду с трудоемкостью и низким выходом годного, трудность получения титанового сплава с равномерным распределением в нем тугоплавких легирующих компонентов типа карбидов, вольфрама, бора и др. Достаточно равномерное распределение легирующих добавок было достигнуто благодаря применению метода порошковой металлургии [8]. Упрощение технологии и уменьшение количества отходов позволило снизить стоимость изделий.

В качестве исходного материала использовали электролитический титан, содержащий 0,015% Fe; 0,04% O; 0,012% N; 0,07% Cl; твердость металла 114 HB. Методами экструзии были получены как нелегированный электродный материал (типа BT1-1), так и титановые наплавочные электроды, легированные тугоплавкими соединениями. В качестве последних применяли порошки карбида вольфрама (—0,02 мм) и бора (—0,06 мм), а также бориды титана (—0,04 мм). Шихту, содержащую 3—13% легирующих компонентов, прессовали в брикеты диаметром 38 мм и высотой 40 мм. Давление прессования 4 т/см². После 4-часового спекания в вакууме 10⁻⁴ мм рт. ст. при температуре 950—1000°C прессовки имели плотность 80—85%.

Проведено исследование влияния термомеханических режимов экструзии и геометрии матриц на качество электродов. Полученные по оптимальным режимам электроды содержали 0,008% Н и 0,14% О и имели равномерное распределение легирующих элементов по длине. Твердость наплавов, изготовленных с использованием таких электродов, составляла 440—490 ед. по Виккерсу, что удовлетворяло техническим условиям.

4. ПРОИЗВОДСТВО ГЕТТЕРОВ

Увеличение надежности и долговечности электровакуумных радиотехнических устройств и стабильности их характеристик в значительной степени определяется возможностью поддержания высокой степени разрежения. Для обеспечения разрежения применяют компактные (нераспыляемые) или пленочные (распыляемые) газопоглотители, в том числе и из титана. Согласно данным работы [7], объем производства титановых геттеров из титана в США превышает 20 т/год.

Для производства нераспыляемых газопоглотителей и газопоглотителей типа БАТИ применяют особочистые гидридно-кальциевые порошки титана. Успешно прошли испытания электролитические порошки титана [9], себестоимость которых гораздо ниже гидриднокальциевых. К тому же содержание примесей в электролитических порошках в 2—7 раз ниже, чем в гидриднокальциевых, что особенно важно при производстве распыляемых геттеров типа «БАТИ». Применение электролитических порошков в этом случае позволило повысить выход бария в зеркало при значительном уменьшении газовыделения (с 23

до 6 лмк). Электролитические порошки позволили также повысить емкость газопоглощения (по водороду) у нераспыляемых геттеров на 10—20%.

5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРОШКОВ В ДРУГИХ ОБЛАСТЯХ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

Наряду с производством металлокерамических изделий весьма перспективным является использование порошков титана, в том числе и гидридов, в других областях народного хозяйства, где объемы потребления могут оказаться сопоставимыми, а возможно, и превосходящими объемы потребления порошковой металлургией.

Гидрид титана может использоваться как источник водорода в производстве пенометаллов [12]. Гидрид титана может служить исходным сырьем при производстве карбидов титана. Известно применение гидрида в качестве катализатора химических процессов [10, 11].

В работе [11] сообщается о возможности применения порошка титана в качестве наполнителя для пластмасс. Титан при этом повышает износостойкость, твердость и теплопроводность тефлона и нейлона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Modern Metals, 1957, v. 19, № 1, p. 48.
2. Precision Metal, February, 1968, v. 26, № 2, p. 31—39.
3. Воробьев Б. Я. и др. Цветные металлы, 1970, № 7, с. 65.
4. Устинов В. С. и др. Цветные металлы, 1970, № 5, с. 79—81.
5. Устинов В. С. и др. Цветные металлы, 1970, № 8, с. 73—76.
6. Sossi M., Zuliani G. La metallurgia italiana, 1967, № 7, 582.
7. Кручер Г. Н. Применение и производство титановых полуфабрикатов за рубежом. Цветметинформация, 1966.
8. Живов Л. И. и др. Цветные металлы, 1968, № 12, с. 84—85.
9. Иофис И. А. и др. Сб. «Применение титана в промышленности». Изд-во «Металлургия», 1970, с. 124—127.
10. Petrol Eng., 1958, v. 30, № 12, p. 16.
11. Precip. Metal Mold, 1962, № 10, p. 20.
12. Патент (США) № 2751289, 1956.

Глава X

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ

Ниже приведена структура себестоимости электролитического рафинированного металла, полученного в опытно-промыш-

ленном масштабе в один из начальных периодов работы (табл. 22).

Таблица 22

Структура себестоимости рафинирования отходов титана

Наименование статей	Затраты на 1 т титана, %
I. Сырье и основные материалы:	
отходы титановой губки и стружки	5,2
тетрахлорид титана	0,6
хлориды калия и натрия осушенные	1,3
кислота соляная	0,5
аргон	3,7
прочие материалы	1,8
Итого	13,1
II. Энергетические затраты (электроэнергия технологическая, вода на технические нужды, сжатый воздух, пар)	5,4
Итого	5,4
III. Зарплата основных рабочих с начислениями	7,7
IV. Цеховые расходы	70,1
V. Общезаводские расходы	3,7
Полная себестоимость	100,0

Данные структуры себестоимости показывают, что наибольшие затраты—это цеховые расходы.

Увеличенный расход сырья, материалов и повышенные энергетические затраты (по сравнению с проектом) связаны с низким качеством перерабатываемого сырья, несовершенством учета поступающих и расходующихся в цехе материалов, а также с проведением ряда опытов при неоптимальных режимах вследствие исследовательского характера работы.

Анализ технологических показателей позволил предложить для расчетов экономической эффективности метода электролитического рафинирования титановых отходов несколько вариантов.

Для расчетов себестоимости за основу приняты перспективные технологические показатели при условной мощности промышленного цеха порядка 3000 т по рафинированному металлу (табл. 23).

В табл. 24 показана себестоимость рафинированного металла при различных технологических показателях процесса.

В настоящее время по электролитическому способу переработки отходов продолжаются исследования, которые приведут

Таблица 23

Исходные данные для расчета

Наименование	Перспективные	По лучшим опытно-промышленным данным
Выход по току, г/а·ч	0,55	0,4
Сила тока, ка	14×2=28	7×2=14
Число электролизеров, шт.	33	90
Продолжительность работы в сутки, ч	24	24
Расход сырья, т	1,5	1,54
Расход электроэнергии переменного тока, тыс. кВт·ч	5,4	7,76

Таблица 24

Структура себестоимости электролитического титана

Наименование затрат	Перспективные расчеты, %	Лучшие показатели цеха электролиза, %
Сырье и основные материалы	23,9	24,8
Энергозатраты	20,8	14,8
Зарплата основных производственных рабочих с начислениями	12,8	9,8
Цеховые расходы	29,2	42,8
Общезаводские расходы	12,3	6,8
Внепроизводственные расходы	1,0	1,0
Полная себестоимость	100,0	100,0

к дальнейшему улучшению технологических показателей и соответственно экономики процесса.

Результаты расчетов по перспективному варианту близки к полученным Горным бюро США при анализе работы электролизера на 10 ка (~1,2 дол. за 1 кг рафинированного металла без учета стоимости сырья и капитальных затрат).

Сравнительные расчеты [1] показывают, что при большом объеме производства себестоимость металла, полученного электролитическим рафинированием титановых отходов, примерно равна себестоимости магниетермической губки. Кроме того, авторы подчеркивают, что народнохозяйственная эффективность использования титановых отходов значительно выше, так как в 1,5—2 раза снижаются капитальные вложения в энергетику, практически полностью отпадают затраты на добычу титанового и магниевого сырья.

Представляют интерес выполненные [2] расчеты сравнительной экономической переработки отходов титана различными способами. Если принять экономическую эффективность переработки некондиционных отходов титана на шлаки за единицу, то производство из отходов тетрахлорида составит 1,1—1,2 единицы, ферротитана 0,1—1,1, электролитическое рафинирование с использованием рафинированного металла при плавке слитков 2,5—2,7, с использованием мелкокристаллических фракций в порошковой металлургии 3,7—7,5 условных единиц.

Экономические перспективы использования электролитических порошков рассмотрены в работе [3]. Показано, что производство 1 т деталей из титанового порошка взамен титанового проката дает экономию от 8 до 10 тыс. руб. (при цене на электролитический порошок, вдвое превышающей цену на губку ТГ-130).

ЛИТЕРАТУРА

1. Устинов В. С. и др. Сб. «Металлургия и химия титана», т. VI. Изд-во «Металлургия», 1970, с. 104—106.
2. Грацерштейн И. М., Канюк А. И. Экономика использования отходов титанового производства. Цветметинформация, 1969.
3. Устинов В. С. и др. Цветные металлы, 1970, № 8, с. 73—76.