Лабораторна робота

ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНА ПЕРЕРОБКА КАТОДНИХ ОСАДІВ ТИТАНУ

***Мета роботи*:**

– вивчення хімізму і технології процесу переробки некондиційних титанових відходів методом електролітичного рафінування для отримання титанового порошку;

– отримати навики проведення в лабораторних умовах гідрометалургійної обробки катодних осадів титану для отримання титанового порошку;

– опанувати технологічними розрахунками.

Теоретична частина

Титан – легкий, міцний, тугоплавкий, стійкий в агресивних середовищах метал. У сучасній техніці титан широко використовують як у вигляді чистого металу (наприклад, деталі електронного обладнання; порошок титану використовують як геттер – поглинач газів), так і у вигляді титанових сплавів.

При кімнатній і підвищеній температурах титанові сплави мають явні переваги перед сплавами на основі заліза і алюмінію. В них поєднуються декілька цінних споживчих властивостей: мала питома вага, висока питома міцність, корозійна стійкість, термостійкість, інертність щодо тканин людського організму, сплави з нікелем володіють пам’яттю форми. Тому сплави титану застосовують в космічній техніці, літакобудуванні, судно-будуванні, для хімічного обладнання, в харчовій промисловості, медицині та ін.

Зі сполук титану найбільше застосування має діоксид титану, який використовується в основному для виготовлення фарб як білий пігмент. Нижчі хлориди титану є хорошими каталізаторами у виробництві ряду хімічних сполук. Широко використовують тугоплавкі сполуки титану (карбіди, нітриди, бориди) як термостійкі та зносостійкі покриття.

З розвитком промислового виробництва титану виникла потреба переробки його відходів. В даний час одним з перспективних методів переробки відходів титану є метод електролітичного рафінування в

розплавлених середовищах. Застосування методу електролітичного рафінування дозволяє отримувати високочисті титанові порошки заданого гранулометричного складу, а також сплави в порошкоподібному стані, що леговані різними хімічними елементами. Порошки титану та його сплавів потрібні для ряду галузей промисловості, а також можуть бути використані для економічного виробництва різноманітних заготовок і виробів методами порошкової металургії.

Розвиток порошкової металургії титану грунтується на використанні різних технологій і, в першу чергу на переробці відходів. Під час виробництва титану та його сплавів, виробів з них в сукупності утворюється відходів більше 70 % від вихідної титанової губки. Близько 50 % від кількості всіх відходів титану і його сплавів, що утворюються, є некондиційними відходами. Ці відходи не можна підшихтувати в плавку через великий вміст в них кисню, азоту та інших домішок, а також із-за неконтрольованого вмісту легуючих елементів (алюмінію, мангану, ванадію, стануму та ін.). Такі відходи або значну частину з них вигідно переробляти в порошок електролітичним рафінуванням.

Процес електролітичного рафінування титану полягає в анодному розчиненні чорнового металу, забрудненого домішками, і виділенні чистого металу на катоді.

На титановому аноді, в першу чергу, відбувається реакція:

$$\mathrm{Ti} - 2\bar{e} = \mathrm{Ti}^{2+} \qquad (1)$$

з найбільш електронегативним потенціалом ($\varphi^0 = -1{,}821$ В) щодо хлорного електроду порівняння. При анодній щільності струму $i_a \leq 0{,}1$ А/см^2 практично утворюються йони Ti^{2+}. У міру збільшення поляризації відбувається реакція

$$\mathrm{Ti} - 3\bar{e} = \mathrm{Ti}^{3+} \qquad (2)$$

і з більш електропозитивним потенціалом ($\varphi^0 = -1{,}682$ В).

У міру підвищення анодної щільності струму зменшується частка від загальної кількості електрики, що витрачається на утворення йонів Ti^{2+}, і

зростає частка, що витрачається на утворення йонів Ti^{3+}. При анодній щільності струму в межах 0,4...0,5 А/см^2 йони Ti^{2+} і Ti^{3+} переходять в розплав в рівних частках.

На катоді спочатку відбувається найбільш електропозитивна реакція:

$$Ti^{3+} + \bar{e} = Ti^{2+}, \quad (3)$$

а потім у міру збільшення поляризації:

$$Ti^{3+} + 3\bar{e} = Ti, \quad (4)$$

$$Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti. \quad (5)$$

Практика електролітичного рафінування показує, що титан від заліза, силіцію, кисню, водню і азоту очищається задовільно. Легуючі метали разом з титаном переходять з анода в електроліт, не зважаючи на порівняно велику відмінність потенціалів титану від їх потенціалів (табл. 1), а їх йони більшою або меншою мірою розряджаються на катоді разом з йонами титану.

Таблиця 1 – Значення стандартних потенціалів металів щодо хлорсрібного електрода в розплавах NaCl–KCl при температурі 850 °С

Металл	Mn	Zr	Ti	Al	V	Cr	Fe	Mo
Стандартний потенціал, В	–1,41	–1,36	–1,35	–1,24	–1,08	–0,97	–0,88	–0,65

З даних табл.1 виходить, що, під час електролітичного рафінування титанових сплавів манган і цирконій, що мають більш негативний потенціал, ніж титан, переходитимуть в розплав в першу чергу або одночасно з титаном. Алюміній, ванадій і хром з позитивнішим потенціалом, ніж у титану, в основному накопичуються в анодному матеріалі та лише за певних умов (низькі анодні щільності струму) можуть частково переходити в розплав. Молібден і інші електропозитивні метали (станум, мідь і залізо) можуть бути повністю збережені в анодних залишках.

Поведінка металів на аноді частково визначається тим, що тверді розчини, маючи певний потенціал, при розчиненні утворюють йони обох компонентів сплаву. Вони, накопичуючись в розплаві, сумісно розряджаються, оскільки на катоді спостерігається деполяризація з утворенням твердих розчинів або інтерметалідів. Частина електропозитивних металів-домішок залишається на аноді у вигляді порошку. З часом утворюється щільний шар шламу, що перешкоджає потраплянню розплаву до основного металу та стає анодом. При більш електропозитивній поляризації утворюються йони більш електропозитивних домішок, що розряджаються на катоді.

При рафінуванні відходів титанової губки зазвичай застосовують електроліти: NaCl–KCl (еквімолярна суміш), відпрацьований електроліт магнієвого виробництва, легкоплавкий електроліт NaCl–KCl–$MgCl_2$ (40 % $MgCl_2$). Перші два електроліти використовують для отримання крупнокристалевого і порошкоподібного титану, останній – для отримання дрібних порошків. Нижчі хлориди в електроліт додають у вигляді плаву з хлоридами натрію і калію. Приготування плаву відбувається в спеціальному реакторі пропусканням пари $TiCl_4$ через суміш твердих або рідких хлоридів і несортної титанової губки.

Електролізером є герметизований апарат, в якому в атмосфері аргону процес ведуть із застосуванням насипного анода і катода із сталі. Отриманий катодний титан складається з добре огранованих гексагональних або голчастих кристалів розмірами до 15...20 мм.

На гранулометричний склад катодного металу істотно впливає температура процесу: підвищення температури сприяє зростанню крупних кристалів титану, утворенню міцних зростків кристалів. При зниженні температури до 700 °С розміри кристалів зменшуються, при 600 °С отримують виключно порошкоподібний титан. Температура процесу істотно впливає також на вміст електроліту в катодному осаді, який коливається від 10 до 30 % за температури 850 °С та від 30 до 50 % за температури 750 °С. При отриманні

порошків вміст електроліту в катодному осаді складає 60...80 %. Чим більший розмір мають кристали титану, тим менша кількість електроліту міститься в осаді. У свою чергу, розміри кристалів отриманого металу залежать також від концентрації нижчих хлоридів титану, катодної і анодної щільності струму, тривалості одиничного процесу електролізу.

Таким чином, катодні осади, що отримані при електролітичному рафінуванні відходів титану, містять разом з кристалевим титаном, захоплений з ним електроліт. Останній є розплавом галоїдних солей лужних і лужноземельних металів з незначною кількістю нижчих хлоридів титану.

Відокремлівати кристалевий титан можна двома способами: методом дистиляції при високій температурі і методом вилуговування слабким розчином соляної кислоти. Метод вакуумної дистиляції є продуктивнішим, але його застосування зв’язано з використанням дорогої апаратури, великою витратою енергії, трудністю регенерації складових електроліту.

Метод вилуговування простіший в апаратурному оформленні, економічніший і в даний час відпрацьований в дослідно-промисловому виробництві.

Гідрометалургійна обробка складається з наступних ділянок: дроблення катодного осаду, вилуговування, подрібнення, гідрокласифікація, мокре розсівання, знежирення, сушіння та затарювання металевого титанового порошку.

Дроблення катодного осаду титану здійснюється в дві стадії на щічних дробарках до розмірів кусків 20 мм і 5 мм відповідно. Роздрібнений катодний осад подається на вилуговування, яке здійснюють в дві стадії в агітаторах періодичної дії з рамною мішалкою. У зв’язку з тим, що в катодному осаді містяться нижчі хлориди титану, які гідролізуються у водних розчинах, осад вилуговують в слабких розчинах кислот.

На першій стадії катодний осад вилуговується в 1 %-ом розчині соляної кислоти при співвідношенні Т:Р = 1:5 протягом 30 хвилин. Катодний осад

завантажують порціями при працюючій мішалці і включеній витяжній вентиляції, оскільки вилуговування супроводжується виділенням водню:

$$TiCl_4 + HCl = TiCl_3 + 0{,}5H_2. \quad (6)$$

Після вилуговування відпрацьований солянокислий розчин без відстоювання піддають декантації за допомогою сифона. Розчин із захопленим тонкодисперсним порошком надходить для фільтрування на нутч-фільтр.

Друга стадія вилуговування здійснюється в 0,5 %-ом розчині соляної кислоти за таким самим режимом.

Після вилуговування порошок три рази промивають в агітаторі. Тривалість кожного відмивання 10 хвилин при співвідношенні Т:Р = 1:5. Промитий порошок подрібнюють в стержньовому млині. Катодний метал подрібнюють при співвідношенні мас метал:стержні:вода = 1:1:1. Подрібнений порошок завантажують в гідравлічний конічний класифікатор періодичної дії. Для перемішування пульпи конус обладнаний мішалкою. У конусі дрібний порошок (фракція –0,08 мм) вимивається висхідним потоком води, злив надходить на нутч-фільтр. Порошок після відокремлення тонкодисперстної частини подають на сита для мокрого розсівання. Кожну отриману фракцію зневоднюють на центрифузі, сушать у вакуумних шафах і затарюють окремо.

Експериментальна частина

Прилади і матеріали: механічна мішалка; термометр; сушильна шафа; пристрій типу “Ротап” для розсівання порошків; аналітичні ваги; ареометри для розчинів з густинами в межами від 1,0 до 1,1 г/см^3; фарфоровий реакційний стакан місткістю 500 мл; мірний циліндр на 100 мл; мікробюретка на 5 мл; піпетки; колба Бунзена; лійка Бюхнера; фільтрувальна тканина; затискне кільце; вакуум-насос; трійник із двома кранами; випарні чаші; 0,2 н. розчин HNO_3; 0,05 н. розчин $Hg(NO_3)_2$; 0,1 н. розчин NaOH; 0,05 н. розчин NaCl; катодний осад титану; 0,5 %-й, 1 %-й та 3 %-й розчини HCl; змішаний індикатор; захисні окуляри; рукавиці.

Порядок проведення роботи

Для заданих викладачем умов вилуговування (концентрація розчину соляної кислоти, тривалість процесу, співвідношення Т:Р для вилуговування, співвідношення Т:Р для промивання) розрахувати об'єми розчину соляної кислоти і дистильованої води.

На аналітичних вагах з точністю до 0,1 г зважити наважку подрібненого катодного осаду титану (маса наважки задається викладачем) і перенести у фарфоровий стакан місткістю 500 мл. Потім поставити стакан на столик механічної мішалки і ввімкнути перемішування. Вливши у стакан розраховану кількість розчину соляної кислоти, почати відлік часу.

Через кожні 5 хвилин від початку вилуговування за допомогою піпетки на 5 мл відбирати проби розчину і переносити їх у конічні колби зі вставленими в них лійками з фільтрами.

Від кожної відфільтрованої проби відібрати 1 мл (аліквотна частина) і перенести їх у відповідні стакани місткістю 250 мл для визначення вмісту хлорид-йона.

Вміст хлорид-йона в досліджуваній пробі визначити за такою методикою. До відібраної аліквотної частини долити дистильованої води і довести об'єм до 100 мл, додати 0,3 мл змішаного індикатора. Якщо аналізований розчин забарвлюється в жовтий колір, то додають по краплях 0,1 н. розчин NaOH до переходу жовтого кольору в синій. Потім вводять по краплях 0,2 н. розчин HNO_3 до набуття розчином жовтого кольору, додатково долити 1 мл 0,2 н. розчину HNO_3 (до pH = 2,5) і титрувати 0,05 н. розчином $Hg(NO_3)_2$ до появи фіолетового кольору.

Якщо після додавання змішаного індикатора досліджувана проба набуває синій колір, тоді, виключивши додавання 0,1 н. розчину, додають по краплях 0,2 н. розчин HNO_3 і далі, як вказано вище.

Концентрацію хлорид-йонів *C* (мг/л) в розчині розрахувати за формулою:

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 35{,}45 \cdot 1000}{a}, \quad (7)$$

V_1 – об'єм розчину $Hg(NO_3)_2$, витраченого на титрування, мл;

V_2 – об'єм розчину $Hg(NO_3)_2$, витраченого на титрування холостої проби (об'єм, який іде на титрування розчину, що не містить хлорид-йона), мл;

35,45 – молярна маса еквівалента хлорид-йона;

a – аліквотна частина досліджуваної проби, мл;

$T = 0{,}05 \cdot 10 / V_3$ – титр розчину нітрату ртуті, мг/л:

0,05 – нормальність розчину хлориду натрію;

10 – аліквотна частина розчину NaCl;

V_3 – об'єм розчину $Hg(NO_3)_2$, витраченого на титрування розчину NaCl, мл.

Результати вимірів занести в табл. 2.

Таблиця 2 – Параметри процесу вилуговування

Номер досліду	Концентрація розчину HCl, %	Час відбирання проби, хв.	Об'єм проби, мл	Об'єм розчину $Hg(NO_3)_2$ під час титрування, мл	Концентрація хлорид-йона в розчині, мг/л

Побудувати графічну залежність концентрації хлорид-йона в розчині від тривалості вилуговування для різних режимів вилуговування.

Після закінчення вилуговування пульпу профільтрувати через лійку Бюхнера на фільтрувальній установці. Отриманий на фільтрі осад промити дистильованою водою, просушити в сушильній шафі і зважити.

Ступінь відмивання η (%) катодного осаду титану від залишків електроліту розрахувати за формулою:

$$\eta = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (8)$$

де m_1 – маса наважки вихідного катодного осаду титану, г;

m_2 – маса відмитого і просушеного катодного осаду титану, г.

Просушений осад розсіяти за допомогою установки “Ротап” на фракції для визначення гранулометричного складу порошку за такою методикою.

Для визначення гранулометричного складу часточок порошку наважку порошку просівають через набір сит, з яких кожне нижчерозташоване має менший розмір отворів, ніж вищерозташоване.

Використовують струшуючий пристрій (рис. 6.1), що працює за принципом обертового руху зі швидкістю обертання 300±15 хв.$^{-1}$ при одночасному струшуванні з рівномірною частотою 180±10 у хвилину. Час закінчення розсіювання досягається в момент, коли кількість порошку, що проходить протягом однієї хвилини через сито, що затримує найбільшу його масу, змінюється менше ніж на 0,1 % маси проби для дослідження.

Після розсівання кожну фракцію порошку, що знаходиться на ситі з отворами певного розміру, висипають із сит, починаючи із сита з найбільшими отворами. Порошок із сита обережно струшують на один бік й пересипають на глянсовий папір. Порошок, що пристав до сітки або рамки сита, обережно протирають м’якою щіточкою через сітку в наступне сито з меншими отворами. Фракцію, висипану на глянсовий папір, зважують із погрішністю до 0,05 г. Відносну кількість кожної із фракцій X (%) обчислюють із точністю до 0,1 % за формулою:

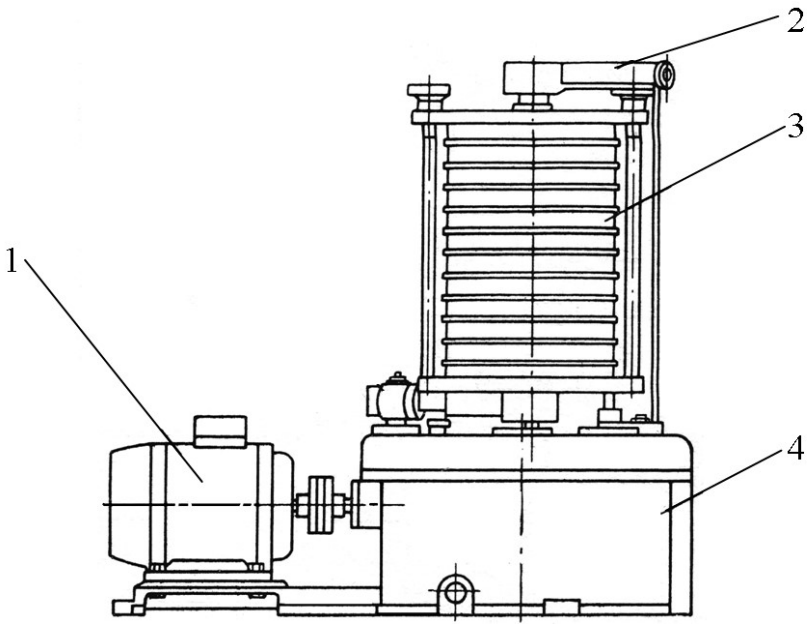
$$X = (m_{\text{п}} / m) \cdot 100, \qquad (9)$$

де $m_{\text{п}}$ – маса даної фракції, г;

m – маса досліджуваної проби, г.

За величину, що характеризує кількість фракції, приймають середнє арифметичне результатів паралельних визначень.

Результати визначення гранулометричного складу порошку занести в табл. 3.



1 – електродвигун; 2 – куліса; 3 – набір сит; 4 – корпус з вмонтованим редуктором

Рисунок 1 – Пристрій типу “Ротап” для розсіювання порошків на фракції

Таблиця 3 – Гранулометричнй склад титанового порошку

Марка порошку	Вміст фракцій, %			
	+0,63 мм	–0,63+0,18 мм	–0,18+0,08 мм	–0,08 мм

Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Роботу з кислотними розчинами проводи у витяжній шафі. Розбавляння розчинів соляної кислоти проводити в захисних окулярах і рукавичках.

При фільтрування під вакуумом колбу Бюхнера закривати захисним екраном витяжної шафи або накривати тканиною (рушником).

При перенесенні чаш та інших ємностей з розчинами і осадом використовувати щипці і пристосуваннями, щоб запобігти падіння цих ємностей.

Лабораторний пристрій типу “Ротап” для розсівання порошків на фракції включати тільки з дозволу викладача після перевірки правильності її монтажу.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

– мету роботи, короткий опис физико-хімічних основ процесу переробки некондиційних титанових відходів методом електролітичного рафінування для отримання титанового порошку;

– схеми установок, використаних в роботі;

– вихідні дані (маса наважки катодного осаду, концентрацыя соляноъ кислоти для вилуговування);

– порядок виконання роботи і технологічні параметри проведення гідрометалургійної переробки катодного осаду титану;

– розрахунок кількості розчину соляної кислоти для вилуговування та води для промивання катодного осаду титану;

– розрахунок концентрації хлорид-йона в розчині;

– графічна залежність концентрації хлорид-йона в розчині від тривалості вилуговування для різних режимів вилуговування;

– розрахунок ступеня відмивання катодного осаду титану від залишків електроліту, опис зовнішнього вигляду отриманого титанового порошку;

– результати аналізу гранулометричного складу титанового порошку;

– висновки.

Контрольні запитання

1. В яких галузях промисловості застосовують титан та його сполуки?
2. Які фізико-хімічні властивості титану зумовили його широке використання?
3. Яка кількість титану та його сплавів перетворюється у відходи під час отримання виробів з них? Які відходи називають некондиційними?
4. Які переваги має метод електролітичного рафінування титанових відходів?

5. Які основні електродні реакції відбуваються при рафінуванні титанових відходів?
6. Які домішки накопичуються в електроліті під час рафінування титанових відходів? Які електроліти використовують?
7. Які технологічні чинники впливають на вміст електроліту в катодному осаді титану?
8. Які способи використовують для видалення електроліту з катодного осаду?
9. З яких стадій складається гідрометалургійна переробка катодних осадів титану?
10. Які особливості характерні для вилуговування катодних осадів титану?