

УДК 541.13

А.Б. БАЕШОВ, Н.С. ИВАНОВ, Д.А. АБИЖАНОВА, М.Ж. ЖУРИНОВ

НОВЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ ОТХОДОВ

Исследовано влияние различных параметров на выход по току растворения титана: концентрации соляной кислоты, температуры электролита, плотности тока на титановых электродах, продолжительности электролиза. Найдены оптимальные параметры растворения титана в солянокислой среде. Установлено, что при поляризации титановых электродов промышленным переменным током частотой 50 Гц в растворах соляной кислоты, продуктом электролиза является хлорид трехвалентного титана. Показано, что в оптимальных условиях выход по току растворения титана превышает 40%.

Стадия освоения титана, как конструкционного материала насчитывает более 50 лет от начала исследований, разработки технологии его получения и применения.

Благодаря высоким значениям удельной прочности и коррозионной стойкости, титан и его сплавы нашли широкое применение в таких отраслях промышленности, как: авиаация, судостроение, энергетика, химия и химическое машиностроение и другие. По мере развития прогресса, произведенное оборудование устаревает и вместе с этим рождается проблема переработки деталей и конструкций, содержащих титан. Часть из них переплавляется, а часть перерабатывается известны-

ми гидрометаллургическими способами с получением важнейших соединений титана.

Однако, переработке титана, как уже отмечалось выше, препятствует его исключительная коррозионная стойкость. Связано это с всегда присутствующей на поверхности титана оксидной пленкой, которая устойчива во многих агрессивных средах и предохраняет металлы от дальнейшего разрушения. Этим и объясняется анодная пассивность титана, несмотря на отрицательный потенциал ($Ti - 3e \rightarrow Ti^{3+} E = -1,21V$) [1].

Одним из наиболее используемых соединений титана является его четырехвалентный хлорид, который получают по схеме, изображенной на рисунке 1[2].

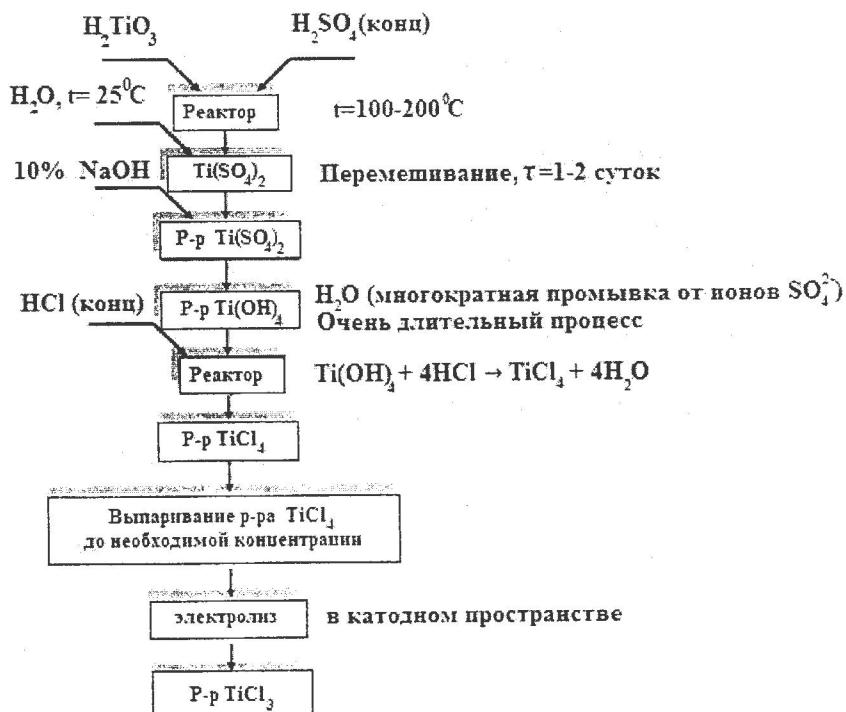


Рис. 1. Существующий способ получения хлоридов трехвалентного и четырехвалентного титана

Как видно из рис. 1, в синтезе $TiCl_4$, используются дефицитные соединения (титановая кислота, уксусная кислота, гидроксид натрия) и концентрированные серная и соляная кислоты. Кроме того, весь процесс является многостадийным и из-за этого длительным, а также некоторые стадии требуют высоких температур.

Промышленный способ получения $TiCl_4$ основан на высокотемпературном хлорировании, что также требует значительных затрат энергии [3]. Вместе с тем, рентабельность существующих технологий оправдывается за счет дальнейшей переработки $TiCl_4$, из которого получают диоксид титана – лучший пигмент при производстве белых красок и основной компонент множества сорбентов.

Таким образом, разработка новых технологий переработки титановых отходов с получением его важнейших соединений, является актуальной и перспективной задачей. Основой для этого могут стать электрохимические методы, однако, известная анодная пассивность титана при поляризации постоянным током в водных растворах, является единственной причиной их неприменимости до настоящего времени.

Применение переменного тока в процессах электролиза является новым перспективным направлением в современной прикладной электрохимии. В работах [3,4] изучено поведение ряда металлов при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Показано, что при поляризации металлов переменным током возможен их переход в раствор с образованием различных соединений.

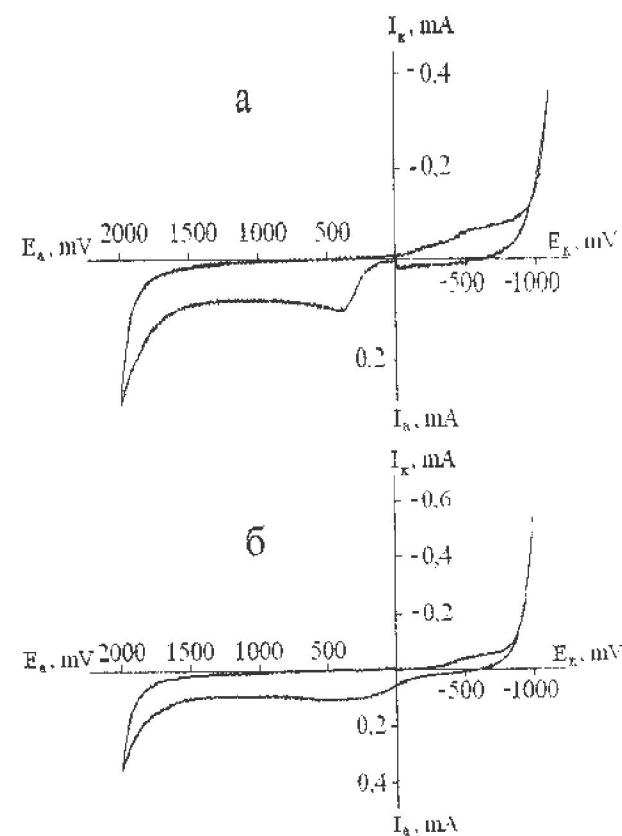
Нами исследован механизм анодного поведения титана при снятии циклических потенциодинамических поляризационных кривых. Исследован процесс растворения титана при поляризации переменным током частотой 50 Гц в растворе соляной кислоты, изучено влияние плотности тока, концентрации соляной кислоты, температуры электролита и продолжительности электролиза на выход по току и скорость растворения титана.

На рис. 2 представлены циклические потенциодинамические кривые. Установлено, что на анодно-катодной поляризационной кривой при $25^{\circ}C$ в 4М HCl (рис. 2а) растворение титана начинается с потенциала +200 мВ, и далее идет снижение тока. Дальнейшее растворение титановых электродов идет через транспассивное

состояние, т.е. происходит образование и рост оксидной пленки со степенью окисления металла от низшей к высшей.

С потенциала «плюс» 1500 мВ наблюдается незначительный рост анодного тока. При смещении потенциала с «плюс» 2000 мВ в катодном направлении анодный ток постепенно падает до нуля, и в катодной области наблюдается волна восстановления оксидной пленки металла, с дальнейшим смещением потенциала в отрицательную сторону происходит выделение водорода. При смещении потенциала в анодном направлении наблюдается незначительный анодный ток окисления гидрида титана, образовавшегося в момент выделения водорода.

На катодно-анодной поляризационной кривой в растворе 4 М HCl (рис. 2б) при смещении потенциала в отрицательную сторону с потенциала «минус» 300 мВ наблюдается катодный ток восстановления оксидной пленки, и затем выделение водорода. Потенциал начала окисления титана смещается до «минус» 100 мВ и далее растворение идет через транспассивное состояние.



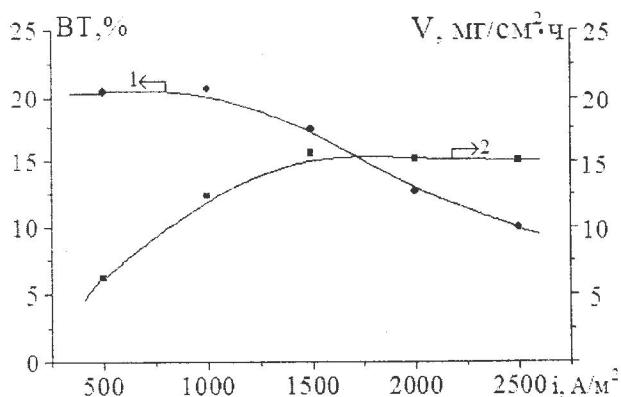
$t=25^{\circ}C$, $V=100\text{ mV/s}$, 4M HCl

Рис.2 Циклические потенциодинамические поляризационные кривые титанового электрода: а–анодно-катодная, б–катодно-анодная

Далее проводились исследования электрохимического поведения титана при поляризации переменным током. Эксперименты проводились в электролизере объемом 80 мл без разделения электродных пространств, роль электродов выполняли титановые пластинки. Скорость растворения определяли по убыли веса электродов.

Исследовано влияние плотности переменного тока на выход по току растворения титана с образованием хлорида трехвалентного титана (рис. 3).

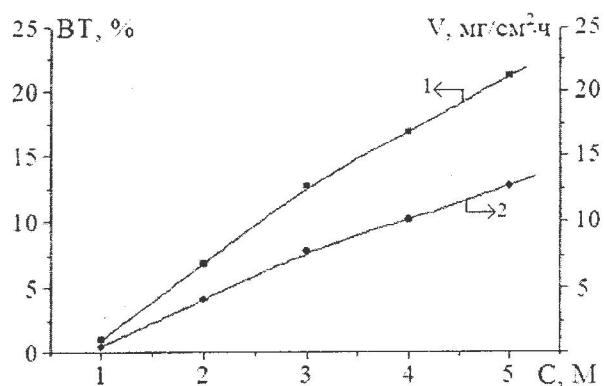
Как видно из рисунка при плотностях тока на титановых электродах выше 1000 A/m^2 выход по току их растворения линейно уменьшается, что связано с увеличением доли побочных процессов, а скорость растворения первоначально растет, а затем практически не меняется, что вызвано изменением состояния поверхности электродов. Следует отметить, что при длительных электролизах на дно электролизера начинают выпадать кристаллы хлорида титана (III). Как показали результаты рентгенофазового анализа, при этом образуется $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



$C(\text{HCl}) = 5\text{M}; t = 20^\circ\text{C}; \tau = 0,5 \text{ час}$

Рис.3 Влияние плотности тока на титановых электродах на его ВТ (1) и скорость растворения (2) титана при поляризации переменным током

Далее изучено влияние концентрации соляной кислоты на эффективность процесса растворения титана (рис. 4). С увеличением концентрации соляной кислоты выход по току и скорость растворения титана закономерно увеличиваются.

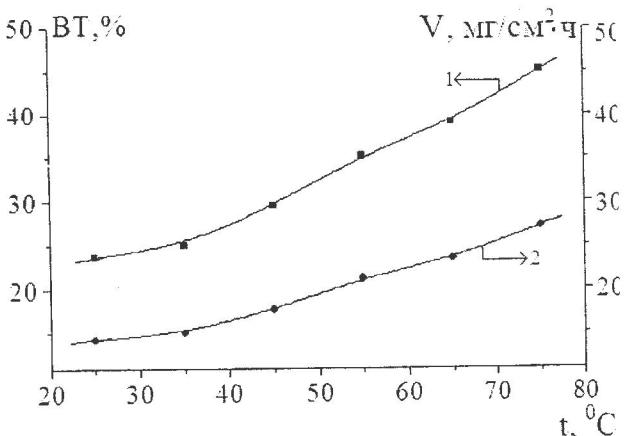


$i = 1000 \text{ A/m}^2; t = 20^\circ\text{C}; \tau = 0,5 \text{ час}$

Рис.4 Влияние концентрации соляной кислоты на ВТ (1) и скорость растворения (2) титана при поляризации переменным током

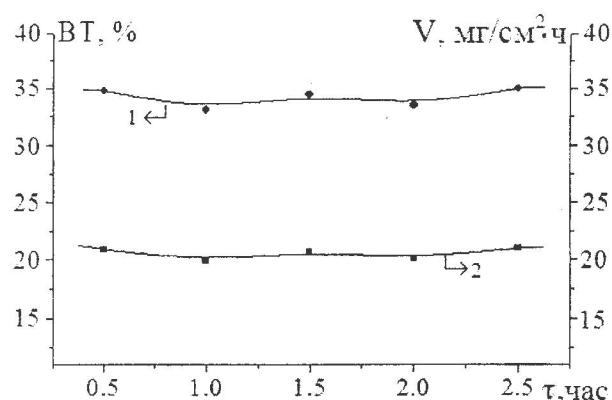
Исследовано влияние температуры раствора на выход по току растворения титана при поляризации промышленным переменным током с образованием хлорида трехвалентного титана в растворе 5M соляной кислоты при плотности тока 1000 A/m^2 в течение 0,5 часа (рисунок 5). Следует отметить, что в отсутствии поляризации титановые электроды практически не растворяются.

Установлено линейное повышение выхода по току с ростом температуры в интервале $25-75^\circ\text{C}$ от 23,7% до 45,2%, при этом максимальная скорость растворения титана при 75°C составляет $45,2 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{час}$. Однако, начиная с 65°C , наблюдается заметное испарение электролита, а также происходит интенсификация побочных процессов выделения хлора в анодном полупериоде и выделение водорода в катодном полупериоде переменного тока.



$i = 1000 \text{ A/m}^2; C(\text{HCl}) = 5\text{M}; \tau = 0,5 \text{ час}$

Рис.5 Влияние температуры раствора на ВТ (1) и скорость растворения (2) титана при поляризации переменным током



$i = 1000 \text{ A/m}^2$; $C(\text{HCl}) = 5\text{M}$; $t = 55^\circ\text{C}$

Рис.6 Влияние продолжительности электролиза на выход по току (1) и скорость растворения (2) титана при поляризации переменным током

Как видно из рисунка 6, выход по току и скорость растворения титана практически не зависят от продолжительности электролиза.

На основании полученных экспериментальных данных нами разработан способ получения

TiCl_4 из металлического титана, схема которого изображена на рисунке 7.

Как видно из рисунка 7, предложенный способ включает только 2 стадии и проводится при комнатной температуре.

Первая стадия заключается в растворении титана в растворе соляной кислоты при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц, вторая – в анодном окислении образовавшегося треххлористого титана до четыреххлористого титана в электролизере, где электродные пространства разделены анионитовой мембраной.

Таким образом, нами впервые использованы электрохимические методы, как основа, при переработке титановых отходов. Исследован процесс растворения титана в растворе соляной кислоты при действии промышленного переменного тока и разработан способ получения хлорида четырехвалентного титана. Показано активизирующее действие катодного полупериода переменного тока в процесс растворения титана.

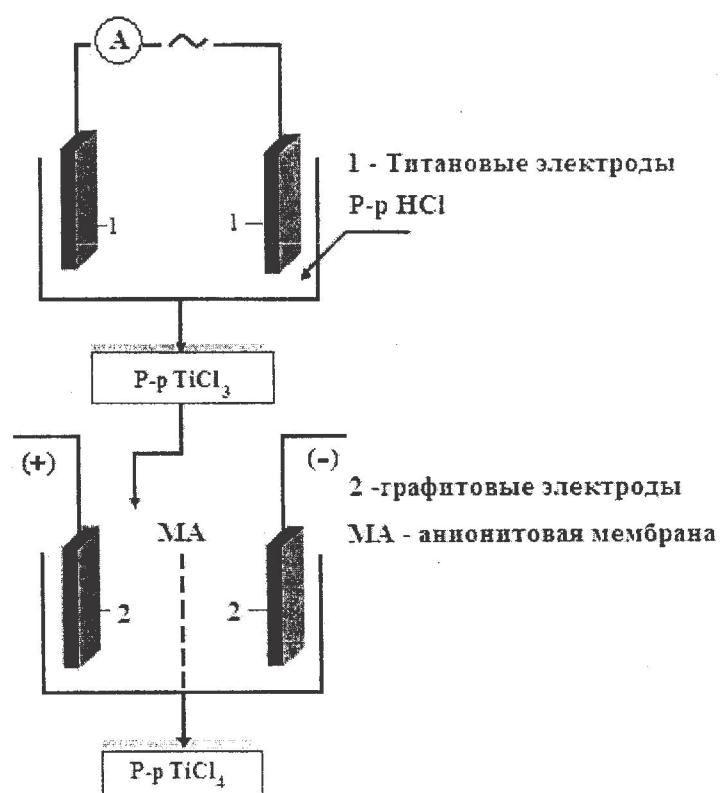


Рис.7 .Электрохимический способ получения хлоридов трехвалентного и четырехвалентного титана

ЛИТЕРАТУРА

1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М., «Химия», 1977г. 264 с.
2. Баевов А.Б. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. Алма-Ата: Наука, 1990. 107 с.
3. Баевов А.Б., Баевова А.К., Букетов Г.К., Рустембеков К.В. // Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током // Термодинамика и кинетика технологических процессов. Караганда, 1992. 66 с.
4. Баевов А.Б., Баевова А.К., Сулейманова Г.Г., Абдувалиева У.А. Изучение процесса растворения вольфрама в солянокислой среде при поляризации переменным током // Экология, образование, наука и общество: Тр. респ. научно-теоретической конф. / Кентай, 2006. - С. 160 –163.

Резюме

Титанның еруінің ток бойынша шығымына: тұз қышқылы концентрациясының, электролит температурының, титан электродындағы ток тығыздығының, электролиз үзактығының әсерлері қарастырылды. Титаның еруінің оптимальды параметрлері анықталды. Тұз

қышқылы ерітіндісінде титан электродтарын жиілігі 50Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялаған кезде, электролиз өнімі болып үш валентті титан хлориді $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ түзілетін анықталды. Оптимальды жағдайларда титаның еруінің ток бойынша шығымы 40% жоғары болатыны көрсетілді.

Summary

Influence of various parametres on current efficiency of dissolution of titanium: concentration of hydrochloric acid, temperatures of electrolyte, current density on titanium electrodes, durations of electrolysis is investigated. Optimum parametres of dissolution of titanium in hydrochlorid-acid medium are found. It is established that at polarisation of titanium electrodes by industrial alternating current of 50 Hz frequency in hydrochloric acid solutions an electrolysis product is trivalent titanium chloride. It is shown that in optimal conditions the current efficiency of titanium dissolution exceeds 40 %.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского

Поступила 14.05.09