

УКРАИНА

(19) UA (11) 74647 (51) МПК 2006
C22B 34/12 (2006.01)
C04B 35/46

ОПИСАНИЕ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

(54) Способ получения электролитически чистого порошка титана из тетрафторида титана, синтезированного фторированием титансодержащих материалов элементарным фтором

(21) 20031211610

(22) 15.12.2003

(24) 16.01.2006

(46) 16.01.2006, Бюл. № 1, 2006 г.

(72) Карелин Александр Иванович, RU,
Карелин Владимир Александрович, RU,
Абубекеров Равиль Абдурахимович

(73) С.Т.Б. АДВАНСЕД ТЕХНОЛОДЖИ
ЛТД., GB

(56) SU 537031 A, 16.12.1976

US 5225178 A, 06.07.1993

US 2900234 A, 18.08.1959

Г.П. Лучинский. Химия титана. Москва,
Химия, 1971, с. 33-34, 103-105

(57) 1. Способ получения электролитически чистого порошка титана из тетрафторида титана, синтезированного фторированием титансодержащих материалов элементарным фтором, который отличается тем, что в расплаве электролита, состоящего из низкоплавкой эвтектики фторидных солей щелочных металлов, с насыщением 2÷8% мас TiF_4 , проводят электролитическое восстановление катионов (Ti^{4+}) на поверхности расплава низкоплавкого металла или твердого катода, а окисление анионов фтора (F^-)

проводят на инертном токопроводящем материале при 500÷600°C с выводом из электролизера порошка титана в смеси с расплавом электролита, полученную смесь охлаждают до комнатной температуры, размалывают, порошок титана отмывают от электролита водой, водным раствором азотной или серной кислоты при 0÷75°C, пульпу фильтруют, порошки титана промывают конденсатом и сушат в инертной среде при 100÷120°C, а выведенный из электролизера с инертных анодов элементарный фтор направляют на фторирование исходных концентратов и/или титановой металлической стружки.

2. Способ по п. 2, отличающийся тем, что в качестве инертного токопроводящего материала анодов используют материал, выбранный из группы TiC , TiN , SiC , Si_3N_4 или графит.

3. Способ по п. 1 и 2, отличающийся тем, что в качестве низкоплавкой эвтектики используют смесь фторидных солей щелочных металлов в соотношении компонентов $(0,465M)LiF \div (0,420M)KF \div (0,115M)NaF$.

Изобретение относится к технологии получения порошкового титана из природных титансодержащих концентратов и его химических соединений.

В ряду распространенности химических элементов титан занимает девятое место. Весовое содержание его в земной коре 0,61% мас. Он относится к наиболее распространенным металлам, уступая в этом отношении только алюминию, железу и магнию. Известно около 70 минералов титана. Из них наибольшее промышленное значение

имеют рутиловые, ильменитовые, перовскитовые и сфеновые концентраты, являющиеся собственно титановыми минералами.

Рутиловые и ильменитовые концентраты широко используются для производства пигментного диоксида титана. Его производится в мире примерно 4,6 миллиона тонн в год. Существующие сернокислотный и хлоридный способы переработки титановых концентратов не обеспечивают комплексного извлечения всех

компонентов сырья, поэтому приводят к их сбросу в виде сульфатов и хлоридов элементов в окружающую среду. В моря, реки и озера и воздушную атмосферу ежегодно сбрасываются миллионы тонн химически вредных веществ.

Металлический титан получают в промышленном масштабе способом Кролла металлотермическим восстановлением высокоочищенного хлорида титана металлическим магнием или натрием (Гармата В.А., Гуляницкий Б.С., Крамник В.Ю. и др. «Металлургия титана». – Москва: Metallurgia, 1968, 283 стр.). Титан, полученный по способу Кролла, дорогостоящий, примерно в 6 раз дороже нержавеющей стали X18H10T. При его производстве происходит также очень сильное загрязнение окружающей среды хлором, хлористым водородом и хлоридами других химически вредных веществ.

По этим причинам высокотехнологичный металл титан, обладая уникальными физическими, химическими и механическими свойствами в сравнении с другими металлами, не нашел до настоящего времени широкого применения в промышленности и в быту. Во всем мире потребность в металлическом титане и, соответственно, его производство не превышает всего лишь 70 000 тонн в год. Все многочисленные попытки получить металлический титан электролизом из высокоочищенного тетрахлорида титана не увенчались успехом по двум причинам. Низкая растворимость тетрахлорида титана в расплаве эвтектики хлоридных солей и его высокая упругость паров при температуре плавления электролита не привели к разработке промышленного электролитического способа производства титана. Пигментный диоксид титана слишком дорогой для использования его в качестве исходного материала, а титановые рудные концентраты (ильменитовые и рутиловые) содержат значительные количества примесей, которые загрязняют при электролизе электролит и катодный титановый осадок.

Известен электролитический способ выделения титана из комплексных солей (K_2TiF_6 и другие) в расплаве эвтектики хлоридных солей при температуре $750\div 850^\circ C$. (Сайт British Titanium: <http://www.britishtitanium.co.uk>).

Описание метода получения титана путем электролиза: http://www.msm.cam.ac.uk/djf/ffc_Process.htm).

Недостатки этого способа – дороговизна исходных комплексных солей и загрязнение электролита фторидами солей KF, выделяющимися при электролизе.

В основу изобретения поставлена задача получения электролитически чистого порошка титана из тетрафторида титана, синтезированного фторированием титансодержащих материалов элементарным фтором при существенном снижении себестоимости и исключении загрязнения окружающей среды.

Поставленная задача решается за счет способа получения электролитически чистого порошка титана из тетрафторида титана, синтезированного фторированием титансодержащих материалов элементарным фтором, который заключается в том, что в расплаве электролита, состоящего из низоплавкой эвтектики фторидных солей щелочных металлов, с насыщением $2\div 8\%$ мас TiF_4 , проводят электролитическое восстановление катионов (Ti^{4+}) на поверхности расплава низкоплавкого металла или твердого катода, а окисление анионов фтора (F^-) – на инертном токопроводящем материале при $500\div 600^\circ C$ с выводом из электролизера порошка титана в смеси с расплавом электролита, полученную смесь охлаждают до комнатной температуры, размалывают, порошок титана отмывают от электролита водой, водным раствором азотной или серной кислоты при $0\div 75^\circ C$, пульпу фильтруют, порошки титана промывают конденсатом и сушат в инертной среде при $100\div 120^\circ C$, а выведенный из электролизера с инертных анодов элементарный фтор направляют на фторирование исходных концентратов и/или титановой металлической стружки.

Поставленная задача решается тем, что в качестве инертного токопроводящего материала анодов используют материал, выбранный из группы TiC, TiN, SiC, Si_3N_4 или графит.

Поставленная задача решается также тем, что в качестве низкоплавкой эвтектики используют смесь фторидных солей щелочных металлов в соотношении компонентов $(0,465M)LiF \div (0,420M)KF \div (0,115M)NaF$.

Способ осуществляют следующим образом.

Природные титансодержащие концентраты и/или металлическую стружку титана направляют на фторирование при $300\div 2200^\circ C$ элементарным фтором в избытке $15\div 20\%$ мас. относительно стехиометрии.

Нелетучие фториды примесей (FeF_3 , AlF_3 , CaF_2 , CrF_3 , MgF_2 , MnF_2 и др.), образующиеся в процессе фторирования, выводят в огарок, а газовую фазу летучих фторидов (TiF_4 , SiF_4 , VF_5 , SbF_5 и др.) разделяют по разности температур кипения. Выделенный тетрафторид титана переводят в газовую фазу путем его испарения при $290\div 300^\circ\text{C}$ и подают в электролизер с расплавом эвтектики фторидных солей щелочных металлов $(0,465\text{M})\text{LiF} \div (0,420\text{M})\text{KF} \div (0,115\text{M})\text{NaF}$ и проводят электролитическое восстановление катионов титана (Ti^{4+}) на поверхности расплава низкоплавких металлов (Bi , Sn , Zn , Cd) или твердом катоде, а окисление анионов фтора (F^-) – на инертном токопроводящем материале (TiC , TiN , SiC , Si_3N_4 , графит) при $500\div 600^\circ\text{C}$ с выводом из электролизера порошка титана в смеси с электролитом. Эту смесь охлаждают до комнатной температуры, размалывают, и порошок титана отмывают от электролита водой, водным раствором азотной или серной кислоты при $0\div 75^\circ\text{C}$, водную пульпу фильтруют, порошок титана сушат при $100\div 120^\circ\text{C}$ в инертной среде. Отмытый и высушенный порошок электролитически чистого титана реализуют в виде товарной продукции или направляют на синтез при нагревании с различными химическими элементами с получением высокочистых керамических порошков TiO_2 , TiC , TiN , TiSi_2 , TiB_2 , TiS_2 , TiH_2 и др.

Элементный фтор, выделившийся на инертном аноде, направляют на фторирование исходного сырья.

Газовую фазу, после выделения конденсацией тетрафторида титана, состоящую из летучих фторидов SiF_4 , VF_5 , SbF_5 и др., направляют на извлечение целевых продуктов по способу, описанному в заявке на изобретение №2003098192 от 2.09.2003 г. и в

международной заявке на изобретение №PCT/UA03/00034 от 1.10.2003 г.

Достижимый технический результат, как показали экспериментальные результаты, может быть реализован на основе существенных признаков, отраженных в формуле изобретения. Указанные в ней отличия дают основания сделать вывод о новизне данного технического решения, а совокупность притязаний в связи с их неочевидностью – о его изобретательском уровне, что доказывается также детальным вышеприведенным описанием заявленных объектов.

Заявленные существенные отличительные признаки, нижние и верхние значения их пределов и приведенных аналитических соотношений были получены на основе статистической обработки результатов экспериментальных исследований, анализа и обобщения их и известных из опубликованных источников, взаимосвязанных условиями достижения указанного в заявке технического результата, а также с использованием изобретательской интуиции.

Соответствие критерию промышленная применимость заявляемых процессов доказывается их широким использованием в промышленном масштабе, а также отсутствием в заявленных притязаниях каких-либо практически трудно реализуемых признаков.

Таким образом, предложенный способ получения высокочистого порошка тетрафторида титана из природных титансодержащих концентратов и/или металлической стружки, позволяет производить указанный материал более высокого качества и обеспечить снижение его себестоимости в несколько раз по сравнению с достигнутой в промышленности в настоящее время.