

дополнительных водородных связей, процесс полимолекулярной конденсации HF на пористой поверхности NaF с последующим проникновением жидкого фторида водорода в поры сорбента, косвенно подтверждает, что предложенные выше механизмы взаимодействия фторида водорода с фторидом натрия с образованием целого ряда гидрофторидов натрия имеют право на существование в действительности. Данное предположение косвенно подтверждается тем, что, как указывается в [6-8], в концентрированной фтороводородной кислоте, что может иметь место в рассматриваемой системе на поверхности фторида натрия, образуются сложные комплексные анионы  $(\text{HF})_n\text{F}^-$ .

#### Список литературы

- 1) Полинг Л. Общая химия.- М.: «Мир», 1974.
- 2) Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Справочник. - Л.: «Химия», Ленинградское отделение, 1987.
- 3) Галкин Н.П. и др. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. - М.: «Атомиздат», 1975.
- 4) Опаловский А.А., Федотова Т.Д. // Успехи химии, 1970, т. 39, № 12, с. 2097.
- 5) Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1988.
- 6) Щукарёв С.А. Неорганическая химия. - М.: «Высшая школа», 1970.
- 7) Тананаев И.В. // ЖОХ, 1941, т. 11, вып. 4, с. 267.
- 8) Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора, - М.: Атомиздат, 1968.

#### **УДК 546.821**

### **ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ**

***Ф.А. Ворошилов***

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Спрос на титан растет во всем мире. Но широкое использование сдерживается из-за высоких затрат на получение металла. Единственным доступным способом в промышленности является метод Кролла, основы которого были разработаны еще в 1946 году. При внедрении своего метода получения титана в промышленность д-р Кролл предвидел, что из-за

несовершенства данного процесса, его сложности и, соответственно, высокой стоимостью, вскоре он будет замещен на более совершенный. Несмотря на многочисленные исследования и испытания, не один из предлагаемых способов так и не был реализован в промышленных масштабах.

Министерство энергетики США в 2004 году после проведенных исследований определило 16 различных методов получения металлического титана, находящихся в стадии разработки. Некоторые из них могли бы снизить стоимость получаемого титана на 30-50%. Основная цель в разработке альтернативных процедур – это уменьшение количества стадий существующего процесса, либо за счет объединения, либо за счет полной замены.

Электролитический способ получения титана из расплавленных солей считается наиболее перспективным. Именно способ электролиза вытеснил все остальные в технологии производства других легких металлов - магния и алюминия.

Все электролитические методы в технологии получения титана можно подразделить на несколько направлений:

- электролитическое восстановление  $TiCl_4$  в ванне с расплавленной солью
- прямое кальциетермическое восстановление  $TiO_2$  в расплаве  $CaCl_2$
- прямой электролиз титанового сырья с анодом из углерода
- электронная опосредованная реакция без непосредственного контакта между титановым сырьем и восстановителем

В качестве сырья зачастую выступают хлориды, карбиды, оксиды титана. В последнее время ведутся исследования с использованием в качестве сырья фторидов титана. Состав расплавленной ванны также колеблется. Это может быть  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$  или  $MgCl_2$ . Результаты анализов осадков полученного металла на чистоту для некоторых опытов очень перспективны. Часть исследований находится только в самом начале пути, в то время как другие доведены до коммерческих пилотных установок.

Наиболее известны такие проекты как Ginatta-процесс или GTT, названный в честь его автора Marco Ginatta. Он основан на восстановлении  $TiCl_4$  в расплаве  $NaCl$ . Мощность опытно-промышленной установки составляла до 70т/год и она проработала в течение нескольких лет. Рабочая температура была около  $950^\circ C$ , ток 50 кА, полученные осадки титана содержали 0,059% кислорода и 0,0566% хлора. Проект был остановлен из-за невозможности решения инженерных задач. Основной проблемой было создание мембраны, предотвращающей обратное окисление титана, а также разрушающее действие газообразного хлора при высокой температуре.

Другой проект FFC-процесс, получивший известность, был разработан Фрай, Фартингом и Чен и назван по первым буквам их фамилий. Он основан на прямом кальциетермическом восстановлении  $TiO_2$  в расплаве  $CaCl_2$ . Диоксид титана является доступным и достаточно дешевым сырьем. Преимуществом использования  $CaCl_2$  является его нетоксичность, дешевизна и высокая растворимость в воде. При добавлении в расплав нескольких % металлического кальция возникает ситуация, когда ванна содержит  $Ca^+$  и  $Ca^{2+}$  ионы и свободные электроны. В этой смеси высока растворимость образующегося при электролизе  $CaO$ . В качестве катода использовались бруски спеченного диоксида титана. Процесс проводится при температуре 850 и 950° С, напряжение между 3,0 и 3,2 В. Полученный металлический титан является твердой губкой, загрязненной солью. Принципиальная схема ячейки показана на рисунке 1

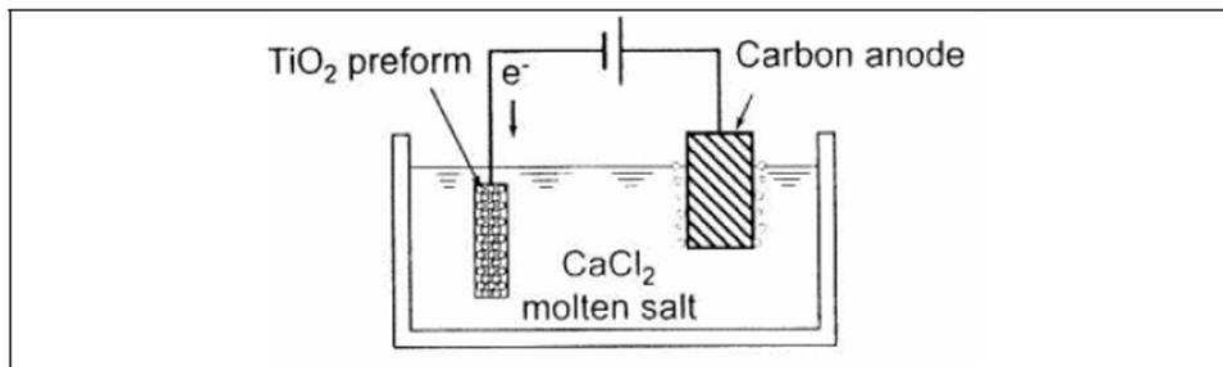


Рисунок 1: Схематическое изображение FFC-процесса. [1]

Преимущества этого процесса являются: полунепрерывность, простая техника, низкое содержание кислорода.

Недостатки: трудность разделения металла и соли, низкая эффективность процесса.

По сравнению с FFC процессом в OS-процессе (К.Охо и Р.Suzuki) в качестве катода выступает металлическая корзина, в которую насыпается порошок диоксида титана. Применяется ток 3,0 В выше, чем напряжение разложения  $CaO$ , но ниже, чем  $CaCl_2$ . Теоретический уровень кислорода в металлическом титане, которые могут быть достигнуты с помощью этого метода являются 300- 700 ppm. Теоретическая растворимость кальция 50-200 ppm. На практике они выше, потому что  $CaO$  прилипает к поверхности титана и препятствует его дальнейшему раскислению. К сожалению, оба проекта, несмотря на их перспективность, не вышли из стадии опытного производства.

В Томском политехническом университете проводятся исследования по электролитическому получению титана из расплава фторидов щелочных металлов. В качестве сырья используется гексафторотитанат аммония (III), очищенный от большинства примесей методом сублимации-десублимации. Основой электролита служит эвтектическая смесь  $KF-LiF$

NaF (FLINAK) с температурой плавления 454° С . Выбор электролита обусловлен низкой температурой плавления, высокой степенью растворимости в нем фторида титана и неизменностью состава в ходе процесса. Полученные в ходе опытов образцы порошка металлического титана были проанализированы на чистоту. Анализ показал, что сплавленный в токе аргона титан содержит примесей не более 0, 1%, что соответствует марке ВТ-0. Для перехода к опытно-промышленным исследованиям необходимо устранить недостатки, выявленные в ходе опытов:

- повысить выход по току с 30% до 70-80%
- отработать схему отмывки катодного осадка
- опробовать схему регенерации анодного газа

**УДК 661.487.1; 332.142.6**

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРОВОДОРОДА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В  
ГАЗАХ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО ЗАВОДА, НА ЭКОЛОГИЧНОСТЬ  
ПРОИЗВОДСТВА**

*О.Б. Громов<sup>1</sup>, А.С. Козырев<sup>2</sup>, Р.Л. Мазур<sup>2</sup>, Ю.Б. Торгунаков<sup>2</sup>,  
А.В. Волоснёв<sup>1</sup>, А.А. Быков<sup>1</sup>, Е.В. Мартынов<sup>2</sup>, А.А. Михаличенко<sup>1</sup>,  
А.В. Сизайло<sup>2</sup>, П.В. Зернаев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>E-mail: [gromov@vniiht.ru](mailto:gromov@vniiht.ru), Россия, г. Москва

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

<sup>2</sup>E-mail: [shk@seversk.tomsknet.ru](mailto:shk@seversk.tomsknet.ru), Россия, г. Северск

Открытое акционерное общество «Сибирский химический комбинат»  
(ОАО «СХК»)

В промышленности большое внимание уделяется ее экологической обоснованности, а именно проблемам обезвреживания, очистки и утилизации отходов. Особое внимание придаётся проблеме исключения первопричин возникновения выбросов в атмосферу. В работе обосновывается необходимость извлечения HF из газов ЗРИ ОАО «СХК» с целью уменьшения его поступления на конечную стадию улавливания перед выбросом в атмосферу для обеспечения выброса на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>.

HF по своему вредоносному воздействию на природные объекты на порядок превышают воздействие обычных кислых газов [1, 2]. При присутствии в газах SO<sub>2</sub>, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, и HF возникает синергетный эффект, превышающий воздействие любого компонента газовой смеси в десятки раз [1]. Соединения фтора являются одними из самых токсичных соединений [3]. В настоящее время основной задачей газоочистки служит доведение содержания токсичных примесей в газовых смесях до предельно допустимых концентраций (ПДК), установленных санитарными нормами.