

УДК 669.295

Лукошніков Андрій Ігоревич⁽¹⁾, аспірантЛукошніков Ігор Євгенович⁽¹⁾, доцент, кандидат технічних наукНестеренко Тетяна Миколаївна⁽¹⁾, доцент, кандидат технічних наукРумянцев Володислав Ростиславович⁽¹⁾, декан, кандидат технічних наукМакаров Сергій Олександрович⁽²⁾, магістр

ПОШУК ОПТИМАЛЬНОЇ ФОРМИ ПЕРЕДНЬОЇ СТІНКИ АНОДНОГО КОНТЕЙНЕРА РАФІНУВАЛЬНОГО ЕЛЕКТРОЛІЗЕРА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПОРОШКІВ ТИТАНУ

⁽¹⁾ Запорізька державна інженерна академія⁽²⁾ ВАТ «Тренквалдер», м. Піотровкув-Трибунальський, Польща

Виконано дослідження розподілу струму по поверхні анодів різної форми, які працюють у парі з катодом прямокутного та квадратного поперечного перерізу, під час електролітичного рафінування низькосортного губчастого титану ТГ-Тв. Запропоновано форми передніх стінок анодного контейнера, що забезпечують рівномірніший розподіл по ним струму.

Ключові слова: порошки титану, рафінувальний електролізер, анодний контейнер, форма передньої стінки, розподіл струму

Вступ. До цього часу не розроблено електролітичного способу виробництва титану, який може конкурувати з іншими процесами, що застосовують у промисловій практиці, насамперед процесом Кроля [1]. Легше, виявилось, вирішити завдання електролітичного рафінування титану (наприклад, низькосортного губчастого титану) та сплавів на його основі [2-5]. Під час електролітичного рафінування як анод застосовують титан, забруднений домішками, що знаходиться у розплавленому електроліті. Електролітом є розплав хлоридів лужних металів ($NaCl + KCl$), де розчинено нижчі хлориди титану ($TiCl_2$ і $TiCl_3$). Такий електроліт готують відновленням тетрахлориду титану титановим порошком у розплаві зазначених хлоридів.

Суть електролітичного рафінування полягає в анодному розчиненні чорного металу та осадженні на катоді чистого металу.

Анодний процес суттєво впливає на показники електролізу під час виробництва титанових порошків методом електролітичного рафінування низькосортного губчастого титану марки ТГ-Тв [4].

Процес електролітичного рафінування зазначеної марки губчастого титану за умов України виконували на електролізерах Запорізького металургійного дослідного заводу ПАТ «Інститут титану» (ЗМДЗ). Використовували електроліт складу $NaCl-KCl-TiCl_2-TiCl_3-3,7\% Ti_p$, температуру якого підтримували в межах 1073...1123 К, анодна щільність струму складала 0,2...0,6 А/см². Близько 60...65 % кількості одержаного катодного металу за вмістом

шкідливих домішок (N, O, Fe, C, Si) відповідало технічним умовам на сортовий губчастий титан.

Багаторічний досвід експлуатації електролізерів ЗМДЗ показав, що під час здійснення процесу рафінування із застосуванням хімічно чистих солей $NaCl-KCl$ зафіксовано наступні показники: ступінь вироблення анодного матеріалу ~82 %; вихід титану за струмом – 0,30 г/(А·год), добова продуктивність електролізера – 35 кг/добу; вихід товарного металу – 82 %. Одночасно температуру електроліту було понижено до 990...1050 К, концентрацію Ti_p додержували на рівні 0,8...3,2 % за щільності струму на аноді – 0,15...0,17 А/см². Гранулометричний склад часточок катодного металу: розміром 0,63...2 мм близько 20...50 %, розміром 0,18...0,63 мм близько 45...70 %, розміром до 0,18 мм близько 10...15 %.

Одним з «вузьких місць» існуючої конструкції рафінувального електролізера є анодний вузел, форма передньої стінки якого не забезпечує рівномірного розподілу струму по аноду та, як наслідок, – місця сталеві анодні решітки, що найбільш завантажено струмом, передчасно «прогорають». Це призводить до передчасної аварійної зупинки електролізера та зниження продуктивності апарату.

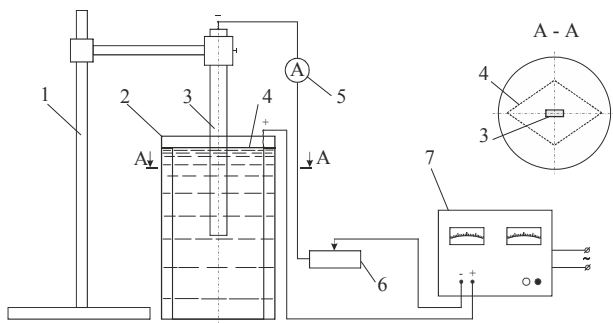
Техніко-економічні показники роботи рафінувального електролізера за заданої щільності електричного струму та інших однакових умов значною мірою залежать також від величини робочої поверхні анода та рівномірності розподілу по ній струму. Одночасно, для полівалентних металів істотне значення має розвиток загальної поверхні анода, навіть у місцях, віддалених від катода, де розчинення відбувається не

тільки за дією постійного струму, а і через взаємодію з йонами титану вищої валентності.

Відомо, що найбільш рівномірний розподіл струму по поверхні анода спостерігають під час коаксіального розташування циліндричних електродів. Проте, через невирішеність питання видалення осаду з поверхні циліндричного катода, під час рафінування титану ТГ-Тв у сольових розплавах до останнього часу використовували електролізери, які обладнано катодами прямокутного перерізу та плоско-паралельними решітками [3,4]. За такої форми електродів струм по аноду розподіляється нерівномірно і решітки руйнуються у місцях, розташованих навпроти широких граней катода.

Постановка завдання. Пошук оптимальної форми передньої стінки анодного контейнера, що працює у парі з катодом прямокутного та квадратного поперечного перерізу. Як критерій оптимальності форми передньої стінки анодного контейнера вибрано рівномірність розподілу по ній струму.

Матеріал і методика дослідження. Модель електрохімічної комірки виготовляли у масштабі 1:20 з дотриманням вимог подібності [6] до рафінувального електролізера з ретортою діаметром 1200 мм, які експлуатувались на ЗМДЗ ПАТ «Інститут титану». Схему експериментальної установки надано на рис. 1.



1 - штатив; 2 - хімічний стакан; 3 - катод; 4 - модель анодного контейнера; 5 - амперметр; 6 - реостат; 7 - випрямляч струму

Рисунок 1 – Схема установки для досліджень

У скляному стакані діаметром 60 мм розташовували модель плоско-паралельного анода у вигляді двох паралельних пластин з мідного листа (висота – 87 мм, ширина – 55 мм, товщина – 0,3 мм), які розміщували на відстані 25 мм одна від другої та ретельно знежирювали. Катод, виконаний із сталі 3, із розмірами поперечного перерізу 15×5 мм, розміщували у центрі стакана на відстані 37 мм від нижнього краю анодного контейнера так, щоб його широкі грані були паралельними переднім стінкам зазначеного контей-

нера. Постійність напруги на комірці забезпечували стабілізатором типу ST 500.4.

Склад електроліту підбирали, створюючи середовище з електропровідністю такою ж, як у серійних електролізерах ЗМДЗ. Підібраний електроліт (до 1,0 л розчину додавали 25 г $CuSO_4$ і 72 г 96 % H_2SO_4) використовували у подальших дослідях.

По завершенні підготовки до експерименту виконували одиничний електроліз тривалістю 12 хв. Катод виймали з розчину, звільняли від осаду міді, промивали у проточній воді та, повертаючи до комірки, виконували наступний цикл електролізу. Такі операції повторювали доки у мідних пластинах не з'являлися ділянки з наскрізною корозією, які спостерігали у тих же місцях, що і в анодних решітках дослідно-промислових електролізерів ЗМДЗ, тобто напроти центрів широких граней катода. Така обставина давала підставу вважати, що характер розподілу струму по мідним пластинам достатньо точно відображає фактичний розподіл струму по анодному контейнеру електролізера [7].

За появи ділянок із наскрізною корозією електроліз припиняли, пластини виймали з електроліту, ретельно промивали проточною водою та просушували. Далі на поверхню пластин наносили сітку ліній, які розподіляли висоту кожної з них на п'ять однакових рядів, а ширину – на вісімнадцять однакових відрізків, тобто на дев'яносто однакових прямокутних ділянок. У центрах тяжіння кожної ділянки за допомогою мікрометра вимірювали залишкову товщину міді та обчислювали зменшення товщини пластин для різних ділянок і середньозважене зменшення товщини металу ($\Delta \ell_i$) для однієї пластини за формулою

$$\Delta \ell_c = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta \ell_i}{n}, \quad (1)$$

де $\Delta \ell_i$ – зменшення товщини металу на i -й ділянці; n – кількість ділянок.

Виконуючи ділення величини зменшення товщини металу на i -й ділянці на його середньозважене значення, отримували відношення дійсної щільності струму i_a на ділянці до середньої щільності струму на аноді $i_{сер}$. Середню щільність струму, в свою чергу, визначали як частку від ділення сили струму електролізера на загальну площу поверхонь двох пластин, що звернена до катода, та знаходили дійсну щільність струму на кожній ділянці пластини. За одержаними значеннями дійсної щільності струму бу-

дували епюри, які наочно відображали розподіл струму по анодному контейнеру.

Таблиця 1 - Обґрунтування вибору форми моделей анодного контейнера

Форма анода	Головні особливості форми
Овальна	Цікава з погляду очікуваної рівномірності розподілу по ній струму; контейнер такої форми вміщує більший, порівняно із серійним, об'єм анодного матеріалу
Сочевице-подібна	Технологічна у виготовленні; має розвинену загальну поверхню; контейнер такої форми вміщує більший, порівняно із серійним, об'єм анодного матеріалу
Ромбічна	Технологічна у виготовленні; має розвинену загальну поверхню; контейнер такої форми вміщує більший, порівняно із серійним, об'єм анодного матеріалу
Циліндрична	Технологічна у виготовленні; контейнер такої форми вміщує більший, порівняно із серійним, об'єм анодного матеріалу
Циліндрична з вертикальними бічними пазами	Зберігаючи переваги циліндричної форми, має розвинену малополяризовану поверхню

Таблиця 2 – Лінійні розміри моделей електрохімічних комірок з катодом квадратного поперечного перерізу

Лінійні розміри, мм	Комірка з циліндричним анодним контейнером	Комірка з циліндричним анодним контейнером, що має вертикальні бічні пази
Діаметр скляного стакану	75	75
Діаметр кола передньої стінки анодного контейнера	45	45
Висота анодного контейнера	114	114
Ширина бічної грані катода	9	9
Глибина занурення катода	100	100
Ширина вертикальних бічних пазів	–	7,5

Після виконання експерименту на моделі плоско-паралельного анодного контейнера переходили до дослідження інших п'яти його форм, особливості яких надано в табл. 1.

Головним критерієм під час вибирання розмірів передньої стінки анодних контейнерів, що працюють у парі з катодом прямокутного перерізу, була рівність мінімальної відстані між електродами (анодом і катодом) для всіх варіантів електрохімічних комірок, що досліджували.

Під час знаходження оптимальної форми анодного контейнера для інтенсифікації процесу рафінування з використанням катода квадратного поперечного перерізу за описаною методикою виготовили та випробували ще два типи моделей анодних контейнерів: циліндричну та циліндричну з чотирма вертикальними бічними пазами. Такі форми були вибрані з припущення, що робота квадратного катода, який працює у парі з будь-яким з цих контейнерів і має розміри сторін поперечного перерізу майже на порядок менші, ніж діаметр кола передньої стінки циліндричного контейнера, з електрохімічної точки зору мало чим відрізнятиметься від циліндричного катода, для якого оптимальність застосування анодних решіток зазначених форм є очевидною. Лінійні розміри електрохімічних комірок наведено у табл. 2.

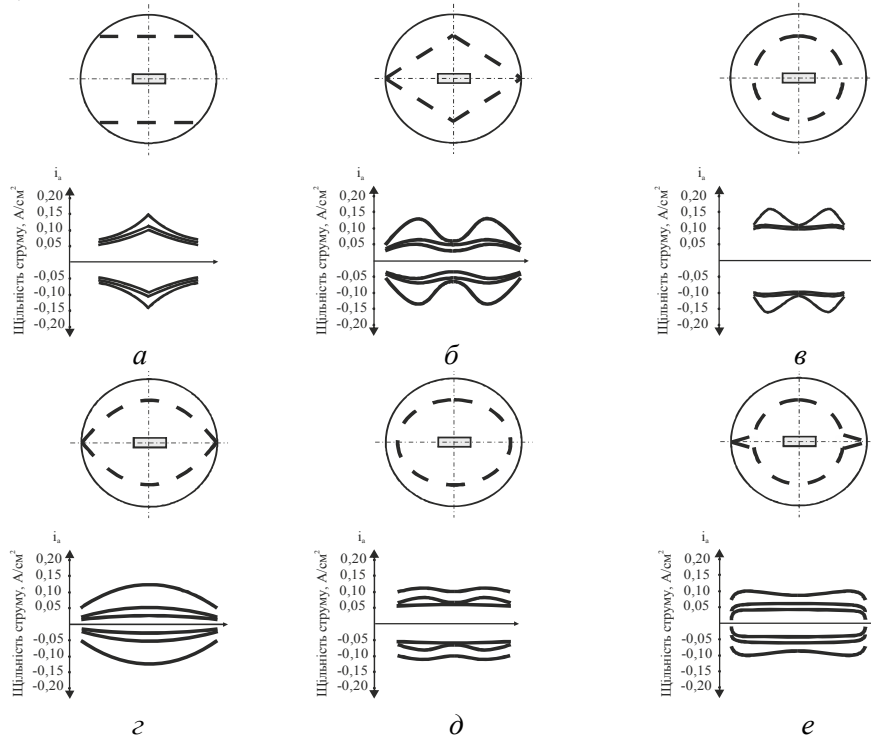
Характер розподілу струму по переднім стінкам моделей анодних контейнерів, що досліджували, графічно зображено на рис. 2 і 3 для комірок з катодами прямокутного та квадратного поперечного перерізу відповідно.

Результати досліджень показали, що значення дійсної щільності струму в точках моделей анодів, які знаходяться на одних вертикалях трьох нижніх рядів мідних пластин практично дорівнюють одна одній. Тому всю сукупність точок на цих рівнях можна зобразити на рисунках однією (нижньою) лінією. Дві інших лінії описують розподіл струму на передніх стінках моделей анодних контейнерів у їх верхніх рядах. Видно, що для всіх комірок щільність струму на рівні катода в трьох верхніх рядах пластин приблизно у 2-3 рази вища, ніж на нижньому торці контейнера [8].

Про рівномірність розподілу струму в горизонтальному перерізі моделі контейнера робили висновки за відношенням максимальної щільності струму (i_{\max}) до мінімальної (i_{\min}) для цього перерізу. Чим менше значення відношення, тим кращу рівномірність розподілу струму забезпечує контейнер такої форми. За результатами досліджень встановлено, що чисельне значення i_{\max}/i_{\min} зменшується у ряді: плоскі решітки

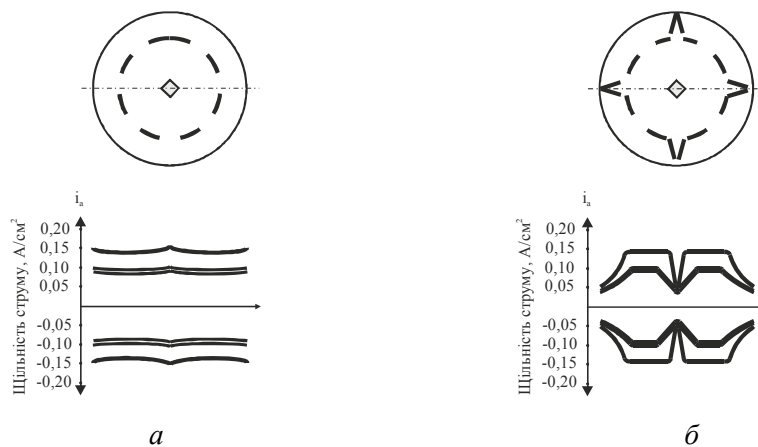
(3,32); «сочевиця» (2,40); ромб (2,07); циліндр (1,33); циліндр з вертикальними бічними пазами (1,12); овал (1,09) відповідно. Проте, оскільки величина загальної поверхні передніх стінок моделей контейнерів була різною (табл. 2), то за абсолютним значенням максимальної щільності струму ряд був іншим: циліндр ($0,165 \text{ A/cm}^2$); плоскі решітки ($0,154 \text{ A/cm}^2$); ромб ($0,130 \text{ A/cm}^2$); «сочевиця» ($0,126 \text{ A/cm}^2$); овал ($0,122 \text{ A/cm}^2$); циліндр з вертикальними бічними пазами ($0,108 \text{ A/cm}^2$). У зазначеній послідовності

зростає корозійна стійкість вказаних контейнерів (при однаковому струмовому навантаженні на комірку), оскільки наскрізна корозія анодних решіток, перш за все, відбувається у місцях, де щільність струму має найбільше значення. Таким чином, корозійностійкішим є циліндричний анодний контейнер з вертикальними бічними пазами.



а - плоско-паралельний; б - ромбічний; в - циліндричний; г - сочевицеподібний; д - овальний; е - циліндричний з бічними пазами

Рисунок 2 – Епюри розподілу струму по переднім стінкам анодних контейнерів різної форми з катодом прямокутного перерізу



а - циліндричний; б - циліндричний з чотирма бічними пазами

Рисунок 3 – Епюри розподілу струму по переднім стінкам анодних контейнерів різної форми з катодом квадратного перерізу

Для комірки з катодом квадратного поперечного перерізу рівномірний розподіл струму за передньою стінкою анодного контейнера може бути досягнутим у разі застосування анода циліндричної форми з чотирма вертикальними бічними пазами (рис. 3б). Одночасно катод повинен бути орієнтованим «кутами у пази». Перевагою контейнера такої форми є і те, що площа поверхні бічних стінок пазів, складає близько 50 % від загальної поверхні передньої стінки контейнера та зможе забезпечувати перебіг вторинних окиснювально-відновлювальних реакцій ($Ti^{3+} + Ti^0 \Rightarrow Ti^{2+}$), що дозволить зменшити середню валентність іонів титану в розплаві.

Висновки

1. Встановлено, що розглянуті форми передніх стінок моделей анодних контейнерів,

окрім циліндричної, забезпечують рівномірніший розподіл по ним струму порівняно з плоско-паралельним контейнером.

2. Техніко-економічні показники процесу електролізу, зокрема, продуктивність і вихід титану за струмом, можуть бути суттєво підвищеними під час використання анодних контейнерів з оптимізованою формою передньої стінки.

3. Визначено, що за сукупністю показників серед досліджуваних кращими для використання є овальний і циліндричний з вертикальними бічними пазами анодні контейнери, але з точки зору технологічності виготовлення можна рекомендувати для використання і анодний контейнер з ромбічною передньою стінкою

Бібліографічний список

1. **Тарасов, А. Н.** *Металлургия титана* [Текст] / А. Н. Тарасов – М. : ИКЦ «Академкнига», 2003. – 328 с. – ISBN 5-94628-041-4.
2. **Гопиенко, В. Г.** *Электролитическое рафинирование титана в расплавленных средах* [Текст] / В. Г. Гопиенко, Л. Н. Антипин, Ю. Г. Олесов. – М. : Metallurgiya, 1972. – 96 с.
3. **Пат РФ № 2466216 С 22 В 3/28.** Способ получения металлического титана электролизом. Заявка № 95114474/02. Патентообладатель Томский государственный политехнический университет. Ф. А. Ворошилов, А. С. Кантаев, А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко Д. С. Пахомов. Заявл. 17.06.2011, опубл. 10.11.2012.
4. **Пат РФ № 2087570 С 22 В 34/12.** Способ получения титана высокой чистоты. Заявка № 95114474/02. Патентообладатель ГНИПИ «Гиредмет». А. В. Елютин, Л. И. Вороненко, А. В. Федулаева, Ф. В. Ковалев. Заявл. 04.08.1995, опубл. 20.08.1997. 02. Заявл. 17.06.2011, опубл. 10.11.2012.
5. **Колобов, Г. А.** Рафинирующие переплавы и методы получения титана повышенной чистоты [Текст] / Г. А. Колобов, А. В. Карпенко, А. В. Бубинец // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2016. – № 2. – С. 9-17.
6. **Ануфриева, Н. И.** По ведение анодного материала при электролитическом рафинировании титана и его сплавов [Текст] / Н. И. Ануфриева // *Известия АН СССР. – Металлы*. – 1068. – № 2. – С. 69-76.
7. **Лукошников, И. Е.** О влиянии формы анода на распределение тока по ячейке при электролитическом рафинировании [Текст] / И. Е. Лукошников, В. В. Волейник, Ю. Г. Олесов // *Состояние, проблемы и направления развития производства цветных металлов в Украине : сборник научных трудов*. – Запорожье : ИПК «Запорожье», 1997. – С. 176-177.
8. **Дьяконов, Г. К.** *Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов* [Текст] / Г. К. Дьяконов. – М. : Изд-во АН СССР, 1956. – 206 с.
9. **Лукошников, А. И.** Определение рациональной формы передней стенки анодного контейнера рафинировочного электролизера [Текст] / А. И. Лукошников, Т. Н. Нестеренко, И. Е. Лукошников, В. Г. Кириченко // *Альянс наук: вчений-вченому, Матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції (26-27 лютого 2018 р.)*. – Дніпро : Видавець Біла К.О., 2018. С.42-45.
10. **Лукошніков, А. І.** Дослідження поведінки моделей анодних контейнерів рафінувального електролізера за лабораторних умов [Текст] / А. І. Лукошніков, Т. М. Нестеренко, І. Є. Лукошніков // *Матеріали студентської конференції «Молода Академія»*. – Дніпро : НМАУ, 2018. – С.41-42.

Лукошников Андрей Игоревич⁽¹⁾, аспирант кафедры металлургии Запорожской государственной инженерной академии (Украина, Запорожье). E-mail: andrey.lukoshnikov@gmail.com

Лукошников Игорь Евгеньевич⁽¹⁾, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии Запорожской государственной инженерной академии (Украина, Запорожье). E-mail: lukoshnikov.i@gmail.com

Нестеренко Татьяна Николаевна⁽¹⁾, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии Запорожской государственной инженерной академии (Украина, Запорожье). E-mail: tan-nesterenko@ukr.net

Румянцев Владислав Ростиславович⁽¹⁾, кандидат технических наук, декан металлургического факультета Запорожской государственной инженерной академии (Украина, Запорожье). E-mail: ruvlad1164@gmail.com

Макаров Сергей Александрович ⁽²⁾, магистр ООО «Тренквалдер» (Польша, Пиотровкув-Трибунальский).
E-mail: makarov.geran@gmail.com

ПОИСК ОПТИМАЛЬНОЙ ФОРМЫ ПЕРЕДНЕЙ СТЕНКИ АНОДНОГО КОНТЕЙНЕРА РАФИНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ

Выполнены исследования распределения тока на анодах разной формы, которые работают в паре с катодом прямоугольного и квадратного поперечного сечения, при электролизе низкосортного губчатого титана ТГ-Тв. Предложены формы передних стенок анодного контейнера, обеспечивающие более равномерное распределение на них тока.

Ключевые слова: порошки титана, рафинирующий электролизер, анодный контейнер, форма передней стенки, распределение тока

Lukoshnikov Andrey ⁽¹⁾, Graduate Student of Department of Metallurgy of Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: andrey.lukoshnikov@gmail.com

Lukoshnikov Igor ⁽¹⁾, Candidate of Technical Sciences, professor of Department of of Metallurgy of Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: lukoshnikov.i@gmail.com

Nesterenko Tatiana ⁽¹⁾, Candidate of Technical Sciences, professor of Department of of Metallurgy of Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: tan-nestrenko@ukr.net

Rumyantsev Vladislav ⁽¹⁾, Candidate of Technical Sciences, dean of Metallurgical Faculty of Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: ruvlad1164@gmail.com

Makarov Sergey ⁽²⁾ Master of PAJ «Trenkvelder» (Poland, Piotrovkuv-Tribunalskij). E-mail: makarov.geran@gmail.com

FINDING OF THE OPTIMAL SHAPE OF THE ANODE CONTAINER FRONT WALL OF THE FOR REFINING ELECTROLYZER FOR TITANIUM POWDERS PRODUCTION

Investigations of current distribution along the surface of anodes of various shapes that work in combination with a cathode of rectangular and square cross-section are performed at electrolytic refining of low-grade sponge titanium of Tb-Tv brand. The shapes of the anode container front walls to ensure a more uniform distribution of the current across them are proposed.

Keywords: titanium powders, refining electrolyzer, anode container, front wall shape, current distribution

Стаття надійшла до редакції 10.01.2018 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>