

Колбін М.О. доц.,к.т.н., Ігнат'єв В.С., проф., к.т.н., Головачов А. М. доц.,к.т.н., Ярошенко Я. О., асп., Лосєв Р.Р. студент.

Термодинамічний аналіз магнієтермії в розплаві солей при виробництві титану

Mikola Kolbin, Volodymyr Ihnatiev, Artem Holovachov, Yaroslav Yaroshenko, Losev Ruslan.

Thermodynamic analysis of magnesiothermy in a salt melt during titanium production

Мета даної роботи прорахувати за допомогою програми HSC зміну теплового ефекта реакції та вільної енергії магнієтермічного відновлення в розплаві солей при виробництві титану. Отримані результати показують, що зміна теплового ефекта реакції з подвійною солю приблизно в 4 рази менша за традиційну по методу Крола. Таким чином ці результати дозволяють рекомендувати дану подвійну сіль (TiCl₂ · MgCl₂) в якості реагента для отримання титану магнієтермічним способом

Ключові слова: Метод Крола, подвійна сіль (TiCl₂ · MgCl₂), тепловий ефект, програма HSC.

The purpose of this work is to calculate, using the HSC program, the change in the thermal effect of the reaction and the free energy of magnesiothermal reduction in a salt melt during titanium production. The results show that the change in the thermal effect of the double-salt reaction is about 4 times less than the traditional Kroll method. Thus, the results allow us to recommend this double salt (TiCl₂ - MgCl₂) as a reagent for the production of titanium by the magnesiothermal method

Key words: Kroll method, double salt (TiCl₂ - MgCl₂), thermal effect, HSC program.

Вступ. Серйозним недоліком технології Кроля є гетерогенність реакції відновлення титану. За методом Кроля газоподібний TiCl₄ взаємодіє з дзеркалом розплавленого магнію. Сильна екзотермічна реакція відновлення локалізована на міжфазній поверхні. Виділення великої кількості тепла в порівняльно малому об'ємі простору веде до порушення оптимального теплового режиму при високій швидкості підводу реагентів. Зниження цієї швидкості викликає низьку продуктивність реактору [1].

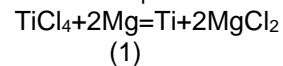
Постановка проблеми. Для поліпшення процесу необхідно переходить до гомогенності процесу відновлення. Це можливо зробити за рахунок переведення усіх вихідних реагентів в газову або рідку фазу. В цьому випадку відсутні дифузійні обмеження і реакція йде по-всьому реакційному об'єму, що дозволяє рівномірно розподіляти теп-

лову навантаженість по реактору і багаторазово збільшити його продуктивність.

Мета і завдання досліджень. Метою даного дослідження є розрахунок зміни теплового ефекта реакції магнієтермічного відновлення за участю подвійної солі.

Матеріали та методи досліджень. Теоретичні розрахунки, за допомогою програми HSC, яка веде розрахунки термодинамічних параметрів, при рівновазі реакцій які є у цієї програмі, що дозволяє робити розрахунки термодинамічних параметрів реакції магнієтермічного відновлення подвійної солі при виробництві титану

Результати досліджень. Для порівняння реакції (метод Кролла) було прораховано зміну ΔH, ΔG, за допомогою програми HSC результати розрахунків надані в таблиці 1.

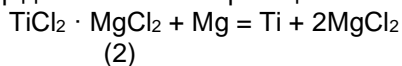


Таблиця 1. Результати розрахунку ΔS, ΔH, ΔG для реакції (1)

TiCl ₄ +2Mg=Ti+2MgCl ₂				
T	deltaH	deltaS	deltaG	K
K	kJ	J/K	kJ	
273.15	-472.868	-61.708	-456.013	1.63E+87
373.15	-475.396	-69.652	-449.405	8.21E+62
473.15	-477.419	-74.473	-442.182	6.61E+48
573.15	-479.176	-77.847	-434.558	4.05E+39
673.15	-480.774	-80.421	-426.639	1.29E+33
773.15	-482.301	-82.535	-418.489	1.89E+28
873.15	-483.834	-84.4	-410.141	3.45E+24
973.15	-502.568	104.693	-400.686	3.23E+21
1073.15	-416.511	-17.509	-397.721	2.29E+19
1173.15	-412.064	-13.647	-396.053	4.32E+17
1273.15	-412.966	-14.385	-394.652	1.56E+16

Як бачимо значення ΔH для цієї реакції знаходяться на рівні -400-500кДж и значення ΔG приблизно на такому ж рівні.

Для реалізації цієї ідеї, тобто гомогенності реакції відновлення, в роботі [2] запропонована магнієтермія в розплаві солей. Процес засновано на відновленні розплаву подвійної солі $TiCl_2 \cdot MgCl_2$ рідким магнієм за реакцією:



$$\Delta H_{298}^{0, TiCl_2 \cdot MgCl_2} = \sum (n_i \Delta H_{f, 298}^{0, TiCl_2}) + \sum (n_i \Delta H_{f, 298}^{0, MgCl_2}) \quad (1)$$

$$\Delta G_{298}^{0, TiCl_2 \cdot MgCl_2} = \sum (n_i \Delta G_{f, 298}^{0, TiCl_2}) + \sum (n_i \Delta G_{f, 298}^{0, MgCl_2}) \quad (2)$$

$$\Delta H_{298}^{0} = \sum (n_i \Delta H_{f, 298}^{0, кінц}) - \sum (n_i \Delta H_{f, 298}^{0, вих}) \quad (3)$$

$$\Delta G_{298}^{0} = \sum (n_i \Delta G_{f, 298}^{0, кінц}) - \sum (n_i \Delta G_{f, 298}^{0, вих}) \quad (4)$$

Тоді для реакції (2) ΔH^0 і ΔG^0 будуть мати наступний вигляд

$$\Delta H_{298}^{0} = 2 (\Delta H_{f, 298}^{0, MgCl_2}) - (\Delta H_{f, 298}^{0, MgCl_2 \cdot TiCl_2}) \quad (5)$$

$$\Delta G_{298}^{0} = 2 (\Delta G_{f, 298}^{0, MgCl_2}) - (\Delta G_{f, 298}^{0, MgCl_2 \cdot TiCl_2}) \quad (6)$$

Таблиця 2. Результати розрахунку ΔS , ΔH , ΔG для з'єднання $TiCl_2$

TiCl ₂		Titanium(II) chloride		
T	Cp	ΔH	ΔS	ΔG
K	J/(mol*K)	kJ/mol	J/(mol*K)	kJ/mol
273.15	68.547	-516.73	81.29	-538.935
298.15	69.83	-515	87.35	-541.043
373.15	72.73	-509.647	103.352	-548.213
473.15	75.523	-502.228	120.954	-559.458
573.15	77.803	-494.559	135.651	-572.308
673.15	79.852	-486.675	148.326	-586.521
773.15	81.78	-478.593	159.517	-601.924
873.15	83.64	-470.321	169.576	-618.387
973.15	85.457	-461.866	178.742	-635.809
1073.15	87.248	-453.231	187.188	-654.111
1173.15	89.02	-444.417	195.039	-673.227
1273.15	90.78	-435.427	202.392	-693.102

Таблиця 3. Результати розрахунку ΔS , ΔH , ΔG для з'єднання $MgCl_2$

MgCl ₂		Magnesium chloride		
T	Cp	ΔH	ΔS	ΔG
K	J/(mol*K)	kJ/mol	J/(mol*K)	kJ/mol
273.15	69.851	-646.06	83.45	-668.85
373.15	74.752	-638.809	106.034	-678.37
473.15	77.498	-631.186	124.12	-689.91
573.15	79.412	-623.336	139.165	-703.09
673.15	80.948	-615.316	152.06	-717.67
773.15	82.29	-607.153	163.364	-733.45
873.15	83.52	-598.862	173.448	-750.30
973.15	84.682	-590.451	182.566	-768.11
1073.15	93.284	-538.102	235.276	-790.58
1173.15	92.445	-528.818	243.549	-814.53
1273.15	91.796	-519.607	251.084	-839.27

Тоді результати розрахунку ΔH , ΔG для реакції (2) представлені в таблиці 4.

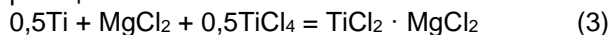
Таблиця 4. Результати розрахунку ΔH , ΔG для реакції (2)

TiCl ₂ · MgCl ₂ + Mg = Ti + 2MgCl ₂		
T	ΔH	ΔG
K	kJ	kJ
273	-129,33	-129.915

573	-128.777	-130.782
773	-128.56	-131.326
1273	-84.18	-147.368

Тобто при всіх досліджених температурах ΔG від'ємне і реакція (2) відбувається, при цьому ΔH значно нижча і знаходиться на рівні -100кДж . Особливістю процесу є те, що всі вихідні реагенти знаходяться в рідкій фазі. MgCl_2 грає роль інертного розводника-термостату, який охороняє зону реакції від перегріву при виділенні тепла реакції TiCl_2 одержують в тому же реакторі віднов-

лення, але в іншій реакційній зоні шляхом пропускання TiCl_4 через титановий порошок (губку) за реакцією:



Для цієї реакції також було прораховано термодинамічні параметри за допомогою програми HSC. Результати розрахунків зміни ΔH , ΔG надані в таблиці 5.

Таблиця 5. Результати розрахунку ΔS , ΔH , ΔG для реакції (3)

$0,5\text{Ti} + \text{MgCl}_2 + 0,5\text{TiCl}_4 = \text{TiCl}_2 + \text{MgCl}_2$				
T	deltaH	deltaS	deltaG	K
K	kJ	J/K	kJ	
273.15	-107.093	-31.164	-98.58	7.13E+18
373.15	-108.555	-35.749	-95.215	2.14E+13
473.15	-109.783	-38.673	-91.484	1.26E+10
573.15	-110.857	-40.736	-87.509	9.46E+07
673.15	-111.816	-42.282	-83.354	2.94E+06
773.15	-112.676	-43.474	-79.064	2.20E+05
873.15	-113.437	-44.401	-74.668	2.93E+04
973.15	-114.088	-45.108	-70.191	5.86E+03
1073.15	-114.743	-45.747	-65.649	1.57E+03
1173.15	-117.565	-48.212	-61.005	5.21E+02
1273.15	-117.695	-48.319	-56.178	2.02E+02

Результати розрахунків також свідчать про те що реакція (3) відбувається у всьому інтервалі досліджених температур, а значення ΔH знаходяться на рівні -100кДж .

На відміну від реакції (2) в реакції (3) вихідна суміш шихти є гетерогенна. Реакція (3) ендотермічна і не супроводжується локальним перегрівом. Теплота реакції підводиться з рідким MgCl_2 . Подвійна сіль є продуктом синтезу титанової губки з MgCl_2 . Титанова губка служить відновником для TiCl_4 до TiCl_2 за реакцією:



$\text{TiCl}_4 + \text{Ti} = 2\text{TiCl}_2$				
T	deltaH	deltaS	deltaG	K
K	kJ	J/K	kJ	
273.15	-214.185	-62.327	-197.16	5.08E+37
373.15	-217.11	-71.499	-190.43	4.56E+26
473.15	-219.565	-77.346	-182.969	1.59E+20
573.15	-221.713	-81.472	-175.017	8.95E+15
673.15	-223.633	-84.564	-166.709	8.65E+12
773.15	-225.352	-86.948	-158.128	4.83E+10
873.15	-226.873	-88.801	-149.336	8.60E+08
973.15	-228.176	-90.215	-140.383	3.43E+07
1073.15	-229.485	-91.494	-131.298	2.46E+06
1173.15	-235.13	-96.424	-122.011	2.71E+05
1273.15	-235.39	-96.637	-112.356	4.08E+04

Основна перевага магнієтермії в солевому розплаві перед процесом Крола – краща макрокінетика реакції відновлення, що є більш швидким заповнені реактора губкою. Однак розплавлені магнії і сіль не можуть скласти гомогенний роз-

Автори розробки пропонують сумісність процесів отримання субхлоріда титану і магнієтермії, що дозволяє використовувати енергію екзотермічної реакції. Для реакції (4), також за допомогою програми HSC було прораховано зміну ΔH , ΔG , результати розрахунків надані в таблиці 6. Результати розрахунків також свідчать про те що реакція відбувається у всьому інтервалі досліджених температур.

Таблиця 5. Результати розрахунку ΔS , ΔH , ΔG для реакції (4)

чин. Отже слід чекати коагуляції в солевому розплаві металу в крупні краплі із-за різниці в поверхневому натяганню, що приводить до появи міжфазної межі і знижує об'ємну продуктивність реактора. Виправляти ситуацію, а заодно запобі-

гати утворенню губки можливо диспергуванням крапель металу накладанням міцних звукових і електромагнітних коливань або інтенсивним механічним змішуванням розплаву в реакторі. Не поєднані в губку частки титану можливо безперечно виводити із реактору, що є великою перевагою пропонованого способу отримання титану – в порівненні з традиційним.

Висновки

.Магнієтермія в розплаві солей поліпшує процес відновлення титану магнієм за рахунок переведення усіх вихідних реагентів в газову або рідку фазу, що гарантує гомогенність процесу. Для цієї мети пропоновано замість газоподібного $TiCl_4$ відновляти хлорид $TiCl_2$ у складі розплаву подвійної солі $TiCl_2 \cdot MgCl_2$ рідким магнієм. Особли-

вості процесу є те, що всі вихідні реагенти знаходяться в рідкій фазі. $MgCl_2$ грає роль термостату, який охороняє зону реакції від перегріву. Зміна теплового ефекту за участю подвійної солі при магнієтермічному відновленні приблизно в 4 рази менша ніж за методом Крола.

Зміна вільної енергії за участю подвійної солі при магнієтермічному відновленні приблизно в 4 рази менша ніж за методом Крола, що дозволяє рекомендувати сіль ($TiCl_2 \cdot MgCl_2$) в якості реагента при магнієтермічному способі виробництва титану.

Не поєднані в губку частки титану можливо безперечно виводити із реактору, що є великою перевагою пропонованого способу отримання титану – в порівненні з традиційним.

Бібліографічний опис

1. Summaru of Emerging Low Cost Ninanium For US Dept of Energy/OAK Ridge National Laboratory – ENK Technologies, January 2004 <http://Kraft-Ninanium-2.pdf>
2. Fuwa Akio, Takaya Satoru/ Producing titanium by reducing $TiCl_2 - MgCl_2$ mixed salt with magnesium in the moeten state// Ibid 2005, v. 57, №10, p. 56-60.
3. Арішкевич О.М., Масленко С.М., Баркалов В.С. та інш.іvvvv Методичні вказівкі для практичнихзанять та завдання з фізичної хімії/Дніпропетровськ, ДметаУ 1998, 67с.