

**Колбін М.О., Ігнат'єв В.С., Головачов А.М.,
Ярошенко Я.О., Лосєв Р.Р.**

Термодинамічний аналіз магнієтермії в розплаві солей при виробництві титану

**Kolbin M.O., Ihnatiev V.S., Holovachov A.M.,
Yaroshenko Ya.O., Losev R.R.**

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 ефекту реакції з подвійною солю приблизно в 4 рази менша за традиційну по методу Крола. Таким чином ці результати дозволяють рекомендувати дану подвійну сіль ($TiCl_2 \cdot MgCl_2$) в якості реагента для отримання титану магнієтермічним способом.

Ключові слова: Метод Крола, подвійна сіль ($TiCl_2 \cdot MgCl_2$), 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 ($TiCl_2 - MgCl_2$) as a reagent for the production of titanium by the magnesiothermal method.

Key words: Kroll method, double salt ($TiCl_2 - MgCl_2$), thermal effect, HSC program.

Вступ

Серйозним недоліком технології Кроля є гетерогенність реакції відновлення титану. За методом Кроля газоподібний $TiCl_4$ 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 переходити 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 теплову навантаженість по реактору і багаторазово збільшити його продуктивність.

Мета і завдання досліджень

Метою даного дослідження є розрахунок зміни теплового ефекту реакції магнієтермічного відновлення за участю подвійної солі.

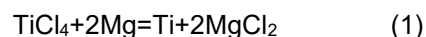
Матеріали та методи досліджень

Теоретичні розрахунки, за допомогою програ-

ми HSC, яка веде розрахунки термодинамічних параметрів, при рівновазі реакції які є у цієї програмі, що дозволяє робити розрахунки термодинамічних параметрів реакції магнієтермічного відновлення подвійної солі при виробництві титану.

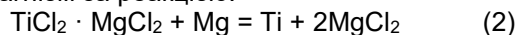
Результати досліджень

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



Як бачимо значення ΔH для цієї реакції знаходяться на рівні $-400-500$ кДж і 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:



Було прораховано змінення вільної енергії цієї реакції з використанням програми HSC. Оскільки такого з'єднання як $TiCl_2 \cdot MgCl_2$ нема в цієї програмі, то було прораховано окремо $TiCl_2$ і $MgCl_2$. Результати цих розрахунків надані в табл. 2 і 3.

Оскільки для реакції (2) неможливо зробити розрахунки в програмі HSC будемо робити це у

© Колбін М.О. – к.т.н., доц. УДУНТ
Ігнат'єв В.С. – д.т.н., проф. УДУНТ
Головачов А. М. – к.т.н., доц. УДУНТ
Ярошенко Я. О. – аспірант УДУНТ
Лосєв Р.Р. – УДУНТ

© Kolbin M. – c.t.s., docent USUST
Ihnatiev V. – d.t.s., profssor, USUST
Holovachov A. – c.t.s., docent USUST
Yaroshenko Ya. – PhD student at USUST
Losev R. – USUST



ручному режимі. Розрахунок ΔH , ΔG робиться по наступним виразам[3]:

$$\Delta H^{\circ}_{298, \text{TiCl}_2-\text{MgCl}_2} = \sum(\nu_i \Delta H_f^{\circ}_{298})_{\text{TiCl}_2} + \sum(\nu_i \Delta H_f^{\circ}_{298})_{\text{MgCl}_2} \quad (1)$$

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{TiCl}_2-\text{MgCl}_2} = \sum(\nu_i \Delta G_f^{\circ}_{298})_{\text{TiCl}_2} + \sum(\nu_i \Delta G_f^{\circ}_{298})_{\text{MgCl}_2} \quad (2)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum(\nu_i \Delta H_f^{\circ}_{298})_{\text{кінц.}} - \sum(\nu_i \Delta H_f^{\circ}_{298})_{\text{вих.}} \quad (3)$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \sum(\nu_i \Delta G_f^{\circ}_{298})_{\text{кінц.}} - \sum(\nu_i \Delta G_f^{\circ}_{298})_{\text{вих.}} \quad (4)$$

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

$$\Delta H^{\circ}_{298} = 2 (\Delta H_f^{\circ}_{298})_{\text{MgCl}_2} - (\Delta H_f^{\circ}_{298})_{\text{MgCl}_2-\text{TiCl}_2} \quad (5)$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = 2 (\Delta G_f^{\circ}_{298})_{\text{MgCl}_2} - (\Delta G_f^{\circ}_{298})_{\text{MgCl}_2-\text{TiCl}_2} \quad (6)$$

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

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

Таблиця 2. Результати розрахунку ΔS , ΔH , ΔG для з'єднання TiCl₂

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 MgCl₂

MgCl ₂		Magnesium chloride		
T	Cp	ΔH	Δ S	Δ G
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

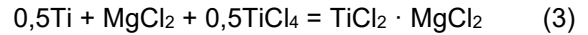
Таблиця 4. Результати розрахунку ΔH , ΔG для реакції (2)

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. MgCl₂ грає роль інертного розводника-термостату, який охороняє зону реакції від перегріву при виділенні тепла реакції TiCl₂ одержують в тому же реакторі віднов-

лення, але в іншій реакційній зоні шляхом пропускання TiCl₄ 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)

0.5Ti+MgCl ₂ +0.5TiCl ₄ =TiCl ₂ +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 MgCl₂. Подвійна сіль є продуктом синтезу титанової губки з MgCl₂. Титанова губка служить відновником для TiCl₄ до TiCl₂ за реакцією:



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)

TiCl ₄ +Ti=2TiCl 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 заповненні реактора губкою. Однак розплавлені магній і сіль не можуть скласти гомогенний розчин. 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 запобігти 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 пере-

ведення усіх вихідних реагентів в газову або рідку фазу, що гарантує гомогенність процесу. Для цієї мети пропонується замість газоподібного $TiCl_4$ відновляти хлорид $TiCl_2$ у складі розплаву подвійної солі $TiCl_2 \cdot MgCl_2$ рідким магнієм. Особливості 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.

Перелік посилань

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

Reference

1. Summaru of Emerging Low Cost Nitrogen For US Dept of Energy. (2004). OAK Ridge National Laboratory – ENK Technologies. <http://Kraft-Nitrogen-2.pdf>
2. Akio, F., & Satoru, T. (2005). Producing titanium by reducing $TiCl_2 - MgCl_2$ mixed salt with magnesium in the molten state. *Ibid*, 57(10), 56-60
3. Arishkevych, O. M., Maslenko, S. M., Barkalov, V. S., et al. (1998). *Metodychni vkazyvki dlia praktychnykhzaniat ta zavrannia z fizychnoi khimii*. DmetaU

Надійшла до редколегії / Received by the editorial board: 11.09.2023
Прийнята до друку / Accepted for publication: 20.11.2023