

УДК 541.1+669.721.087

Д. В. Бачурський; І. Ф. Червоний, д. т. н., проф.**ДО ПИТАННЯ ПРО ПОВЕДІНКУ ДОМІШОК ТИТАНУ В
ЕЛЕКТРОЛІТАХ МАГНІЄВИХ ЕЛЕКТРОЛІЗЕРІВ**

У роботі наведено результати термодинамічних розрахунків і моделювання взаємодії сполук титану, вологи, кисню й оксиду магнію в розплаві калієвого електроліту, який застосовують в електролітичному виробництві магнію. Отримані результати показують можливість спільного осадження домішок титану та оксиду магнію у шлам.

Ключові слова: *термодинаміка, термодинамічне моделювання, електроліз магнію, нижчі хлориди титану, вологість.*

Вступ

Магній для термічного відновлення титану на титано-магнієвих заводах України, Росії та Казахстану виробляють електролітичним способом. Технологія електролітичного виробництва магнію заснована на електролітичному розкладанні хлориду магнію на фоні розплавленої суміші хлоридів лужних і лужноземельних металів. Джерелом хлориду магнію можуть бути карналіт або зворотний хлорид магнію титанового виробництва. На сьогодні через брак карналіту в якості сировини переважно використовують зворотний хлорид магнію. Цей вид сировини містить у своєму складі домішки, які можуть негативно впливати на процес електролізу й істотно погіршувати техніко-економічні показники виробництва магнію. Однією з найшкідливіших домішок є титан. Ця домішка в хлориді магнію міститься у вигляді дрібнодисперсного металу й нижчих хлоридів титану. Нейтралізація негативної дії сполук титану на показники електролізу є актуальним і важливим завданням.

Аналіз досліджень і публікацій

Мінімально допустимий масовий вміст титану в електроліті складає 0,005 % мас. [1, 2]. Перевищення цього значення понад 0,008 % мас. в сировині порушує нормальний хід електролізу, що проявляється в пасивації катоду, виділенні магнію у вигляді дрібних корольків, що не зливаються, і зниженні виходу магнію за струмом на 5 ÷ 10 %. [3]. Титан у оборотному хлориді магнію міститься переважно у вигляді нижчих хлоридів $TiCl_2$, $TiCl_3$. Ці сполуки добре розчиняються в електролітах, що застосовуються у виробництві магнію. Під час контакту з повітрям або з іншим джерелом води й кисню ці сполуки розкладаються й переходять у нерозчинну оксидну форму [4]. Такий процес сприяє видаленню сполук титану з об'єму електроліту в шлам.

Постановка завдання

Для того щоб розібратися в механізмі процесу переходу титану в електроліті магнієвого електролізера із розчинної в нерозчинну форму з використанням програми «TERRA» [5], було проведено термодинамічне моделювання рівноважного складу заданої системи. Також були проведені термодинамічні розрахунки можливих хімічних реакцій сполук титану $TiCl_2$, $TiCl_3$ з водою і киснем.

Обговорення результатів роботи

Розрахунки проводили на 1000 г калієвого електроліту. Температурні значення відповідали робочій температурі магнієвих електролізерів. Уміст титану і кількість води, що додавалась, були обрані для зручності проведення подальших експериментальних

досліджень.

Для моделювання обрали такі умови:

- склад електроліту – $MgCl_2$ 22 %, мас., співвідношення в електроліті $KCl: NaCl = 3:1$;
- уміст $Ti_{зар}$ = 0,1 % мас., кількість $TiCl_2 = 1,88$ г, $TiCl_3 = 0,86$ г;
- температура 963, 1023 К;
- тиск 0,101 МПа;
- кількість води, що подається в розплав 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 6,0 г.

Мається на увазі, що вода в розплав може подаватися у складі зволоженої кухонної солі ($NaCl$) або з повітрям.

На рис. 1, 2 представлені діаграми співвідношення продуктів взаємодії компонентів системи в результаті хімічних реакцій.

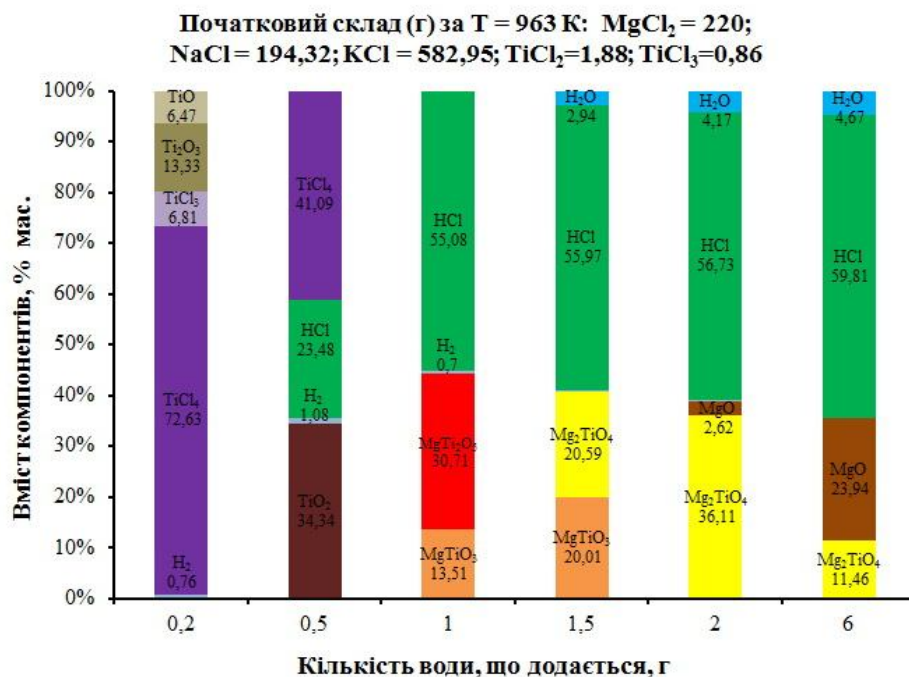


Рис. 1. Співвідношення продуктів взаємодії компонентів системи за температури 963 К

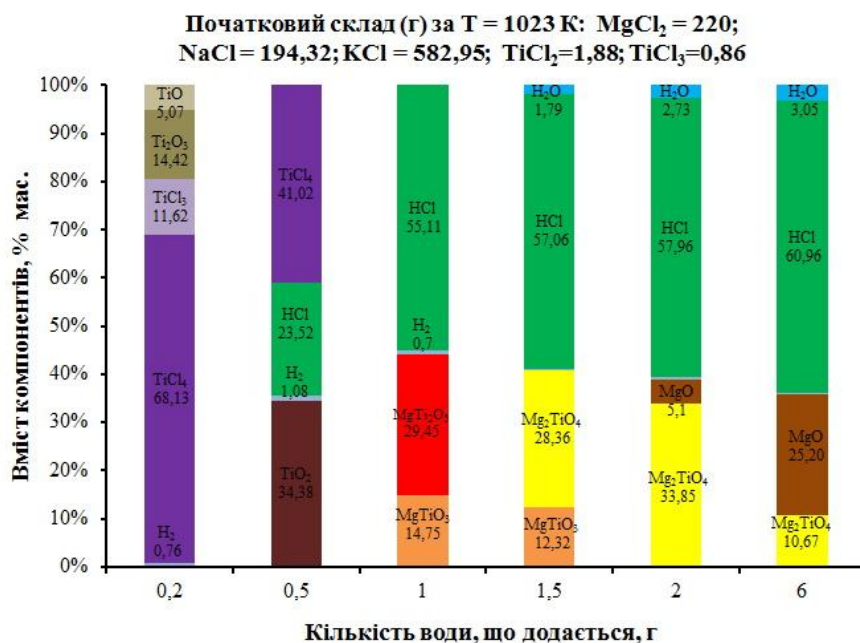


Рис. 2. Співвідношення продуктів взаємодії компонентів системи за температури 1023 К

З діаграм видно, що при рівновазі утворюються спільні з'єднання оксиду магнію і діоксиду титану, а саме: титанати магнію $MgTi_2O_5$, $MgTiO_3$, Mg_2TiO_4 . За меншої кількості води насамперед утворюються оксиди титану TiO , Ti_2O_3 . Також утворюється $TiCl_4$, який через слабку взаємодію з хлоридами металів електроліту й високу пружність парів випаровується з розплаву. Слід зазначити, що із підвищенням температури за інших таких самих умов в системі утворюється більша кількість MgO .

Розрахунок залежності рівноважного складу системи від кількості води, що надходить до розплаву, показано на рис. 3. Із підвищенням вмісту води утворюються більш складні спільні сполуки титану і магнію. Однак також із залежностей, представлених на рис. 1, 2 і 3, видно, що підвищене зволоження солі або повітря призводить до додаткового утворення оксиду магнію і призводить до втрат магнію.

Під час термодинамічного моделювання процесу не було враховано можливе утворення солей $NaTiCl_3$, Na_2TiCl_4 , $NaTiCl_4$, Na_2TiCl_5 , K_2MgCl_4 , оскільки енергія взаємодії нижчих хлоридів титану з компонентами розплаву принципово не впливає на ймовірність протікання інших реакцій в електроліті [1, 6]. Були проведені термодинамічні розрахунки можливих хімічних реакцій сполук титану з водою і киснем, що дозволило обґрунтувати можливу схему утворення титанатів магнію.

Дані для термодинамічних розрахунків були взяті з довідника [7]. Розрахунки були проведені за формулою:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \quad (1)$$

де ΔG_T^0 – зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу, кДж/моль, ΔH_T^0 – зміна теплового ефекту, кДж/моль, ΔS_T^0 – зміна ентропії, Дж/(моль·К), T – температура, К.

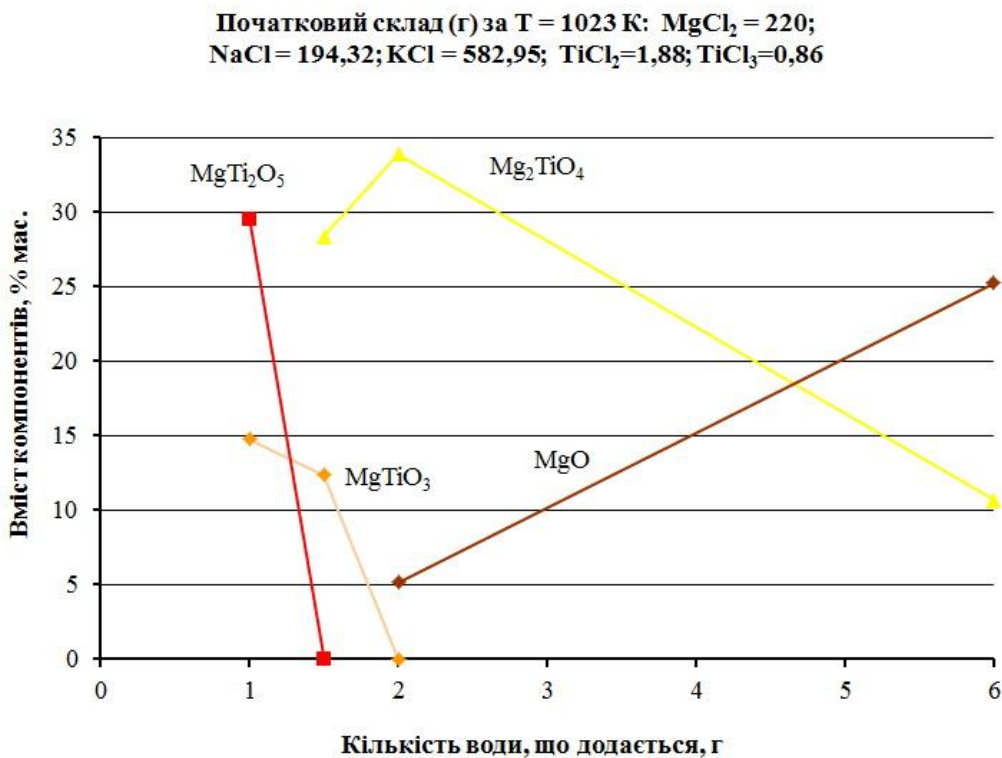


Рис. 3. Зміна співвідношення титанатів магнію в електроліті залежно від кількості води, що надходить до електроліту

Усі реакції були розділено на рівні за стадіями взаємодії. До реакцій першого рівня

належать можливі реакції, які можуть протікати через контакт електроліту з киснем і вологою повітря і з водою у зволоженій кухонній солі.

Таблиця 1

Розрахункові значення ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій за температури 963 і 1023 К (реакції першого рівня)

№ р-ції	Хімічна реакція	$\Delta G_{(963)р-ції}$, кДж/моль	$\Delta G_{(1023)р-ції}$, кДж/моль
1	$2MgCl_2 + O_2 = 2MgO + 2Cl_2$	-12,97	-21
2	$TiCl_2 + O_2 = TiO_2 + Cl_2$	-275,17	-272,74
3	$2TiCl_2 + O_2 = TiO_2 + TiCl_4$	-376,42	-371,36
4	$2TiCl_3 + 2O_2 = 2TiO_2 + 3Cl_2$	-380,58	-382,84
5	$4TiCl_3 + O_2 = TiO_2 + 3TiCl_4$	-239,4	-243,35
6	$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$	-129,97	-148,29
7	$TiCl_2 + 2H_2O = TiO_2 + 2HCl + H_2$	-660,239	-685,62
8	$2TiCl_3 + 4H_2O = 2TiO_2 + 6HCl + H_2$	-1012,62	-1071,3
9	$2TiCl_3 + H_2O = TiO + 2HCl + TiCl_4$	-111,83	-133,24
10	$2TiCl_3 + 3H_2O = Ti_2O_3 + 6HCl$	-587,37	-637,96

Наведені результати розрахунків показують термодинамічну ймовірність протікання реакцій 1...10 з урахуванням значень $\Delta G_{(963)}$, $\Delta G_{(1023)}$ у такій послідовності: 8, 7, 10, 4, 3, 2, 5, 6, 9, 1. З наведених вище реакцій видно, що хімічні складники розплаву більшою мірою будуть реагувати з водою, ніж з киснем. Оскільки вміст нижчих хлоридів титану в електроліті на кілька порядків нижчий, ніж хлориду магнію, то в розплаві в першу чергу будуть протікати реакції 6 і 1 (табл. 1). Далі, зважаючи на найменшу $\Delta G_{р-ції}$, протікають реакції з утворенням оксиду титану (II), хлористого водню і водню.

Оскільки під час протікання реакцій першого рівня в розплаві можуть одночасно перебувати нижчі хлориди титану та оксид магнію, уважаючи хлориди натрію і калію інертним фоном, оцінимо ймовірність взаємодії нижчих хлоридів титану з оксидом магнію, що утворився.

Таблиця 2

Розрахункові значення ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій за температури 963 і 1023 К (реакції другого рівня)

№ р-ції	Хімічна реакція	$\Delta G_{(963)р-ції}$, кДж/моль	$\Delta G_{(1023)р-ції}$, кДж/моль
11	$TiCl_2 + MgO = TiO + MgCl_2$	-50,37	-48,96
12	$2TiCl_3 + 3MgO = Ti_2O_3 + 3MgCl_2$	-197,46	-193,1

Реакція 12 протікає в першу чергу, при цьому такі реакції найімовірніше протікають краще з пониженням температури. Утворені оксиди титану (II) і (III) далі можуть окиснюватися [8] за реакціями третього рівня:

Таблиця 3

Розрахункові значення ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій за температури 963 і 1023 К (реакції третього рівня)

№ р-ції	Хімічна реакція	$\Delta G_{(963)р-ції}$, кДж/моль	$\Delta G_{(1023)р-ції}$, кДж/моль
13	$2TiO + O_2 = 2TiO_2$	-436,64	-426,56
14	$2Ti_2O_3 + O_2 = 4TiO_2$	-327,34	-316,48
15	$2TiO + H_2O = Ti_2O_3 + H_2$	-534,55	-543,42
16	$Ti_2O_3 + H_2O = 2TiO_2 + H_2$	-425,25	-433,34

До четвертого рівня належать реакції взаємодії оксиду титану (IV) і титанатів магнію з

ОКСИДОМ МАГНІЮ.

Таблиця 4

Розрахункові значення ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій за температури 963 і 1023 К (реакції четвертого рівня)

№ р-ції	Хімічна реакція	$\Delta G_{(963)р-ції}$, кДж/моль	$\Delta G_{(1023)р-ції}$, кДж/моль
17	$2TiO_2 + MgO = MgTi_2O_5$	-16,88	-16,77
18	$TiO_2 + MgO = MgTiO_3$	-20,38	-19,76
19	$TiO_2 + 2MgO = Mg_2TiO_4$	-16,74	-16,84
20	$MgTi_2O_5 + 2MgO = MgTiO_3 + Mg_2TiO_4$	-20,23	-19,83
21	$MgTiO_3 + MgO = Mg_2TiO_4$	3,64	2,92

Негативні $\Delta G_{р-ції}$ вказують на можливість протікання реакцій 13...20 (табл. 3, 4). Взаємодія по реакції 21 за заданих умов не відбувається, для її реалізації необхідна більш висока температура.

На основі проведеного термодинамічного аналізу зроблено висновок про можливість протікання хімічних реакцій, розглянутих в таблицях 1 – 4, таким чином. На першому (реакції першого рівня) етапі відбувається взаємодія електроліту з водою і киснем з утворенням оксидів титану (II), (III), (IV) і оксиду магнію. Після утворення в електроліті оксиду магнію він взаємодіє із залишками $TiCl_2$ і $TiCl_3$, які не прореагували на першому етапі. В результаті цього на другому (реакції другого рівня) етапі додатково утворюються нижчі оксиди титану (II), (III). Утворені на другому етапі взаємодії нижчі оксиди титану у свою чергу окиснюються до оксиду титану (IV), а зазначені хімічні реакції утворюють третій (реакції третього рівня) етап взаємодії електроліту з водою і киснем. До четвертого (реакції четвертого рівня) кінцевого етапу взаємодії належать хімічні реакції утворення титанатів магнію, які наведено в таблиці 4.

Висновки

1. Термодинамічні розрахунки та моделювання рівноважного складу електроліту засвідчили принципову можливість протікання розглянутих реакцій у магнієвому електролізері за наявності домішок титану.
2. Більш імовірними є процеси взаємодії сполук титану і оксиду магнію, які можуть сприяти швидшому спільному видаленню цих домішок у шлам.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бараннік І. А. Дослідження впливу домішок титану на процес електролізу хлористого магнію і якість металу: дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 / Бараннік Іван Андрійович. – Дніпр., 1969. – 210 с.
2. Промислові дослідження впливу домішок титану на електроліз хлориду магнію / І. А. Бараннік, З. В. Ястребова, А. П. Єгоров [та ін.] // Цвет. мет. – 1971. – № 8. – С. 40 – 42.
3. Ветюков М. М. Електрометалургія алюмінію и магнію / Ветюков М. М., Циплаков А. М., Школьніков С. Н. – М. : – Металургія, 1987. – 320 с.
4. Бараннік І. А. Поведінка домішок титану при електролізі хлориду магнію / І. А. Бараннік, Л. Н. Антіпін // Збірник праць всесоюзної міжвузівської конференції з теорії процесів кольорової металургії. – Алма-Ата, 1971. – С. 293 – 300.
5. Трусов Б. Г. Програмний комплекс TERRA для розрахунків плазмохімічних процесів // Мат-лы III Міжнар. симп. по теоретичній і прикладній плазмохімії. – Плес, 2002. – С. 217 – 218.
6. Щьоголев В. І. Електролітичне отримання магнію / В. І. Щьоголев, О. А. Лебедев. – М.: Руда і метали, 2002. – 368 с.
7. Термодинамічні властивості неорганічних речовин. : довідник / [Верятин У. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г. та ін.] ; під ред. А. П. Зефірова. – М.: – Атомвидат, 1965. – 452 с.
8. Лучинський Г. П. Хімія титану / Лучинський Г. П. – М.: – Хімія, 1971. – 472 с.

Бачурський Денис Васильович – аспірант кафедри металургії кольорових металів, тел.: +380663952808; (061)289-81-64, E-mail: denis-bacho@yandex.ru.

Червоний Іван Федорович – д. т. н., професор, завідувач кафедри металургії кольорових металів.
Запорізька державна інженерна академія.