

Д. В. Бачурский; И. Ф. Червоный, д. т. н., проф.

К ВОПРОСУ О ПОВЕДЕНИИ ПРИМЕСЕЙ ТИТАНА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ МАГНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

В работе приведены результаты термодинамических расчетов и моделирования взаимодействия соединений титана, влаги, кислорода и оксида магния в расплаве калиевого электролита, который применяют в электролитическом производстве магния. Полученные результаты показывают возможность совместного осаждения примеси титана и оксида магния в шлам.

Ключевые слова: термодинамика, термодинамическое моделирование, электролиз магния, низшие хлориды титана, влажность.

Введение

Магний для термического восстановления титана на титано-магниевых заводах Украины России и Казахстана производят электролитическим способом. Технология электролитического производства магния основана на электролитическом разложении хлорида магния на фоне расплавленной смеси хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Источником хлорида магния могут быть карналлит или возвратный хлорид магния титанового производства. В настоящее время из-за нехватки карналлита в качестве сырья преимущественно используют оборотный хлорид магния. Данный вид сырья содержит в своем составе примеси, которые могут негативно влиять на процесс электролиза и существенно ухудшать технико-экономические показатели производства магния. Одной из самых вредных примесей является титан. Эта примесь в хлориде магния находится в виде мелкодисперсного металла и низших хлоридов титана. Нейтрализация негативного действия соединений титана на показатели электролиза является актуальным и важным заданием.

Анализ исследований и публикаций

Минимально допустимое массовое содержание титана в электролите составляет 0,005 % масс. [1, 2]. Превышение этого значения свыше 0,008 % в сырье нарушает нормальный ход электролиза, что проявляется в пассивации катода, выделении магния в виде не сливающихся мелких корольков и снижении выхода магния по току на $5 \div 10$ % [3]. Титан в возвратном хлориде магния находится в основном в виде низших хлоридов TiCl_2 , TiCl_3 . Эти соединения хорошо растворимы в электролитах, применяемых в производстве магния. При контакте с воздухом или с другим источником воды и кислорода данные соединения разлагаются и переходят в нерастворимую оксидную форму [4]. Данный процесс способствует удалению соединений титана из объема электролита в шлам.

Постановка задания

Для того чтобы разобраться в механизме процесса перехода титана в электролите магниевого электролизера из растворимой в нерастворимую форму с использованием программы «TERRA» [5], было проведено термодинамическое моделирование равновесного состава заданной системы. Также были проведены термодинамические расчеты возможных химических реакций соединений титана TiCl_2 , TiCl_3 с водой и кислородом.

Обсуждение результатов работы

Расчеты проводились на 1000 г калиевого электролита. Температурные значения соответствовали рабочей температуре магниевых электролизеров. Содержание титана и

количество добавляемой воды были выбраны для удобства проведения дальнейших экспериментальных исследований.

Для моделирования выбрали следующие условия:

- состав электролита – MgCl_2 22 %, масс., соотношение в электролите $\text{KCl}:\text{NaCl}=3:1$;
- содержание $\text{Ti}_{\text{общ}} = 0,1$ % масс., количество $\text{TiCl}_2 = 1,88$ г, $\text{TiCl}_3 = 0,86$ г;
- температура 963, 1023 К;
- давление 0,101 МПа;
- количество подаваемой в расплав воды 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 6,0 г.

Подразумевается, что вода в расплав может подаваться в составе увлажненной поваренной соли (NaCl) или с воздухом.

На рис. 1, 2 представлены диаграммы, соотношения продуктов взаимодействия компонентов системы в результате химических реакций.

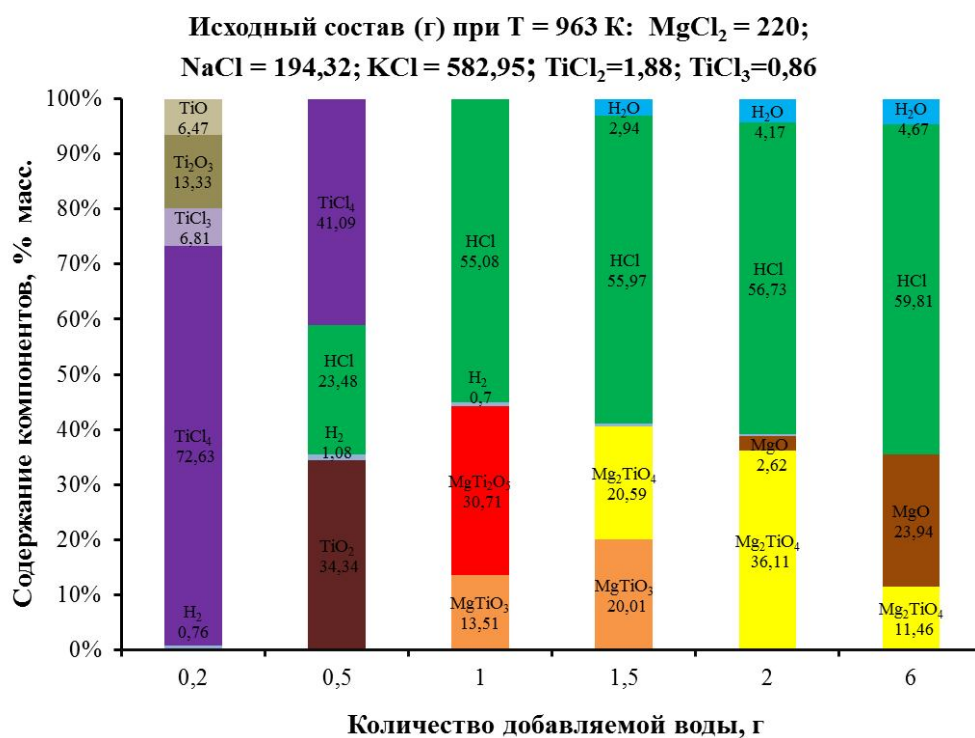


Рис. 1. Соотношение продуктов взаимодействия компонентов системы при температуре 963 К

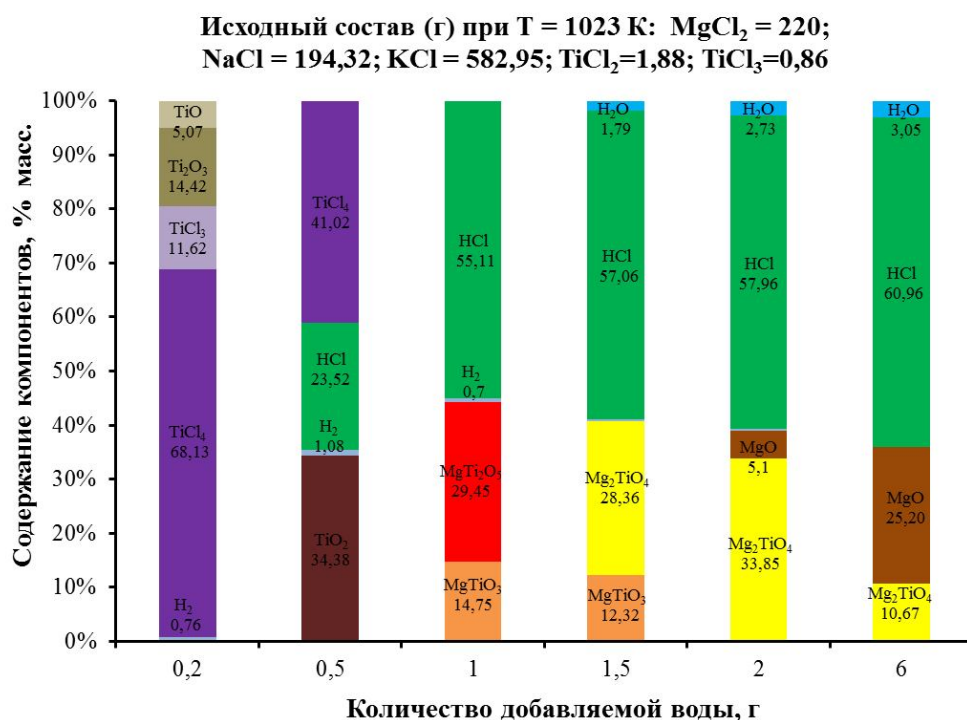


Рис. 2. Соотношение продуктов взаимодействия компонентов системы при температуре 1023 К

Из диаграмм видно, что в равновесии образуются совместные соединения оксида магния и диоксида титана – титанаты магния MgTi₂O₅, MgTiO₃, Mg₂TiO₄. При меньшем количестве воды в первую очередь образуются оксиды титана TiO, Ti₂O₃. Также образуется TiCl₄, который из-за слабого взаимодействия с хлоридами металлов электролита и высокой упругости паров улетучивается из расплава. Следует отметить, что с повышением температуры при прочих равных условиях в системе образуется большое количества MgO.

Расчет зависимости равновесного состава системы от количества поступающей в расплав воды показан на рис. 3. С повышением содержания воды образуются более сложные совместные соединения титана и магния. Однако также из зависимостей, представленных на рис. 1, 2 и 3, видно, что повышенное увлажнение соли или воздуха приводит к дополнительному образованию оксида магния и влечет за собой потери магния.

При термодинамическом моделировании не были учтены образования комплексных соединений NaTiCl₃, Na₂TiCl₄, NaTiCl₄, Na₂TiCl₅, K₂MgCl₄, так как энергия взаимодействия низших хлоридов титана с компонентами расплава принципиально не влияет на вероятность протекания других реакций в электролите [1, 6]. Были проведены термодинамические расчеты возможных химических реакций соединений титана с водой и кислородом. Это позволило обосновать механизм образования титанатов магния.

Данные для термодинамических расчетов были взяты из справочника [7]. Расчеты были произведены по формуле:

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

где ΔG_T^0 – изменение изобарно-изотермического потенциала, кДж/моль, ΔH_T^0 – изменение теплового эффекта, кДж/моль, ΔS_T^0 – изменение энтропии, Дж/(моль·К), T – температура, К.

Исходный состав (г) при $T = 1023 \text{ К}$: $\text{MgCl}_2 = 220$;
 $\text{NaCl} = 194,31$; $\text{KCl} = 582,95$; $\text{TiCl}_2 = 1,88$; $\text{TiCl}_3 = 0,86$

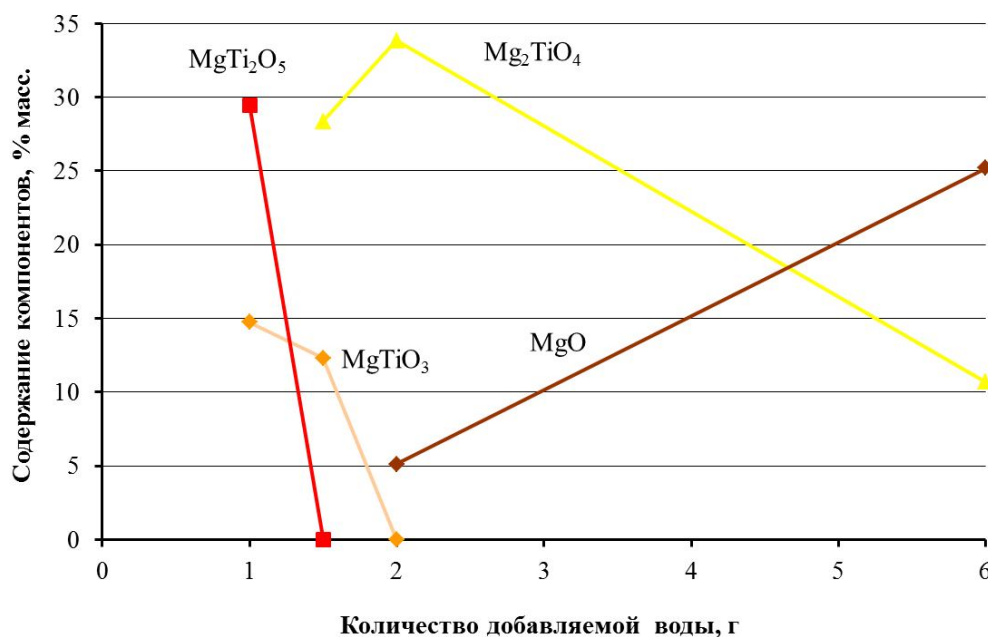


Рис. 3. Изменение соотношения титанатов магния в электролите в зависимости от количества поступающей воды в электролит

Все реакции были разделены на уровни по стадиям взаимодействия. К реакциям первого уровня отнесли возможные реакции, которые могут протекать из-за контакта электролита с кислородом и влагой воздуха и с водой в увлажненной поваренной соли.

Таблица 1

Расчетные значения изобарно-изотермического потенциала реакций при температуре 963 и 1023 К (реакции первого уровня)

№ р-ции	Химическая реакция	$\Delta G_{(963)\text{р-ции}}$, кДж/моль	$\Delta G_{(1023)\text{р-ции}}$, кДж/моль
1	$2\text{MgCl}_2 + \text{O}_2 = 2\text{MgO} + 2\text{Cl}_2$	-12,97	-21
2	$\text{TiCl}_2 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + \text{Cl}_2$	-275,17	-272,74
3	$2\text{TiCl}_2 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + \text{TiCl}_4$	-376,42	-371,36
4	$2\text{TiCl}_3 + 2\text{O}_2 = 2\text{TiO}_2 + 3\text{Cl}_2$	-380,58	-382,84
5	$4\text{TiCl}_3 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + 3\text{TiCl}_4$	-239,4	-243,35
6	$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$	-129,97	-148,29
7	$\text{TiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 2\text{HCl} + \text{H}_2$	-660,239	-685,62
8	$2\text{TiCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{TiO}_2 + 6\text{HCl} + \text{H}_2$	-1012,62	-1071,3
9	$2\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO} + 2\text{HCl} + \text{TiCl}_4$	-111,83	-133,24
10	$2\text{TiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$	-587,37	-637,96

Приведенные результаты расчетов показывают термодинамическую вероятность протекания реакций 1...10 с учетом значений $\Delta G_{(963)}$, $\Delta G_{(1023)}$ в такой последовательности: 8, 7, 10, 4, 3, 2, 5, 6, 9, 1. Из приведенных выше реакций видно, что компоненты расплава в большей мере будут реагировать с водой, нежели с кислородом. Так как содержание низших хлоридов титана в электролите на несколько порядков ниже, чем хлорида магния, то в расплаве в первую очередь будут протекать реакции 6 и 1 (табл. 1). Далее ввиду наименьшей $\Delta G_{\text{р-ции}}$ протекают реакции с образованием оксида титана (II), хлористого водорода и водорода.

Поскольку во время протекания реакций первого уровня в расплаве могут одновременно находиться низшие хлориды титана и оксид магния, считая хлориды натрия и калия инертным фоном, оценим вероятность взаимодействия низших хлоридов титана с образовавшимся оксидом магния.

Таблица 2

Расчетные значения изобарно-изотермического потенциала реакций при температуре 963 и 1023 К (реакции второго уровня)

№ р-ции	Химическая реакция	$\Delta G_{(963)р-ции}$, кДж/моль	$\Delta G_{(1023)р-ции}$, 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

Реакция 12 протекает в первую очередь, при этом данные реакции вероятнее протекают лучше с понижением температуры. Образовавшиеся оксиды титана (II) и (III) далее могут окисляться [8] по реакциям третьего уровня:

Таблица 3

Расчетные значения изобарно-изотермического потенциала реакций при температуре 963 и 1023 К (реакции третьего уровня)

№ р-ции	Химическая реакция	$\Delta G_{(963)р-ции}$, кДж/моль	$\Delta G_{(1023)р-ции}$, 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

К четвертому уровню отнесены реакции взаимодействия оксида титана (IV) и титанатов магния с оксидом магния.

Таблица 4

Расчетные значения изобарно-изотермического потенциала реакций при температуре 963 и 1023 К (реакции четвертого уровня)

№ р-ции	Химическая реакция	$\Delta G_{(963)р-ции}$, кДж/моль	$\Delta G_{(1023)р-ции}$, 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

Отрицательные $\Delta G_{р-ции}$ указывают на возможность протекания реакций 13...20 (табл. 3, 4). Взаимодействие по реакции 21 при заданных условиях не происходит, для его реализации необходима более высокая температура.

На основе выполненного термодинамического анализа был сделан вывод о возможности протекания химических реакций, рассмотренных в таблицах 1 – 4, следующим образом. На первом (реакции первого уровня) этапе происходит взаимодействие электролита с водой и кислородом с образованием оксидов титана (II), (III), (IV) и оксида магния. После образования в электролите оксида магния он взаимодействует с остатками $TiCl_2$ и $TiCl_3$, которые не прореагировали на первом этапе. В результате этого на втором (реакции второго уровня) этапе дополнительно образуются низшие оксиды титана (II), (III). Образованные на втором этапе взаимодействия низшие оксиды титана в свою очередь окисляются до оксида титана (IV), а отмеченные химические реакции образуют третий (реакции третьего уровня)

этап взаимодействия электролита с водой и кислородом. К четвертому (реакции четвертого уровня) этапу взаимодействия относятся химические реакции образования титанатов магния, приведенные в таблице 4.

Выводы

1. Термодинамические расчеты и моделирование равновесного состава электролита свидетельствуют о принципиальной возможности протекания рассмотренных реакций в магниевом электролизере при наличии примесей титана.

2. Более вероятными являются процессы взаимодействия соединений титана и оксида магния, которые могут способствовать более быстрому удалению этих примесей в шлам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Электрометаллургия алюминия и магния / Ветюков М. М., Циплаков А. М., Школьников С. Н. – М. : – Металлургия, 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. Трусев Б. Г. Програмный комплекс TERRA для расчетов плазмохимических процессов // Мат-лы III Міжнар. симп. по теоретичній і прикладній плазмохімії. – Плес, 2002. – С. 217 – 218.
6. Щоголев В. І. Електролітичне отримання магнію / В. І. Щоголев, О. А. Лебедев. – М.: Руда і метали, 2002. – 368 с.
7. Термодинамічні властивості неорганічних речовин. : довідник / [Верятин У. Д., Маширов 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.

Бачурский Денис Васильевич – аспирант кафедры металлургии цветных металлов, тел.: +380663952808; (061)289-81-64; E-mail: denis-bacho@yandex.ru.

Червоный Иван Федорович – д. т. н., профессор, заведующий кафедрой металлургии цветных металлов.

Запорожская государственная инженерная академия.