

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA

Eiropas Reģionālās
attīstības fonds

I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē



Latvijas Universitātes

Fizikas Institūts

EIROPAS REĢIONĀLĀS ATTĪSTĪBAS FONDS

**Elektrosārņu process labākai titāna
nogulsņējumu morfoloģijai**

**Projekts Nr. 1.1.1.1./16/A/85
(Progresā ziņojums - 2)**

**2017
01.06. – 31.08.**

Projektā
piedalās:

1	*Platacis	Ernests
2	Kravalis	Kalvis
3	Zablockis	Dmitrijs
4	Goldšteins	Linards
5	Majorovs	Mihails
6	Blumbergs	Ervīns
7	Kagaļņickovs	Vadims
8	Serga	Vera
9	Ivanovs	Sergejs
10	Krūmiņa	Aija
11	Puķina	Lāsma
12	Šints	Viesturs
13	Sudņikovičs	Sergejs

*Projekta zinātniskais vadītājs: tel. 67944700; mob. 26513424.
e – pasts: erik@sal.lv

Projekta administratīvā vadītāja: **M. Broka**; tel. mob. 29166326
e – pasts: mbroka@sal.lv

Projekta uzdevums :

- Veikt rūpnieciskos pētījumus ar mērķi izstrādāt jaunu tehnoloģiju, kas balstīta uz Krola un elektrosārņu procesiem un tehnoloģijas prototipu Ti/TiAl sakausējumu iegūšanai.

Projekta rezultāti:

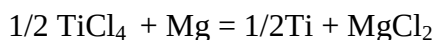
- Jābūt izveidotam jaunas Ti/TiAl sakausējumu iegūšanas tehnoloģijas prototipam;
- Jābūt apstiprinātai un aizstāvētai projekta izpildes gaitā izstrādātajai tehnoloģijai patenta formā, publicētiem 4 oriģināliem zinātniskiem rakstiem un 8 ziņojumiem starptautiskās konferencēs.

Satura rādītājs

1. Ievads.
2. Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas reaktora modelis
3. Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas reaktora modeļa stends
4. Pirmie eksperimenti un to mērķis
- 4.1. Eksperimenta gaita
5. Literatūras izpēte
6. Pētāmā procesa matemātiskā modeļa izstrādāšana
7. Modelēšanas eksperimentu sagatavošana
8. Zināšanu pārnese
9. Secinājumi.
10. Literatūras saraksts.
11. Pielikums Nr.1
12. Pielikums Nr.2
13. Pielikums Nr.3

1. Ievads.

Kā ir minēts Progresā ziņojumā-1 [1], tradicionālā titāna ražošanas metode pamatojas uz titāna sūkļa iegūšanu tērauda reaktorā. Kopumā tas ir garš, dārgs un darbietilpīgs ražošanas process. Tas paredz kā izejvielu izmantot titāna rūdu un starpposmā ražojot titāna sūkli, kuru atdzesē, izvāc no reaktora, attīra no sārņiem, veic divkārtēju parkausēšanu, šķiro, pako utt. Faktiski titāna ražošanas procesa pamatā ir titāna tetrahlorīda reakcija ar magniju (Krola process), vai natriju (Hantera process).



$$94.86 + 24.32 \rightarrow 23.95 + 95.23 \text{ (molekulu masas)}$$

Apskatītais titāna iegūšanas process ir ciklisks un tā praktiskā realizācija izsauc nopietnas neērtības.

Praktiski, realizējamā projekta koncepcijas pamatā ir ideja izstrādāt tehnoloģiju nepārtrauktam ciklam metāliskā titāna, vai tā sakausējumu iegūšanai.

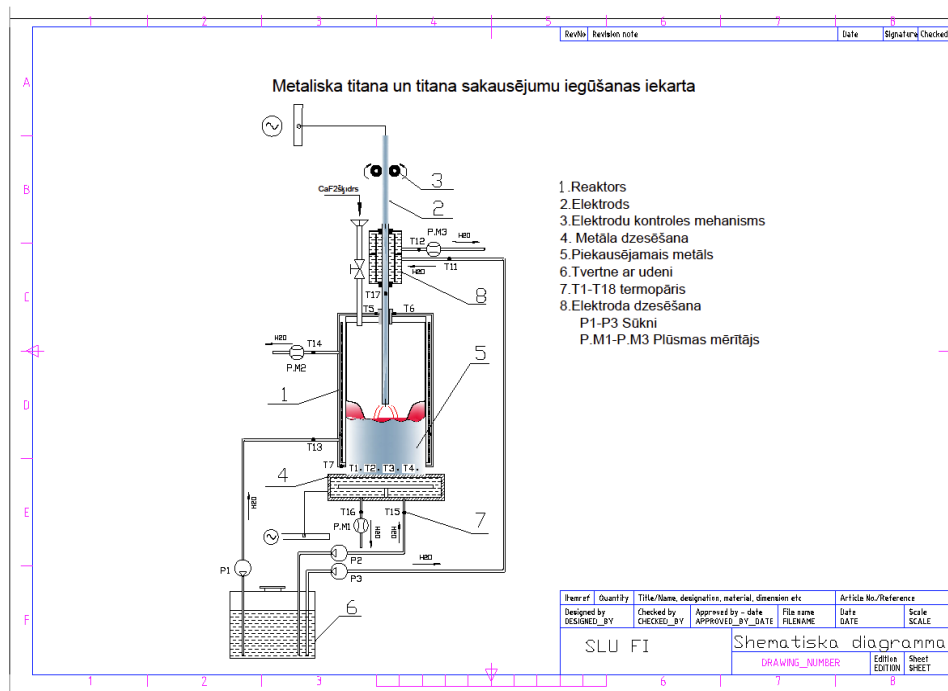
Projekta realizācijas pirmajos trijos mēnešos (1. etaps) paveikts sekojošais [sk.1]:

- Izanalizētas metodes un paņēmieni titāna un tā sakausējumu iegūšanai;
- Izstrādātas titāna - alumīnija (Ti/TiAl) eksperimentālās iekārtas blokshēma un principiālā shēma;
- Izstrādāta Ti/TiAl iekārtas reaktora moduļa principiālā shēma, tehniskais projekts un darba rasējumi;
- Veikts Ti/TiAl iekārtas reaktora moduļa siltuma tuvināts balansa aprēķins;
- Izskatītas iespējas titāna, titāna sakausējumu paraugu sastāva ķīmiskās analīzes.

Otrā etapa trijos mēnešos galvenā uzmanība tika pievērsta Ti/TiAl iekārtas reaktora moduļa stenda projektēšanai un izgatavošanai (1. aktivitāte), kā arī veikti aprēķini reaktora matemātiskā modeļa izstrādāšanai (3. aktivitāte).

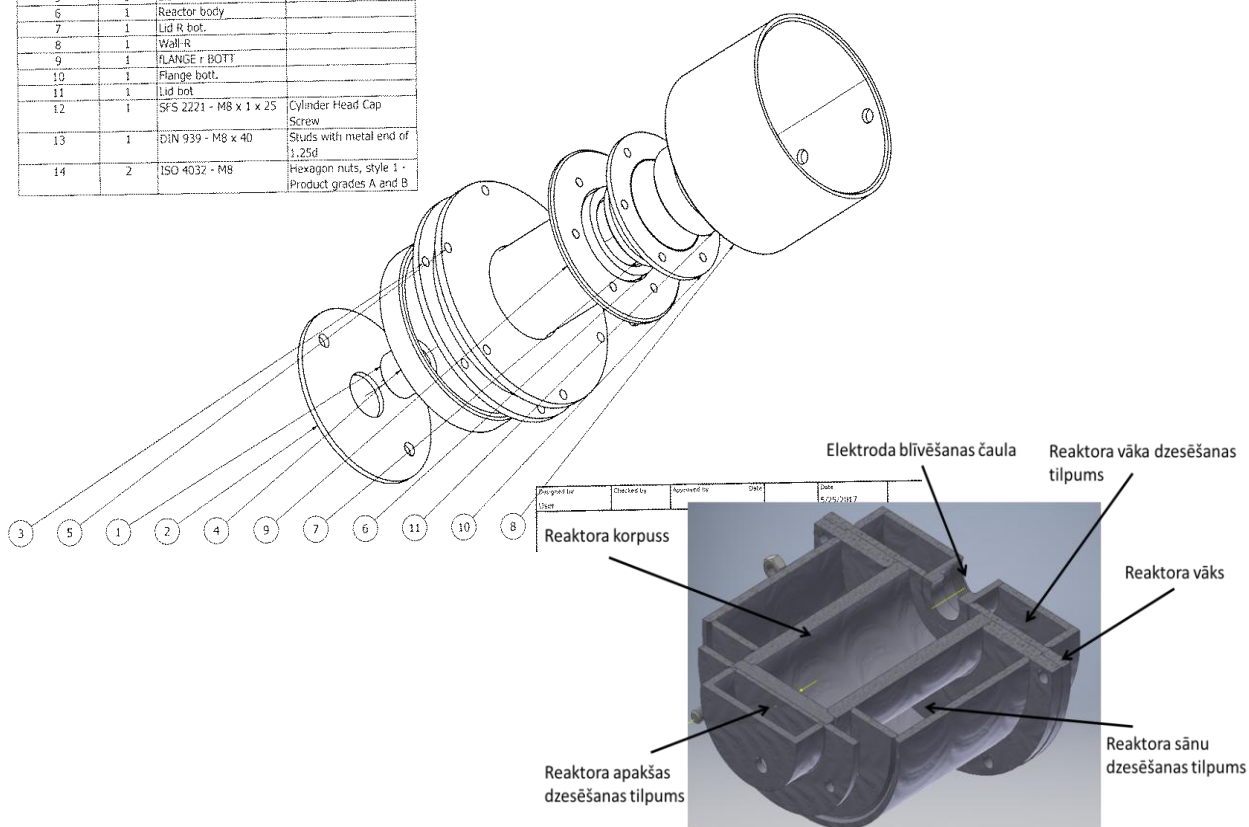
Nemot par pamatu 1. etapā izstrādāto reaktora moduļa principiālo shēmu, zīm. 1.1. un tehnisko dokumentāciju, zīm. 1.2. tika izstrādāta reaktora moduļa stenda principiālā shēma, zīm. 1.3. , attiecīga tehniskā dokumentācija, izgatavots reaktora modulis un daļēji samonēts stends titāna un tā sakausējumu iegūšanas režīmu atstrādāšanai ar mērķi ienest attiecīgas korekcijas Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas tehniskajā projektā pirms tās realizēšanas metāla izstrādājumā.

Uz reaktora moduļa paredzēts izpētīt un atrast optimālus režīmus titāna pilienu (kuri atdalījušies no elektroda), caurplūdei cauri izkausētam un uzkarstam līdz 1400°C kušņu (flux) slānim un to nosēšanas uz titāna aizmetņa virsmas, kas atrodas zem izkausētās kušņu - *flux* kārtas. Tādā veidā turpmāko eksperimentu gaitā izveidojot no pilošā titāna metāliskā titāna stieni. Paraleli tam ir jāatrod labākais kušņu sastāvs. Te ir ļoti svarīgi tādi parametri kā kušņu blīvums un viskozitāte, jo titāna pilieniem jāiziet cauri kušņu slānim ar minimāliem zudumiem.



Zīm. 1.1. Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas reaktora moduļa principiālā shēma.

PARTS LIST			
ITEM	QTY	PART NUMBER	DESCRIPTION
1	1	Nut R	
2	1	Flange up	
3	1	Flange R	
4	1	Tube up	
5	1	Lid R	
6	1	Reactor body	
7	1	Lid R bot.	
8	1	Wall R	
9	1	FLANGE r BOTT	
10	1	Flange bott.	
11	1	Lid bot.	
12	1	SFS 2221 - M8 x 1 x 25	Cylinder Head Cap Screw
13	1	DIN 939 - M8 x 40	Studs with metal end of 1.25d
14	2	ISO 4032 - M8	Hexagon nuts, style 1 - Product grades A and B



Zīm.1.2. Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas reaktora moduļa kopskats.

2. Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas reaktora modulis

Reaktora moduļa principiālās shēmas apraksts dots Progresā ziņojumā Nr.1 [1]. Tā konstrukcijas pamatā ir sekojoši galvenie mezgli:

- reaktora moduļa korpuss;
- korpusa dzesēšanas sistēma (siltummainis);
- moduļa dzesējams augšējais vāks;
- elektrods un
- moduļa dzesējams apakšējais atloks.

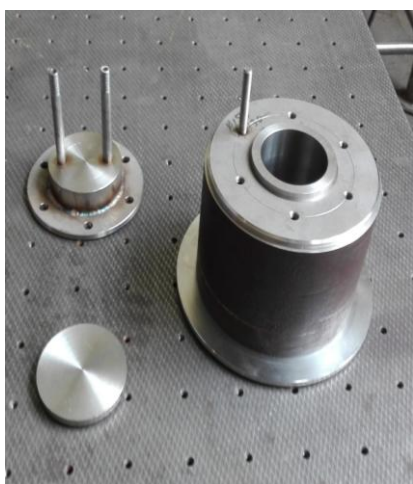
Atsevišķu mezglu temperatūras kontrolei uz tiem uzstādīts definēts termopāru skaits. Reaktora modeļa montāžas process parādīts zīm. 2.1.



a)



b)



c)



d)

Zīm. 2.1. Reaktora modulis montāžas procesā.

a – reaktora moduļa korpuss; b – moduļa siltummainis; c – moduļa korp[ss kopā ar siltummaini; d – moduļa apakšējais atloks.

Galīgā variantā reaktora modulis zīm. 2.2. tika uzmontēts uz speciāla rāmja, zīm.



Zīm. 2.2. Reaktora moduļa kopskats.

un veiktas attiecīgas tehniskā rakstura pārbaudes, proti:
Modulis tika pieslēgts vakuuma sistēmai un pārbaudīts metināto šuvju un savienojumu hermētisms, kā arī pieslēgts augstspiediena ūdens sūknim un nopresēti visu mezglu savienojumi un blīvju noturība līdz spiedienam 15 kg/cm², zīm. 2.3.



Zīm.2.3 Reaktora moduļa mezglu pārbaude uz spiediena noturību

Praktiski reaktora modulis sagatavots attiecīgu eksperimentu veikšanai, vienīgi uz šo brīdi atklāts jautājums - elektriskais barošanas bloks.

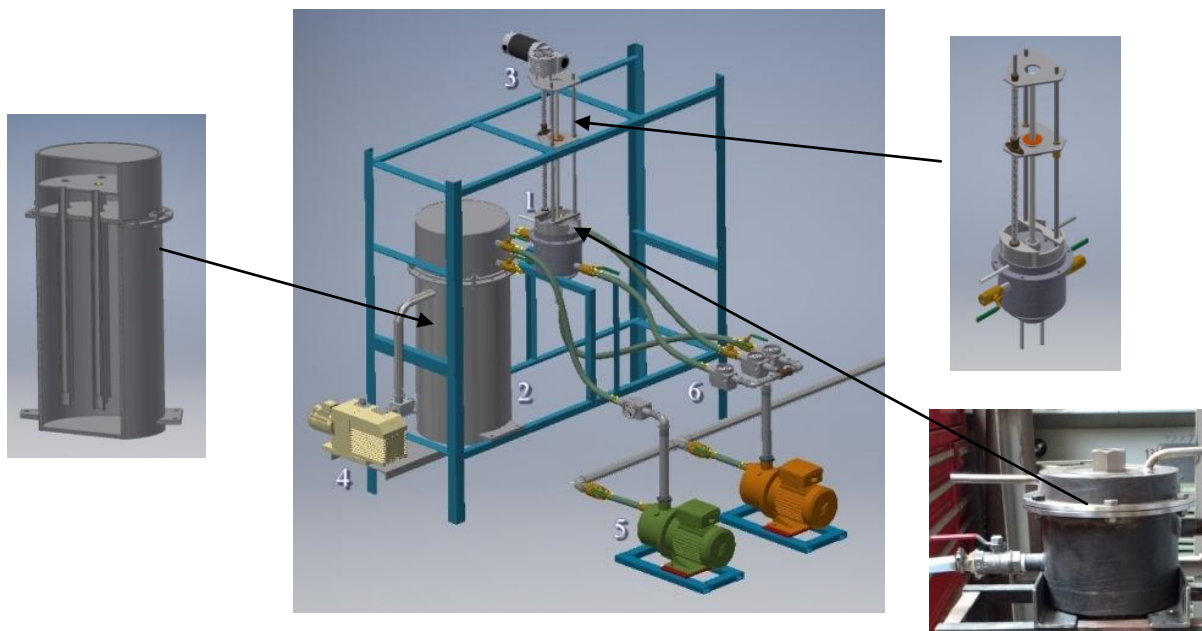
3. Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas reaktora moduļa stends.

Lai izpētītu un atrastu optimālus režīmus titāna pilienu (kuri atdalījušies no elektroda), caurplūdei cauri izkausētam un uzkarstētam līdz 1400°C kušņu (flux) slānim un to nosēšanos uz titāna aizmetņa virsmas, kas atrodas zem izkausētās kušņu - *flux* kārtas izstrādāts reaktora moduļa stends, zīm. 3.1.

Reaktora moduļa stenda galvenās galvenās sastādaļas ir:

- reaktors, poz.1,
- kondensators, poz.2,
- elektroda piedziņas mehānisms, poz.3,
- vakuumsūkņi, poz. 4,
- ūdens sūkņi, poz.5 un
- caurteces mērītāji, poz.6.

Galvenās ierīces un mezgli tiek un projekta gaitā tiks uzmontēti uz speciāla rāmja.



Zīm. 3.1. Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas reaktora moduļa stends.

Galvenās ierīces un mezgli projekta gaitā tiks uzmontēti uz speciāla rāmja.

4. Pirmie eksperimenti un to mērķis.

Lai iegūtu noteiktu rezultātu pat viena eksperimenta laikā ir jāveic vesela rinda sarežģītu un darbietilpīgu operāciju un aktivitāšu. Projekta izstrādes rezultātā tika nolemts sākt no vienkāršākā un varbūt pat izšķirošā testa, proti izpētīt kā titāns filtrējas cauri kušņu slānim.

4.1. Eksperimenta gaita

Ir veikta sērija modeļeksperimentu titāna iegūšanai maksimāli tuvinātos pēc tā saucamās Hantera metodes, t. i. pulverveida titāna iegūšana no titāna tetrahlorīda izmantojot natriju kā reducētājelementu reakcijā $\text{TiCl}_4 + 4 \text{Na} = \text{Ti} + 4 \text{NaCl}$ elektrokušņu pārkausēšanas apstākļos. To mērķis bija izzināt titāna filtrāciju cauri kušņu slānim un tā izplatību paraugu tilpumā. Atskaitē pievesti divu raksturīgāko eksperimentu apraksts. Pirmajā eksperimentā kūšņu veidā izmantojām NaF (120g). Kūšņi tika ievietoti korunda tīgelī. Vīrs kušņu slāņa tika uzbērts mehāniskā pulverveida titāna un NaCl maisījums (71g) proporcijā $\text{Ti} : \text{NaCl} = 1 : 4.9$. Reaģentu sastāvs tīgelī tika maksimāli nopresēts un ievietots termokrāsnī, zīm. 4.1. Pēc tīģeļa ievietošanas krāsnī tās darba tilpums vairākkārt tika izskalots ar tehnisko argonu. Krāsns kopā ar paraugu tika uzkaršēta līdz 1100°C . Temperatūras izmaiņas ātrums bija $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Paraugs krāsnī pie minētās temperatūras tika izturēts 2 stundas.



a)



b)

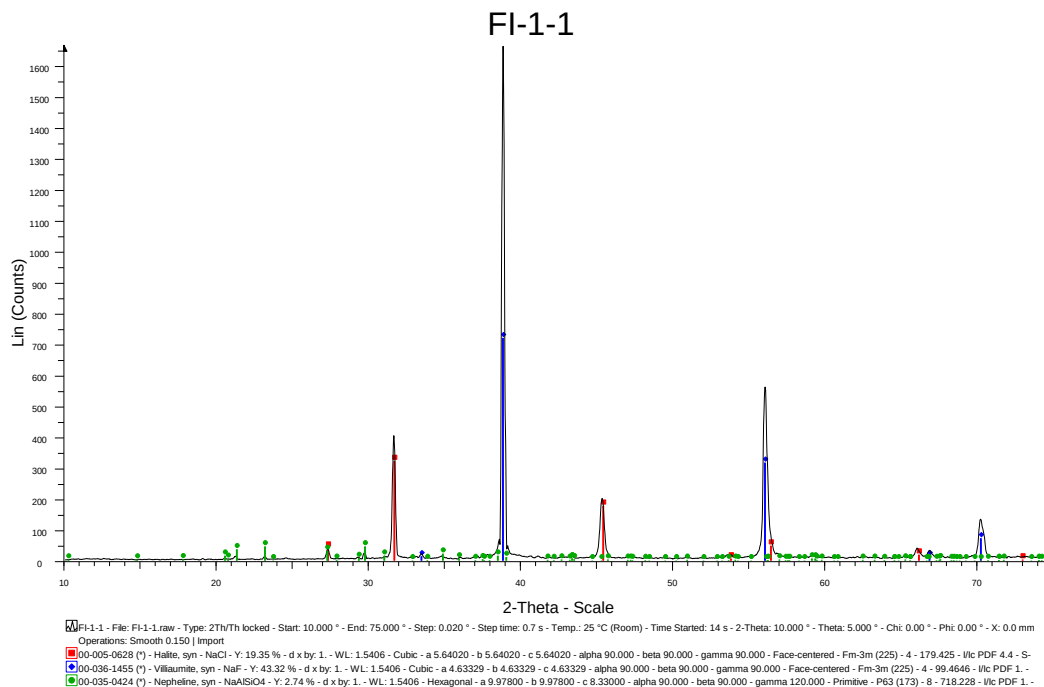
Zīm.4.1. Termokrāsns (a), tīģelis (b).

Pēc tam krāsns tika atdzesēta. Paraugs (Nr. 1) , zīm. 4.2. tika sadalīts trijās horizontālās daļās (to augstums – 3cm) un no katras parauga virskārtas tika noņemta „prove” tālākai analīzei. Tika veikta paraugu ķīmiskā analīze izmantojot rentgena – fāžu un rentgena – fluorescences metodes.

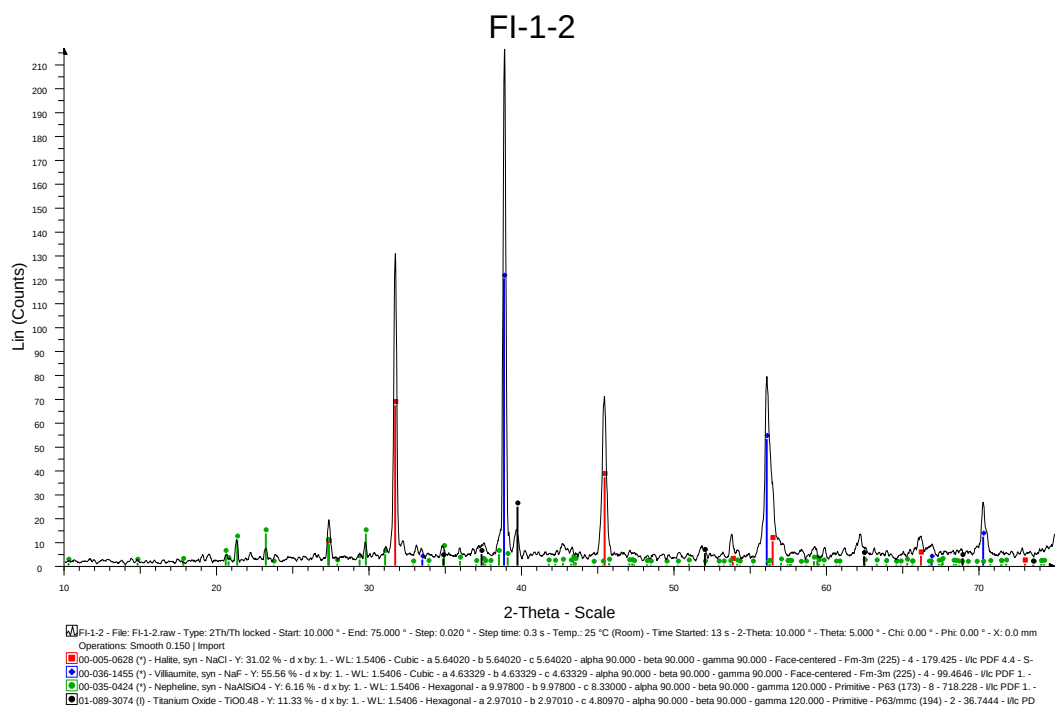


Zīm. 4.2. Ti + NaF + NaCl paraugs Nr.1.

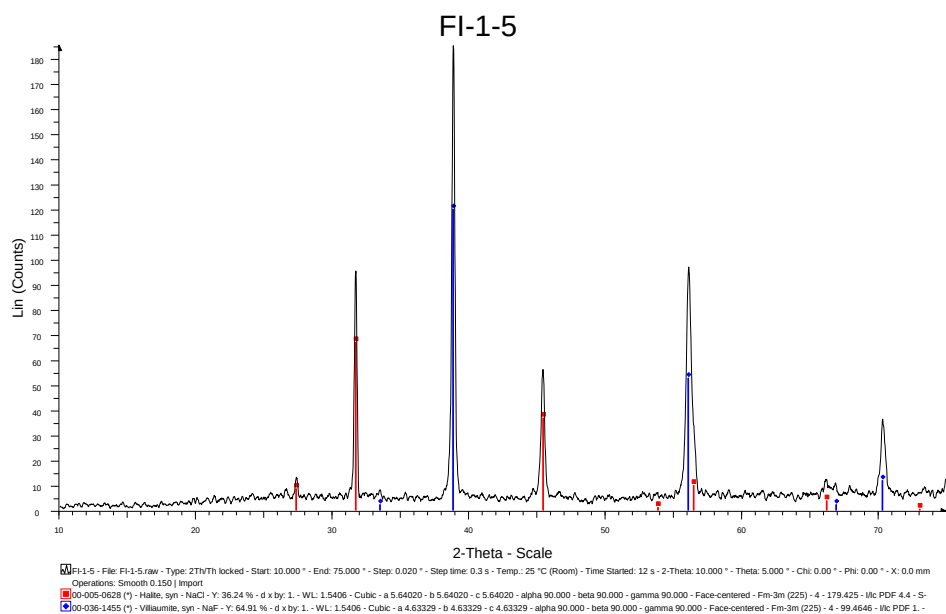
Rentgena fāžu analīze parādīja, ka titāns galvenokārt sakoncentrēts parauga vidējā daļā. „Termo” apstrādes rezultātā notiek NaCl un NaF vienmērīga pārvietošanās pa visu parauga tilpumu, zīm. 4.3. (no augšējās horizontālās daļas virsmas) un zīm. 4.4. (no apakšējās horizontālās daļas virsmas), bet titāns „nabadzīga” skābekļa oksīda veidā ($\text{TiO}_{0.48}$) ir koncentrēts parauga centrālajā daļā, zīm. 4.5. To apliecināja arī rentgena –fluorescences analīzes rezultāti.



Zīm. 4.3. Parauga Nr.1 elementu spektrogramma (augša).

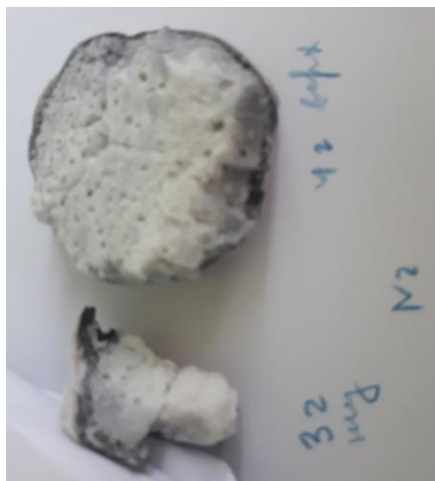


Zīm. 4.4. Parauga Nr.1 elementu spektogramma (apakša).

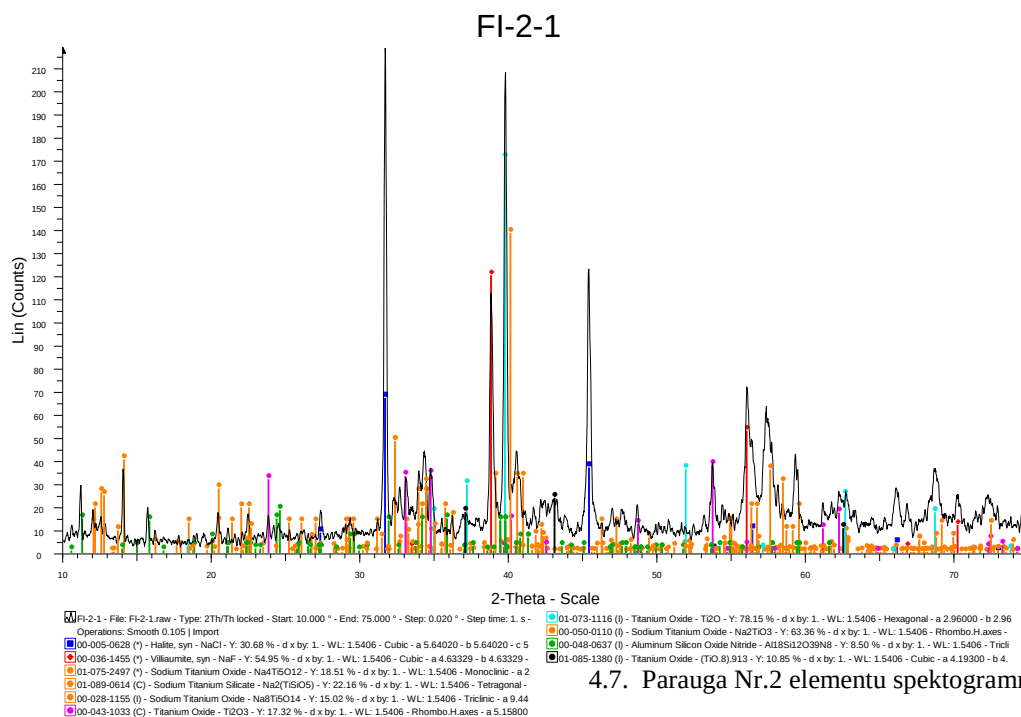


Zīm. 4.5. Parauga Nr.1 elementu spektogramma (vidus).

Otrajā modeļeksperimentā termokrāsns darba tilpums tika vakuummēts ar turpmāku argona skalošanu. Krāsns un attiecīgi parauga temperatūra bija nedaudz augstāka - 1200⁰C. Šinī gadījumā paraugs Nr.2, zīm.4.5 tika sadalīts četrās horizontālās daļās (katras daļas augstums (biezums) – 1,5 cm un tāpat kā pirmajā gadījumā „proves” analīzēm tika ņemtas no katras daļas virsmas. Šinī gadījumā „provju” rentgena-fāžu un rentgena – fluorescences analīzes parādīja, ka titāns (Ti₂O) oksīda un nātrija titanītu (ar dažādu stehiometriju) veidā atrodams parauga augšējā daļā, zīm. 4.5 .



Zīm. 4.6. Paraugs Nr. 2.



4.7. Parauga Nr.2 elementu spektrogramma.

Ekspimentos iegūtie rezultāti apstiprina projekta vadmotīvu, ka ir iespējams realizēt titāna un tā sakausējumu iegūšanas procesu, apvienojot Hantera ražošanas metodi un elektrokušņu pārkausēšanas metodi. Tikai speciāli jāatzīmē, ka ir jānodrošina attiecīgus ražošanas apstākļus. It īpaši jāpievērš uzmanība skābeklim, jo tā klātbūtne izsauc nevēlamas blakus reakcijas, t.sk.arī pamatprodukta (Ti) oksidēšanos.

5. Literatūras izpēte

Sākta literatūras izpēte par titāna ekstrakcijas industriālām tehnoloģijām. Apskatīti titāna iegūšanas tehnoloģiju varianti izmantojot metāltermisko reducēšanu. Apskatīti titāna iegūšanas eksperimentālo tehnoloģiju varianti izmantojot VPR reducēšanu, rutila reducēšanu, elektrisko reducēšanu, gara diapazona elektronu pastarpināto reakciju, īsa diapazona elektronu pastarpināto reakciju, KIT procesu, GTT procesu, sagatavju procesu, dalīto reakciju procesu, burbuļošanas procesu, plazmas procesu, ko-reducēšanu, ūdeņraža procesu, mehāniski termisko reducēšanu, verdošā slāņa procesu u.c. Veikta perspektīvo titāna iegūšanas tehnoloģiju salīdzinoša analīze. Apzināti literatūrā aprakstīto eksperimentālo tehnoloģiju priekšrocības un trūkumi. Veikts literatūras pētījums par titāna tetrahlorīda reducēšanas fizikāli-ķīmiskiem pamatiem, pielietojot metāltermisko reducēšanu līdz metāliskam titānam. Izmantojot pieejamus literatūras avotus, apskatīta magnijtermiskās reducēšanas, nātrijtermiskās reducēšanas, kalcijtermiskās reducēšanas, alumīnijtermiskās reducēšanas varianti industriālos un eksperimentālos reaktorus. Apzināta iegūšanas procesa dinamika dažādās stadijās, procesa raksturīgie parametri, procesa veikšanas iespējamie režīmi. Industriālā titāna sūkļa iegūšanai izmanto Krola hlorīdu procesu, pārsvarā titāna saturs mainās intervālā no 99.2 līdz 99.8%. Tālāk titāna sūklis tiek pārstrādāts lietņos un plāksnēs.

Sākta detalizēta literatūras izpēte par titāna industriālās ekstrakcijas procesu materiāltehnisko aprīkojumu un tehniskās realizācijas variantiem. Apskatīti noslēgto sistēmu realizēšanas varianti. Apskatīti vielu ievadīšanas un izvadīšanas iespējamie varianti. Apskatīti reakcijas produktu pārstrādes varianti atkarībā no morfoloģijas. Veikta literatūras izpēte par siltuma un masas pārnesei iezīmēm titāna industriālās iegūšanas procesā (Krola procesā). No pieejamiem literatūras avotiem iegūta vērtīga informācija par reaģentu cirkulāciju procesa ietvaros. Šeit zemāko hlorīdu veidošanās nosaka daudzfāžu reakcijas procesa kinētiku. Magnija dihlorīds veidojas šķidrā formā, līdz ar to, hlorīdu izvadīšana sarežģī procesa tehnisko realizāciju. Magnija hlorīdu pārpalikumu atsūknē no reaktora, atlikumu destilē vai kodina. Tādejādi, Krola process nav piemērots nepārtrauktai reducēšanas reakcijas veikšanai. Turklāt, reducēšanas procesā nogulsņējumi pielīp pie reakcijas konteinera. Titāna sūkļa augšana, savukārt, ir lēns process ar zemu enerģētisku efektivitāti. Tā kinētiku, galvenokārt, nosaka pozitīva atgriezeniskā saite un prekursora padeves režīms. Centrālā loma ir aktivācijas enerģijas padeves mehānismam, kurš nosaka sūkļa veidošanas procesa stabilitāti un ir atkarīgs no izmantojama prekursora tipa. Savukārt, Hantera procesā veidojas titāna pulveris nātrijtermiskā reakcijā.

Veikts literatūras meklējums par elektrosārņu pārkausēšanas procesa pamatiem, tehnoloģijā izmantojamo sārņu sastāvu, siltumfizikālām un fizikāli ķīmiskām īpašībām. Titānu, titāna sakausējumus, intermetaliskus savienojumus plaši izmanto augstas temperatūras pielietojumiem, lidmašīnās un automobiļos. Elektrosārņu process tiek pielietots daudzu sakausējumu pārkausēšanai ar kontrolējamo sacietēšanas fronti. Maiņstrāva vai līdzstrāva tiek pievadīta elektrodam, kuru izgatavo izmantojot, piem. VIM procesu, vai pēc parastās metodes. Izveidota šķidra metāla vanna pakāpeniski sacietē kristalizatorā. Šeit svarīgi, ka virsmas spraiguma efekti ir samērā lieli un lielu lomu fāžu atdalīšanas procesā spēle specifiskās blīvuma starpības. Kā viena no priekšrocībām vērtējams tas, ka sārņu reakcijas ietekmē deoksidācijas līdzsvaru. Alumīnija oksīda klātbūtnē samazinās silīcija saturs iegūtā produktā. Fluorīdu sārņi, t. sk. kalcija fluorīds, veido lietni ar minimālo ķīmisko segregāciju, izšķīdina sēru, veicina lietņa lubrikāciju un pasarga no metālu kontaminācijas ar skābekli. Veicot literatūras meklējumu, no pieejamiem avotiem ir apzināts elektrosārņu procesa realizēšanai laboratorijas vide nepieciešamais tehniskais aprīkojums. Apskatītas elektroda padeves sistēmas un turētāju konstrukcijas. Aplūkoti

elektriskās strāvas plūšanas ceļi un mehānismi. Veikta jaudas sistēmas konstrukciju un nepieciešamo režīmu, kā arī jaudas pārvēršanas paņēmieni salīdzinoša analīze. Iegūta informācija izmantota materiālu un aprīkojuma iepirkumu sagatavošana. Noskaidrots, ka atsevišķos mezglos nepieciešams pielietot izolāciju ar biezumu līdz 1mm, kas arī samazina siltuma zudumus. Apskatīti paņēmieni „gaiss” spraugas efekta novēršanai, kurš ir iespējams atsevišķos gadījumos. Apzināti elektrosārņu procesa optimālie darbības režīmi, apskatīta pieejama informācija par esošo pieredzi dažādu frekvenču izmantošanā. Apzinātas elektrosārņu procesa pielietošanas iespējas titāna nogulsņējumu morfoloģijas uzlabošanai vienotā iegūšanas procesa ietvaros. Elektrosārņu procesus daudzus gadus izmanto industriāla tērauda iegūšanai, augstās veiktspējas sakausējumu un tērauda lietņu ražošanai. Tāpat kā VAR process, tas sākas ar elektroda formēšanu. Izšķiroša loma ir sārņu sastāvam. Pārkausējot notiek nemetālisko savienojumu reakcija ar sārņiem. Sacietēšana notiek vienvirzienā bez centrālā dobuma, ar uzlabotu homogenitāti. Iespējama ķīmiska attīrīšana, piemēram, izmantojot kalciju saturošus aktīvus sārņus, kā arī CP titāna deoksidācija, mainot sārņu sastāvu. Slāpekļa piemaisījumu strukturāla attīrīšana var tikt panākta pielietojot elektrosārņu pārkausēšanu. Apzinātas industriāli pielietojamas sārņu sistēmas elektrosārņu pārkausēšanas procesos, veikta sārņu kompozīciju sākotnēja atlase turpmākam darbam.

6. Pētāma procesa matemātiskā modeļa izstrādāšana

Veikta literatūras izpēte un apskatīta iepriekšēja pieredze matemātisko modeļu formulēšanā elektrosārņu procesa masas pārnesei modelēšanai. Sākta daudzfāžu matemātiskā modeļa formulēšana statisko un dinamisko modelēšanas situāciju izpētei. Apskatīti tradicionālie un modernie modelēšanas paņēmieni, veikta sākotnēja modeļu salīdzinoša analīze. Sākta modeļu parametrizēšana, veicot parametru mērogošanu, balstoties uz apzinātiem bezdimensionāliem skaitļiem, relaksācijas laiku hierarhiju un skaitlisko parametru novērtējumu. Veikta fizikālo lauku sagaidāma sadalījuma sākotnēja novērtēšana, t. sk. apskatītas elektromagnētisko, termodinamisko, hidrodinamisko lauku konfigurācijas un fāžu dinamika modelēšanas sistēmās. Reaktora ģeometriskais modelis, ieskaitot reaktora tilpumu, korpusu, ūdens dzesēšanas sistēmas kanālus u.c. elementus, parādīts 1. attēlā. Masas pārnesei procesus reaktorā raksturo nepārtrauktības vienādojums

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

kur ρ ir materiāla blīvums un $\mathbf{v}$ ir plūsmas ātruma vektors, $\frac{\partial}{\partial t}$ ir atvasinājums pēc laika, bet ∇ ir diferenciāloperators nabla. Šķidruma plūsmu reaktorā var aprakstīt izmantojot Navjē-Stoksa vienādojumu, kas ir kustības daudzuma pārnesei vienādojums:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{p} \mathbf{I} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{F} \quad (2)$$

kur p ir spiediens, $\mathbf{I}$ ir vienības matrica, $\boldsymbol{\tau}$ ir spriegumu tenzors, $\mathbf{F}$ ir spēks, bet ar $\otimes$ apzīmē tenzoriālo reizinājumu.

Gravitācijas spēks

$$\mathbf{F} = \rho \mathbf{g} \quad (3)$$

Siltuma pārnese nosaka temperatūras sadalījumu reaktorā, kušanas un sacietēšanas procesu norisi. Konvekcijas-difūzijas pārnesei vienādojums:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{U}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{U}) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + Q \quad (4)$$

kur λ ir siltumvadīšanas koeficients, T – temperatūra un Q – siltuma avotu blīvums. Spriegumu tenzors ir izsakāms, kā

$$\boldsymbol{\tau} = \mu(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) \quad (5)$$

Elektromagnetiskām parādībām ir svarīga loma elektrosārņu procesā. Elektromagnētiskā lauka izplatīšanos telpā apraksta Maksvela vienādojumi,

t. sk.

Gausa likums:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \varrho \quad (6)$$

kur $\mathbf{D}$ ir elektriskā lauka indukcijas vektors, bet ϱ ir elektrisko lādiņu blīvums; Magnētiskais Gausa likums:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (7)$$

kur $\mathbf{B}$ ir magnētiskā lauka indukcijas vektors;

Maksvela-Faradeja elektromagnētiskās indukcijas likums:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (8)$$

kur $\mathbf{E}$ ir elektriskā lauka intensitātes vektors;

Ampēra likums:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (9)$$

kur $\mathbf{H}$ ir magnētiskā lauka intensitātes vektors un $\mathbf{J}$ ir elektriskās strāvas blīvums.

Elektromagnētiskais Lorenca spēks

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (10)$$

Elektriskās strāvas blīvums

$$\mathbf{J} = \sigma(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (11)$$

kur σ ir elektriskā vadītspēja.

Veicot aprēķinus tika izmantots Busineska tuvinājums

$$\rho - \rho_0 = -\rho_0 \beta (T - T_0) \quad (12)$$

kur $\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ ir termiskās izplešanās koeficients.

Elektriskā lauka elektriskais potenciāls ψ :

$$\mathbf{E} = -\nabla \psi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (13)$$

Magnētiskās indukcijas vektorpotenciāls:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (14)$$

Džoula siltuma izdalīšanās blīvums

$$Q = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \quad (15)$$

Analīze rāda, ka magnētiskais Reynolds skaitlis, kas raksturo magnētiskā lauka advekcijas un difūzijas pārnese relatīvo nozīmi ir $Re_m \ll 1$. Veikta sārņu būtisku hidromehānisko un siltumfizikālo parametru apzināšana (sārņu kompozīcija Nr.1 un sārņu kompozīcija Nr.2) modelēšanas sistēmu siltumfizikālo aprēķinu veikšanai. Balstoties uz literatūras avotiem, sāka sārņu kompozīciju hidromehānisko un siltumfizikālo parametru apkopošana un analīze plašā temperatūras intervālā.

Balstoties uz literatūras avotos atrodamas informācijas un izmantojot COMSOL, Autodesk u.c. programatūru, izveidots pētāmā procesa 2D skaitliskais modelis, realizējot iepriekš formulēto matemātisko modeli detalizētai temperatūras, hidrodinamisko un elektromagnētisko lauku un fāžu sadalījumu un dinamikas aprēķināšanai. Att. 1c parādītais skaitliskā režģa modelis satur ~1.3 milj. elementu ieskaitot elektrodu. Elektrosārņu reaktorā tiek pievadīta vienfāzes strāva. Elektromagnētisko fizikālo lauku aprēķināšanai tiek izmantots vienādojumu formulējums potenciālā formā. Elektriskā potenciāla vienādojums iegūts izmantojot elektriskās strāvas nepārtrauktības nosacījumu. Vienādojumi elektriskam potenciālam un magnētiskam vektorpotenciālam tiek atrisināti diferenču formā. Džoula siltums iekļauts enerģijas saglabāšanas vienādojumā kā siltuma avots.

N-fāžu dinamiku aprēķināšanai tiek izmantota nepārtrauktas vides reprezentācija un VOF modelis:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \varphi_i) = 0 \quad (16)$$

kur φ_i ir fāžu tilpuma daļas:

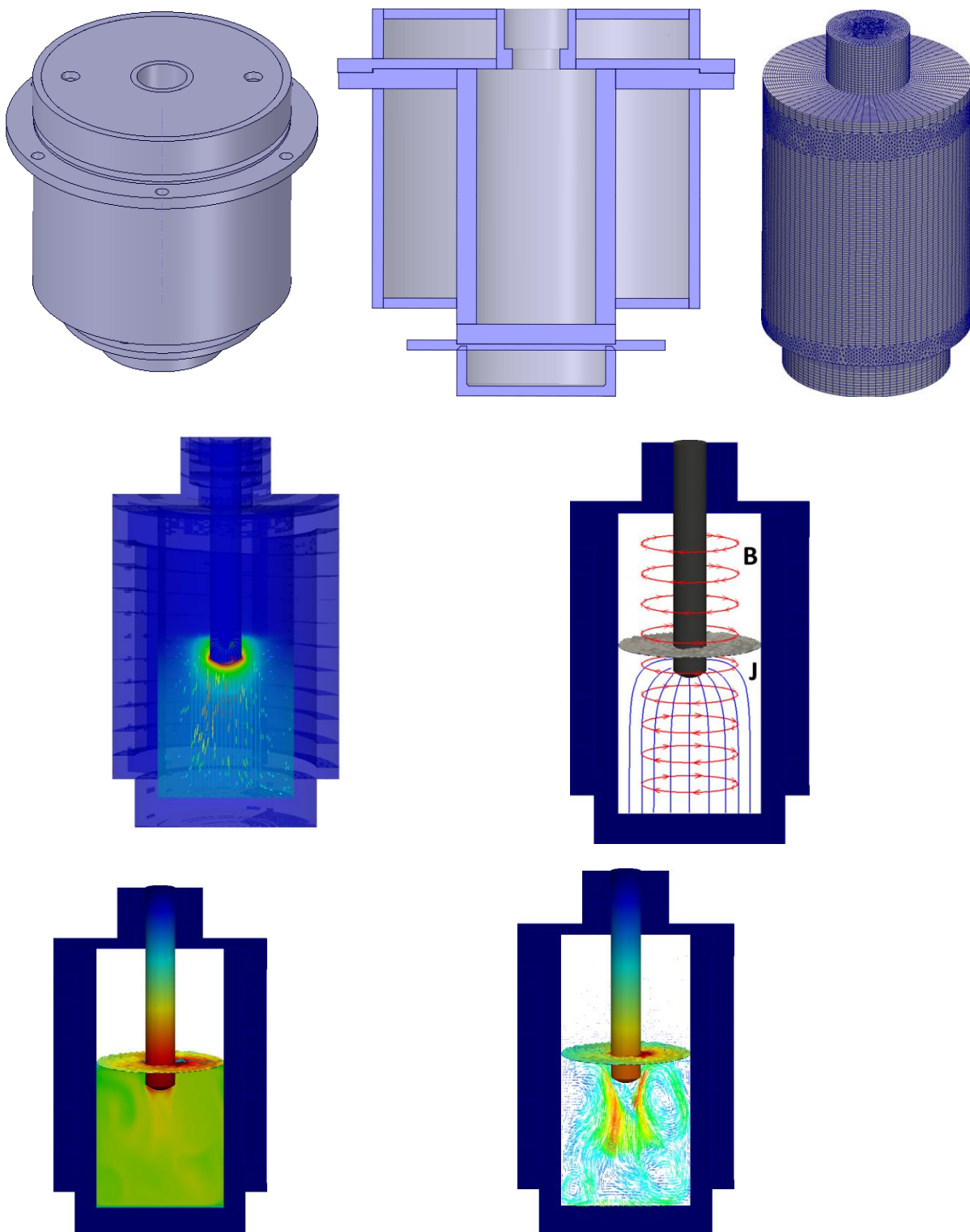
$$\sum_{i=1}^n \varphi_i = 1 \quad (17)$$

Katram tilpumam:

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i \varphi_i \quad (17)$$

kur ρ_i ir fāžu blīvumi. Mainīga elektromagnētiskā lauka aprēķināšanai tiek izmantots kvazistacionārs tuvinājums.

Identificēti eksperimentālās iekārtas projektēšanai šajā etapā relevanti skaitliskie parametri un ģeometrijas, reaktora materiālu parametri. Izmantojot apzinātas parametru sērijas, veikti sākotnēji siltumfizikālie, hidromehāniskie un elektromagnētiskie aprēķini vairākās modelēšanas ģeometrijās ar atbilstošiem robežnosacījumiem



Att. 6.1. Modeļsistēmas N5 ģeometrija: (a) 3D skats, (b) šķersgriezums; (c) skaitliskā režģa modelis. Aprēķinātie 2D fizikālo lauku (temperatūras, strāvas blīvums, plūsmas ātrums) sadalījumi modeļsistēmā N5 ar volframa elektrodu: (e) strāvas blīvums un magnētiskā lauka indukcija, (f) temperatūras sadalījums, (g) temperatūras sadalījums un konvektīvās plūsmas ātrums

Iegūtie aprēķinu rezultāti turpmāk izmantojami eksperimentālās iekārtas projekta izstrādāšanai un tās optimālo darbības režīmu noteikšanai. Tiek veikts plānošanas un sagatavošanas darbs pie matemātiskā modeļa validēšanas, balstoties uz eksperimentālām modeļsistēmām ar volframa elektrodu.

Sākta skaitliskā modeļa konstruēšana cieto piemaisījumu dinamikai šķidrā fāzē elektrosārņu procesa masas pārnesei pētījuma veikšanai modeļsistēmās. Uzsākta specifiskā matemātiskā modeļa konstruēšana cieto piemaisījumu dinamikai, izmantojot statistisko pieeju. Veikta atbilstošo robežnosacījumu formulēšana matemātiskajam modelim atsevišķo modelēšanas situāciju apskatam. Paralēli notiek darbs pie kristalizācijas modeļa formulēšanas, balstoties uz literatūras avotiem, turpmākai kristalizācijas modeļa integrēšanai kopējā matemātiskajā modelī. Sākts darbs pie atbilstoša 3D modeļa formulēšanas.

Sākta titāna magnijtermiskās reducēšanas no titāna tetrahlorīda termodinamiskā modelēšana. Balstoties uz literatūras datiem un aprēķiniem, veikta iespējamo un varbūtīgāko reakcijas ceļu analīze no termodinamikas un reakciju kinētikas apsvērumiem. Sākta reakciju siltumefekta analīze atkarībā no uzdoto termodinamisko parametru vērtībām reakcijas modeļa formulēšanai un integrēšanai kopējā reaktora modelī. Veikta sākotnēja (vienkāršota) reaģentu padeves procesa modelēšana reaktora darbības nodrošināšanai un novērtēti reaktora darbības iespējamie parametri.

7. Modelēšanas eksperimentu sagatavošana

Sākta modelēšanas eksperimentu plānošana un sagatavošana materiālu raksturlielumu un siltuma un masas pārnesei procesu izpētei sārņu vannā. Tika veikta rīcība esoša materiāltehniskā aprīkojuma apzināšana un sagatavošana darbam, nepieciešama aprīkojuma atkonservēšana un iepirkumu sagatavošana. Uzsākta mufelkrāsns MII-2YM atkonservēšana un sagatavošana siltuma un masas pārnesei eksperimentu veikšanai. Modelēšanas eksperimenta sagatavošanas gaitā procesu izpētei veikta MII-2YM darba vietas sagatavošana, ventilācijas sistēmas, komunikāciju plānošana. Sāktā digitālā regulatora uzstādīšana. Inertās gāzes padeves/vakuuma nodrošināšanai modelēšanas eksperimentos, uzsākta vakuumiekārtas BYII-4 atkonservēšana, tās pieslēgumu komunikācijām plānošana un sagatavošana, pieslēgšana un iekārtas palaišana, veikta BYII-4 iekārtas vakuuma sensoru pārbaude. Veikta termostata SSVT diagnostika, parauga temperatūras regulēšanas laboratorijas ierīces sagatavošana darbam, laboratorijas ierīces temperatūras sensora pārbaude, parauga temperatūras regulēšanas laboratorijas ierīces darbības analīze.

Veikta projekta paraugu analīzēm nepieciešamās aparatūras – rentgendifraktometra un rentgenfluorescences spektrometra apkope, kalibrēšana un sagatavošana darbam ar projekta paraugiem. Sagatavoti rentgendifraktometra galvenie funkcionālie elementi - paraugu turētājs, darba kameras iekšpuse, sliede. Pārbaudīta dzesēšanas ūdens sistēma, rezervuāri un pievadi. Pārbaudīta aparāta gatavība darbam, uzņemot rentgenogrammu sagatavotām kalibrēšanas paraugu sērijām – SRM, identificētās sārņu kompozīcijas uz kalcija fluorīda pamata, titāna pulveri, variējot relevantu piemaisījumu saturu, hlorīdu paraugi, tērauda un volframa paraugi u.c. Noteiktās kalibrēšanas parametru sērijas darbam ar paraugiem projekta ietvaros.

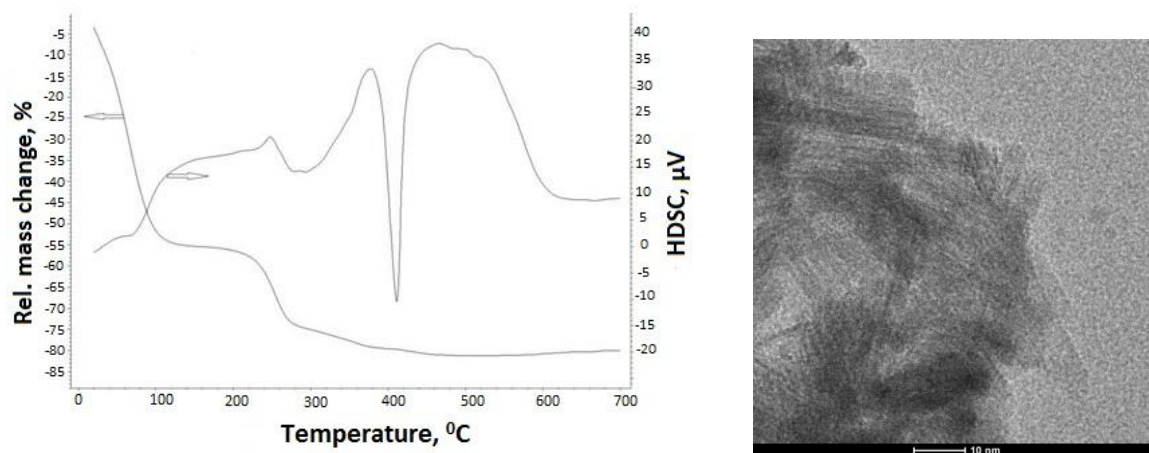
Veikta rentgenfluorescences spektrometra SA PIONEER (Bruker AXS GmbH) darbības pārbaude un sagatavošana darbam, tā ārējo funkcionālo mezglu – mērīšanas kameras, paraugu ievietošanas bloka sakopšana. Pārbaudīta dzesēšanas ūdens sistēma, rezervuāri un pievadi, veikta

iekšējās dzesēšanas ķēdes rezervuāra pārbaude ar destilētu ūdeni. Izmantojot kalibrēšanas paraugus veikta aparāta kalibrēšana, atstrādāta datu nobīdes korekcijas veikšana.

Sākts darbs pie eksperimentā iegūto paraugu atlases un to sagatavošanas analīzei metodikas izstrādāšanas, balstoties uz literatūras avotiem un iepriekšējās pieredzēs projekta priekšpētījumu stadijā. Noteikts, ka pat neitrālā atmosfērā pulverveida paraugu kvalitāte ar laiku samazinās. Savukārt, piemaisījumu saturs ir lielā mērā atkarīgs no eksperimentālās procedūras. Titāna intermetāliskos savienojumos ar mazu alumīnija saturu jābūt beta-titānam vai heksagonālai fāzei. Kompozicionālās analīzes rezultāts ir atkarīgs no iekārtas dzesēšanas ātruma salīdzinājumā ar reducēšanas temperatūru. Iespējama virsmas tuvumā esošā alumīnija reakcija ar kalciju, veidojot kalcija-alumīnija sakausējumu. Alumīnijs no kalcija-alumīnija sakausējuma var difundēt intermetāliskajā savienojumā, veidojot Al inklūzijas, ko iespējams noteikt, izmantojot rentgenfāžu

analīzi. Tāpat, no literatūras zināms, ka pirometalurģiskā ceļā iegūtie pulverveida paraugi parādīja augstāko intermetālisko savienojumu veidošanos. Līdzīgi novērojumi veikti cietam titānam, kā arī augstāko intermetālisko savienojumu veidošanās 1000-1200 K temperatūrā, ko var apstiprināt, izmantojot rentgenogrāfiskās fāžu un elementanalīzes rezultātus.

Tā kā paredzētajos modeļeksperimentos ir ļoti svarīgi noskaidrot piemaisījumu un oksīdu izcelsmi reakcijas produktos, veikta kušņu izejvielu (tehnisko produktu) kalcija fluorīda, nātrija hlorīda un magnija hlorīda elementanalīze. Lai izslēgtu kristālhidrātu klātbūtnes iespēju, kā arī droši identificētu kalcija fluorīdu kā individuālu savienojumu (elementanalīzē elementu fluoru pulverveida paraugiem nevar noteikt aparātūras konstrukcijas ierobežojumu dēļ), uz difraktometra D8ADVANCE (Bruker AXS GmbH) uzņemtas pulveru difraktogrammas minētajiem izejvielu paraugiem. Veikta difraktogrammu atšifrēšana un analīze, balstoties uz ICDD PDF2 datu bāzes.



Att.7.1. Modelprekursora ($C_w = 0.25$ M) termogrāfiskās loknes (pa kreisi). Modelparauga $WO_x/1$ morfoloģijas mikrofotogrāfija (TEM, pa labi).

Sagatavotas vairākas modelparaugu sērijas mērojamu un datu analīzes metodiku atstrādāšanai. Kā piemērs, ar šķidrās ekstrakcijas metodi iegūti W-saturošie prekursori to tālākai izmantošanai modelēšanas piropcesos. Lai noteiktu masas pārnesei efektivitāti prekursoru iegūšanas laikā, tika izmantota fotometriskā analīze. Noteikts, ka veiktajos eksperimentos pie noteiktiem

nosacījumiem metālu ekstrakcijas pakāpe sasniedz 99.9%. Lai noteiktu modelēšanas prekursoru termisko aktivitāti, tika izmantota termiskā gravimetriskā analīze (att.2). Saskaņā ar veiktiem pētījumiem, līdz ar metāla koncentrācijas samazināšanos paraugos novērota temperatūras maksimumu nobīde diferenciālās termiskās līknēs zemāko temperatūru virzienā. Balstoties uz iegūtiem rezultātiem, tika noteikti termodinamiskie parametri modelēšanas pirolītisko eksperimentu veikšanai. Veikti sākotnēji modelēšanas eksperimenti, variējot fizikāli-himiskos parametrus parauga $WO_x/1$ iegūšanai. Iegūto gala modeļvielu sākotnējo fāžu sastāva un morfoloģijas pētījumiem tika izmantoti attiecīgi rentgena fāžu analīze un TEM.

Rūpīgi izvērtēti modeļparauga $WO_x/1$ rentgenogrāfiskās fāžu analīzes dati, salīdzināti ar datu bāzē ICDD PDF-2 pieejamo informāciju. Tā kā datu bāzē ir pieejami dati par vairākām WO_3 kristāliskajām modifikācijām, kuras savukārt var atšķirties atkarībā no iegūšanas apstākļiem, kristālītu lieluma un formas, kā arī absorbētā gaisa mitruma, bija nepieciešams darbs ar datu bāzi, lai novērtētu iespēju konstatēt šīs modifikācijas paraugos. Veikti sākotnēji modelēšanas eksperimenti, variējot fizikāli-himiskos parametrus paraugu $WO_x/2$, $WO_x/3$ un $WO_x/4$ iegūšanai. Iegūto gala modeļvielu sākotnējo fāžu sastāva un morfoloģijas pētījumiem tika izmantoti attiecīgi rentgena fāžu analīze un TEM. Pirolītiska modeļeksperimenta rezultātā iegūtajiem modeļparaugiem **$WO_x/2$** , **$WO_x/3$** , un **$WO_x/4$** , kā arī komerciālajam paraugam **WO_3 TREIBACHER INDUSTRIE AG (Austria)** uz difraktometra D8ADVANCE (Bruker AXS GmbH) uzņemtas rentgendifraktogrammas. Tās atšifrētas un noformētas attēlu veidā, izmantojot datu bāzi ICDD PDF-2. Paraugu difrakcijas ainas analizētās salīdzinājumā ar ICDD PDF2 dažādas izcelsmes paraugu datiem. Minētajiem paraugiem veikta elementanalīze ar rentgenfluorescences spektrometru SA PIONEER. Modeļparauga $WO_x/1$ rentgenogrāfiskās fāžu analīzes un caurstarojošās elektronu mikroskopijas rezultātu apstrāde un izvērtēšana. Modeļparauga ($T_{pir.} = 400^{\circ}C$) rentgenogrammas difrakcijas maksimumi identificēti kā volframa oksīds ar tetragonālu struktūru - $WO_{2,84} \cdot 0,16 H_2O$ (PDF ICDD 06-0706) un/vai $WO_{2,9}$ (PDF ICDD 18-1417). Šā parauga morfoloģiskie pētījumi parādīja, ka volframa oksīds ir nanoizmēra zvīņu formā (Att. 2).

8. Zināšanu pārnese

Iegūtie rezultāti, literatūras avoti, darbs projekta aktivitātēs regulāri apspriesti projekta semināros un sēdēs, apspriešana tiek protokolēta. Notiek ziņojumu sagatavošana starptautiskām konferencēm lai nodrošinātu projekta iznākuma rādītāja Nr. 13 „Citi pētījuma specifikai atbilstoši projekta rezultāti (t.sk. dati), kas papildina rezultātu rādītājos Nr. 2., 3.1., 4., 5. minētos rezultātus” sasniegšanu. Projekta pirmo 6 mēnešu rezultāti tiks prezentēti „Modelling for Materials Processing” MMP-2017 konferencē, kur pieteikti 2 zinātniskie referāti (Pielikums 1), kā arī ziņoti „Materials Science and Applied Chemistry” MSAC-2017 konferencē (1 referāts, Pielikums 2).

Šajā periodā analizēta literatūra:

1. G. Lutjering J.C.Williams. Titanium. Springen, 2003.
2. Sandler V.A. VAMI Reports, 1961, no. 47, p. 106.
3. Garmata V.A., et al. Titanium. (Moscow, Metallurģiya, 1983, 559 p.).
4. Sergeev V.V., et al. Titanium Metallurgy. (Moscow, Metallurģiya, 1971, 320 p.).
5. Tarasov A.V. Titanium Metallurgy. Moscow, Academkniga, 2003, 328 p., ill.
6. JANAF Thermochemical Tables Third Edition. M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, Suppl. 1, 1985
7. Kroll W. J., Transactions of the American Electrochemical Society, 78, 36, 1940, Titanium. German Patent 674625, April 18, 1939, "Production of Pure Titanium from Titanium Tetrachloride".
8. Pafemovs O. u.c., Metalurģijas aktuālās problēmas, Novosibirska, Zin. Akad. Izd. 2008, 87-155
9. Efremovs B. u.c., Metalurģijas mūsdienu paņēmienu, Maskava, Jaun. tehn. 2004, 140-156
10. Kalanis A. u.c., Titāna aerosola reaktora modelēšana un vadība, Aer. Zin. Tehn. 32, 2000, 369
11. Pačeders J. u.c., Plazmas ierosināta titāna nitrīda nogulsnešana no titāna tetrahlorīda līdzstrāvas mirdzislādē – hlora satura pārbaude un gāzes stāvokļa sabiezēšana, Pl. Ķīm. Pl. Apstr. 16, 1996, 341

A feasibility study for high-temperature titanium reduction from TiCl_4 using a magnesiothermic process

S. Ivanov, D. Zablockis

Abstract

Realization of the process of titanium production by magnesium thermal reduction from titanium tetrachloride at a temperature higher than that of the modern industrial process using a reactor produced from a high-temperature niobium alloy.

Introduction

Titanium is the most common metals and has a unique combination of properties. Due to the high specific strength, refractoriness and heat resistance, it is widely used in the aerospace industry, shipbuilding industry, nuclear industry. However, the complex composition of the titanium-containing minerals and a high affinity of titanium to oxygen to create difficulties in obtaining pure titanium, necessitating a plurality of process stages, and complex hardware and flow chart implemented in the industrial production of titanium with magnesium (Kroll process). Broad effective use of titanium is limited by its high cost. Numerous attempts industrial implementation of other ways of manufacturing of titanium were unsuccessful.

Chlorination of enriched titanium ore yielding titanium tetrachloride and its thermal reduction to metallic titanium by magnesium is the basic modern industrial method of titanium production. Steel retorts are used in the production. When interacting with titanium, iron and nickel in steels form a liquid eutectic at high temperatures. These materials are washed out, the sponge titanium is polluted (contaminated) and the walls of the retort become flimsy (exhausted). Therefore, the heating of the retort is limited to 900 °C. The titanium, which contacts with the steel walls of the equipment, is contaminated by the material of the walls; that is why it undergoes regeneration or is used as a low-grade material. After multistage processing of metallic titanium, only 10-15% of pure titanium is produced from this titanium raw material.

About 70 reactions are possible in the system $\text{TiCl}_4(\text{Ti(IV)}) - \text{TiCl}_3 - \text{TiCl}_2(\text{Ti(II)}) - \text{TiCl} - \text{Ti} - \text{Mg} - \text{MgCl} - \text{MgCl}_2(\text{Mg(II)})$. The following ones are selected from the point of view of thermodynamics and kinetics (see Fig. 1) [1]. The reduction takes place as intermediate stages of the formation of titanium lowest chlorides. The first, most possible stage is the reduction of TiCl_4 vapors by magnesium to TiCl_3 because this demands the collision of only two molecules of the initial reagents. The formation of lowest chlorides is also possible as a result of the secondary reactions of chlorides with Ti. A complex multi-phase contribution of the components to the reaction takes place. To obtain the desired result, it is necessary to understand not only the kinetics of the directly reacting molecules, but also their transport into the region of reaction and the removal of the reaction products from it, and then to correctly realize the process.

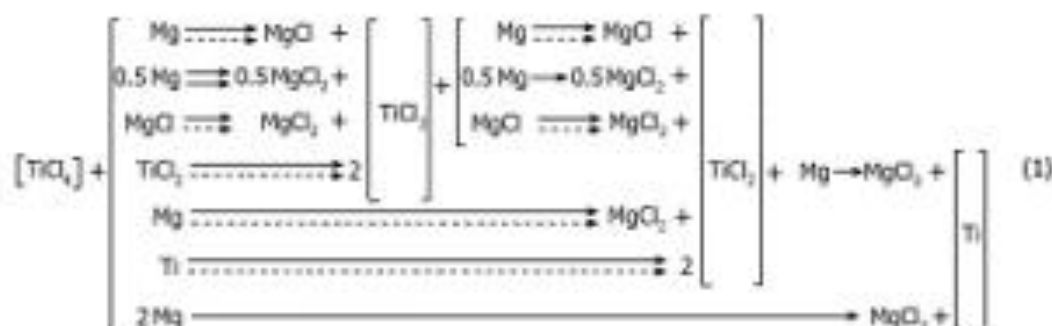


Fig. 1. Schematic presentation of the desired reactions in thermodynamics and kinetics (solid arrows – condensed phase, dashed arrows – vapor-gas phase).

Theoretical studies [2] show that the temperature range 1200 – 1400 °C is more beneficial for the reduction to metallic titanium. The development and realization of new highly effective methods of thermal reduction of titanium by magnesium are determined by the technological and design features of the process when the interaction of Ti(IV) with magnesium would occur at a higher temperature if compare with that of the existing process and under more beneficial conditions.

1. New reactor

The use of niobium alloy makes it possible to considerably increase the temperature in the reactor and to carry out the reduction process in the optimal temperature range. The temperature increase in the reactor offers the possibility of rapid removal of magnesium chlorides by diffusion into the condenser (Fig. 2). The removal of magnesium chlorides, which comprise more than 90% of the reaction products, makes more working space in the reactor.

The IPUL team has accumulated experience with NbZr contours with lithium at high temperature (>1000°C) in a vacuum [3]. The NbZr alloy is weldable and therefore suitable for the production of a retort for magnesiothermic reduction of titanium tetrachloride at temperatures 1200-1400 °C. In 2007 the IPUL team conducted a preliminary experiments on magnesiothermic reduction up to 1100 °C in a small reactor made of NbZr alloy. Corrosive degradation was not observed.

The temperature ranges exceeding 1000 °C have not been studied in detail experimentally. We make attempts to predict how to utilize the advantages of the reaction occurring in the reactor at 1150 °C (this temperature is applicable for niobium in magnesium [4]) and how to realize the process using special equipment, i.e. high-temperature, quick-operating valves and gates or shutters which will make it possible to control the process such that it would take place predominantly in the gas phase. The control implies a dose supply of reagents and the removal of volatiles after the reaction, making room for another reaction. In this case, the working space will be reduced only due to the titanium remaining in the reactor. Since in the gas phase titanium is formed as powder [5], then, apparently, it will be possible to design a reactor with the periodic titanium powder spilling through the opening channel into a separate tank (vessel) outside the reactor and the furnace. Then the thermal reduction of titanium by magnesium can be assumed continuous.

1.4. Scenario of the reactor operation.

- 1 – vacuum, reactor temperature 1150 °C
- 2 - 0.333 g supply / 10 L-bucket with magnesium; the pressure in the reactor increases to 0.163 bar
- 3 - Ti(IV) injection of 1.297 (g/bucket). The reaction takes place. Very quickly. With heat release.
- 4 - 1.302 (g/bucket) of magnesium chloride vapors and 0.327 (g/bucket) of solid titanium are formed in the reactor. The pressure in the reactor is 0.137 bar.
- 5 – the outlet valve (gate) is open which connects the reactor with the cold evacuated chamber with the temperature 720 °C (the vapor pressure is 48 Pa) to collect magnesium chloride
- 6 – the cycle is completed after the valve is shut (closed). The pressure in the reactor is 50 Pa; then follows p.1.

The quantity of titanium per cycle is equal to a cube with the edge 0.47 cm. The procedure distribution in time for one cycle is illustrated in the diagram in Fig. 2. The cycle duration includes the time of evaporation of the supplied magnesium, the time of the reaction, the precipitation of fine dispersed titanium on the walls, and the time of the distillation of volatiles into the condenser. Titanium is periodically spilled through the bottom hole by opening the shutter (not shown in Fig. 2). Powder titanium can undergo electroslog remelting to produce ingots of titanium alloys.

Conclusions

The plant with 50 constantly operating 10m³ reactors will produce 18.95 thousand tons of powdered pure titanium throughout the year. The income from the sale of titanium at the average market price is estimated at \$ 0.379 billion. This perspective justifies the cost of expensive research.

This work was supported by the ERDF project No. 1.1.1.1/16/A/085 (Ti-REMOLD).

References

- [1] Garnata V.A., et al. Titanium. (Moscow, Metallurgiya, 1983, 559 p.).
- [2] Yu.N.Olkhov, S.V.Ogurtsov et al. Thermodynamics of the titanium redox reaction from titanium tetrachloride by magnesium and the choice of optimal ways to intensify the titanium production. In: Investigations in Titanium Chloric Metallurgy (Moscow, Metallurgiya, 1969, 302 p.).
- [3] Ivanov S.L., Foliforov V. M., Platacis E. et. al. Special features of Electromagnetic Pump Investigations for Space Nuclear Reactors, 2nd International Conference of Energy Transfer in MHD-flow. Aussois-France, 1994, 643-650.
- [4] A.V. Byalobzheskiy, M.S.Tsirlin, B.I.Krasilov High-temperature corrosion and the protection of super-refractory metals. Moscow, Atomizdat, 1977.
- [5] P.C. Turner, A. Hartman, J. S. Hansen, S. J. Gerdemann. Low cost titanium - myth or reality. DOE/ Albany Research Center - 2001-086

Authors

Ivanov, Sergej
Institute of Physics
University of Latvia
32 Miera iela,
LV-2169 Salaspils, Latvia
E-mail: ivanov@sal.lv

Dr.-Phys. Zablotzky, Dmitry
Institute of Physics
University of Latvia
32 Miera iela,
LV-2169 Salaspils, Latvia
E-mail: dmitrijs.zablockis@gmail.com

Phase composition and nanomorphology of tungsten oxide nanoflakes produced via a pyrolytic process

Vera Serga^{1,a}, Dmitry Zablotsky^{2,b}, Aija Krumina^{1,c}, Mara Lubane^{1,d}, Gundega Heidemane^{1,e}

¹Institute of Inorganic Chemistry, Riga Technical University, 7 P. Valdena, Riga, LV-1048, Latvia

²Institute of Physics, University of Latvia, 32 Miera iela, Salaspils, LV-2169, Latvia

^avera.serga@rtu.lv, ^bdmitrijs.zablockis@lu.lv, ^caija.krumina_4@rtu.lv, ^dmara.lubane@rtu.lv,

^egundega.heidemane@rtu.lv,

Keywords: tungsten oxide, nanoflakes, nanoparticles, liquid extraction, pyrolysis

Abstract. The chemical synthesis is a leading route for the purposeful design of nanomaterials, whereas the tungsten oxides are employed in a variety of special applications. The production of nanomaterials by traditional synthetic methods is still a cumbersome multistep process. Here we propose an improved method to produce tungsten oxide nanomorphologies via a pyrolytic process. A tungsten-containing precursor was prepared by liquid extraction using *n*-trioctylamine (C_8H_{17})₃N solution in toluene. We have shown that the conditions of thermal treatment of the W-based precursor determine the crystalline structure and nanomorphology of the final product. Monoclinic WO₃ nanocrystallites are produced conducting the pyrolysis above 450 °C. The proposed method is a facile and versatile route to produce and control the phase composition and morphology of tungsten oxide-based nanomaterials.

Introduction

Tungsten oxides possess a combination of properties (photosensitivity, electron mobility, stability in acidic solutions) that make them suitable semiconductor metal oxides (SMO) for a variety of applications: electrochromic [1,2] (e.g. smart windows [3] and displays [2,4]) components change their optical properties due to electric current; efficient photocatalytic systems [5,6], photoanode materials with high incident photon-to-current conversion efficiencies for solar energy driven photoelectrochemical water splitting to produce molecular hydrogen [1][7-9] - a key technology for "green" society. SMO-based chemical sensors [10-16] reliably detect volatile organic - acetone [10], alcohol [10,13] - or gaseous (e.g. nitrogen oxides (N₂O, NO, NO₂ [11-12,16-17]) [17], NH₃ [14], H₂S [13], H₂ [18]) adsorbates. Nanostructured forms of SMOs, incl. WO₃, are exploited to fabricate such devices and to increase their efficiencies, sensitivity and achieve fast response/recovery due to an enhanced surface-to-volume ratio [9,18]. Thus, the rational design of the nanocrystalline morphology [19,20] and phase composition in the size range below <50 nm is key to superior performance. Tungsten (VI) oxides are produced by hydrothermal [8] or solvothermal [11] reaction, solution precipitation via hydrolysis of tungstate salts under acidic conditions [21] or sol-gel processing, which is a versatile technique starting from tungsten alkoxide [15] or tungstic acid [1,4,7] precursors. The cost and purity of the precursors is a key concern for nanoparticle synthesis. The raw materials (e.g. tungstates) may contain additives leading to unclear effect on morphologies and the intrinsic formation mechanisms. Frequently, a prolonged calcination to form WO₃ with high crystallinity - a prerequisite for many applications - leads to suboptimal morphology and an overall increase of the particle size. The extraction-pyrolysis method (EPM) is a viable alternative to the sol-gel route to produce metal oxide nanomaterials [22-24] (incl. SMOs) via a two stage process: metal extraction from the aqueous phase into the organic one and the subsequent pyrolytic decomposition of the produced metal organic precursor. The refinement, quite exhaustive if necessary, of target components is affected during the extraction stage. The pH value, tungsten

concentration and storage time of the aqueous solution determine the composition of the forming and extracting compounds [25]: alkaline ($\text{pH} > 8$) solutions of tungstates contain an equilibrium mixture of monotungstate ions $[\text{WO}_4]^{2-}$ and $[\text{HWO}_4]^-$, which polymerize upon acidification forming complex polytungstate anions, e.g. hexatungstate ions $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ appear at $\text{pH} 8-6$. The salts of ternary amines (e.g. n-trioctylamine (C_8H_{17})₃N; Oct₃N) efficiently extract tungsten from weakly acidic ($\text{pH} 2-3$) solutions containing polymeric anions of tungsten and are employed for industrial production of pure tungsten compounds in hydrometallurgy [26]. The extraction of anionic forms of metals by trioctylammonium chloride $[\text{Oct}_3\text{NH}]^+\text{Cl}^-$ into the organic phase is achieved by anion exchange and formation of ionic associate with trioctylammonium $[\text{Oct}_3\text{NH}]^+$ [27]. Previously [23] we have shown that the pyrolytic decomposition of metal-containing extracts is a viable method to produce metal oxide nanopowders and nanocomposites. Herein, we report a study on the formation, nanomorphological and phase transformations of tungsten oxide nanoflakes produced via a pyrolytic treatment of a tungsten-containing extraction system, i.e. a solution of tungstate trioctylammonium in toluene.

Experimental methods

Initially, a weakly-alkaline aqueous solution of 0.25 M Na_2WO_4 was prepared for extraction. The pH was adjusted to 7.5 by dropwise addition of aqueous solution of hydrochloric acid. An organic solution of 0.6 M Oct₃N in toluene was prepared for use as the extractant. Initially, Oct₃N was converted into a hydrochloric salt $[\text{Oct}_3\text{NH}]^+\text{Cl}^-$ by shaking it for 5 min with an equal volume of aqueous solution of 1M HCl. After the phases were allowed to separate for 2 hours, the aqueous phase was removed. Then equal volumes of aqueous solution of Na_2WO_4 and toluene solution of $[\text{Oct}_3\text{NH}]^+\text{Cl}^-$ were mixed in a separation funnel, the time of phase contact was 10 min. After complete stratification and removal of the aqueous phase followed by filtration, a tungsten-rich precursor was produced.

The concentration of tungsten in the precursor solution was determined photometrically using ammonium thiocyanate as described elsewhere [25]. To this end an aliquot of the precursor was taken followed by reextraction into an aqueous phase by a 0.5 M solution of NaOH. The thermal stability of the produced precursor was studied by thermal gravimetric analysis (TGA) using the STA PT1600 (LINSEIS). The sample was heated in static air from ambient temperature to 700 °C at a rate of 10 °C/min.

The tungsten oxide-based nanomaterials were produced by thermal treatment of the precursor solution: heating it from ambient to a final temperature T (400 °C÷700 °C) in a muffle furnace in air followed by annealing for 30-90 minutes. The sample was then allowed to cool under ambient conditions. The phase composition of the final product was studied by the X-ray diffraction (XRD) method (diffractometer D8 Advance, Bruker Corporation) with CuK_α radiation ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). The mean size of the tungsten trioxide crystallites was determined from the half-width of the diffraction maxima by the Scherrer method (EVA software). The products of pyrolysis were additionally investigated by infrared (IR) absorption spectroscopy (EQUINOX 55, Bruker with KBr pellets) and transmission electron microscopy (TEM) (FEI Technai G2 F20 operating at 200 kV).

Results and discussion

The photometrical analysis of the reextract shows that the concentration of the metal in the extract was 0.25 M, evidencing that trioctylammonium chloride efficiently extracts tungsten into the organic phase from a weakly alkaline solution at the above-described conditions. Presumably, tungsten is extracted from the aqueous phase both as monotungstate ions and tungsten-containing polymeric anions.

the $m\text{-WO}_3$ crystallites increases from approx. 20 nm (S3-500 °C) to 45 nm (S4-700 °C) with the temperature of the pyrolysis.

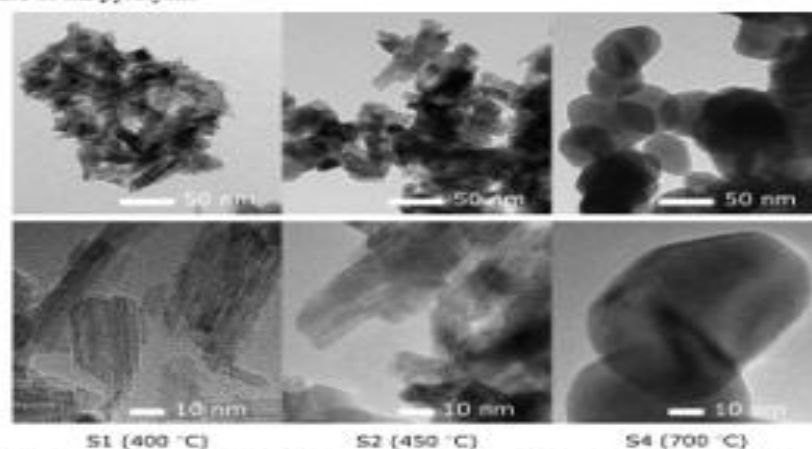


Fig. 2. TEM images of samples S1/S2/S4 produced by pyrolytic synthesis at 400, 450 and 700 °C.

The morphology and crystal structure of samples S1 (400 °C)/S2 (450 °C)/S4 (700 °C) according to TEM is shown in Fig. 2, indicating the formation of tungsten oxide nanoflakes at 400 °C. HRTEM analysis indicates good crystallinity of the nanoflakes. The pronounced peak in the XRD pattern of sample S1 (Fig. 1, right) may be associated with the strong anisotropy of these nanocrystallites due to preferred growth along a single crystallographic direction. Increasing the temperature of thermal treatment to 450 °C initiated the coalescence of the nanoflakes into larger faceted crystals 20-70 nm long and 15-20 nm in diameter (shown schematically in Fig. 3, left). The thermal treatment at 700 °C produced slightly elongated round-shaped particles of approx. 40 nm resulting in a fully developed triplet structure in the XRD pattern of sample S4 (Fig. 1, right)

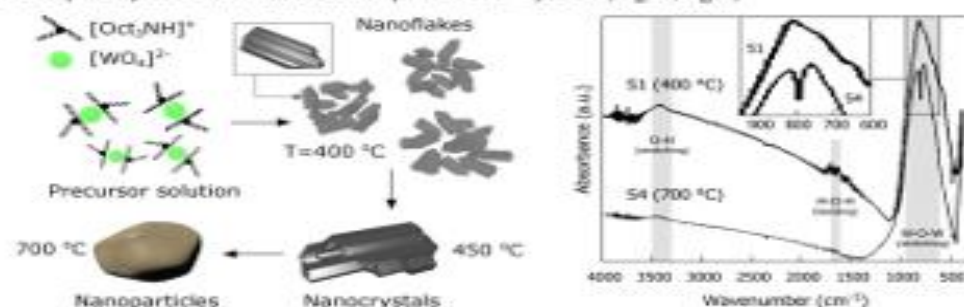


Fig. 3. Left: Schematic representation of the presumed nanocrystal formation process and morphological evolution. Right: FT-IR spectra of samples S1 and S4 produced by pyrolytic synthesis at 400 and 700 °C.

The infrared absorption spectra of the samples produced at the lowest S1 (400 °C) and highest S4 (700 °C) temperatures are shown in Fig. 3. The 600-950 cm^{-1} region corresponds to the W-O-W stretching vibrations [28][29]. The weak peaks in the regions approx. 3300-3500 cm^{-1} and 1600-1700 cm^{-1} are associated with the O-H stretching and H-O-H bending modes from crystallization water in S1 [29]. The intensity of these peaks decreases with increasing temperature of thermal treatment. In the 600-900 cm^{-1} region S1 (400 °C) shows one strong peak at approx. 800 cm^{-1} whereas S4 (700 °C) displays two peaks at approx. 815 cm^{-1} and 755 cm^{-1} , which may indicate the previously discussed difference in the crystalline structure of the tungsten oxides. Here, the spectrum of S4 coincides with the IR spectrum of *m*-WO₃ reported by Daniel et al. (1987) [28]. Note that no presence of organic admixtures has been found in either sample.

Conclusions

In summary, we described a facile and chemically clean inorganic route based on a pyrolytic treatment of trioctylammonium tungstate produced by liquid extraction to synthesize tungsten oxide nanomaterials. Exploiting the key parameters of the precursor decomposition we demonstrate the ability to exert selective morphological control by simply varying the temperature of the pyrolytic synthesis, whereby the WO₃ nanoparticle evolves via formation of low-dimensional nanoflakes and their coalescence into faceted nanocrystals accompanied by the enlargement of the WO₃ crystallites. Overall, the proposed synthetic approach is a cost-effective strategy for monophase *m*-WO₃ with size ranging from 20 to 50 nm as prospective candidates for electrochromic, photochemical and electrochemical (incl. sensing) applications. Further studies should be directed toward exposing the growth mechanism of the nanocrystals for improved morphological modification.

Acknowledgments

This work was supported by the ERDF Project 1.1.1.1/16/A/085.

References

- [1] C. Santato, M. Odziemkowski, M. Ulmann, J. Augustynski, Crystallographically Oriented Mesoporous WO₃ Films: Synthesis, Characterization, and Applications, JACS 123 (2001), 10639-10649
- [2] S.K. Deb, Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 92 (2008), 245-258
- [3] C. Bechinger, S. Ferrere, A. Zaban, J. Sprague, B.A. Gregg, Photoelectrochromic windows and displays, Nature 383 (1996), 608 - 610
- [4] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, A. Siokou, D. Kefalas, Structural and electrochemical properties of opaque sol-gel deposited WO₃ layers, Appl. Surf. Sci. 218 (2003), 276-281
- [5] R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, Pristine Simple Oxides as Visible Light Driven Photocatalysts: Highly Efficient Decomposition of Organic Compounds over Platinum-Loaded Tungsten Oxide, JACS 130 (2008), 7780-7781
- [6] Zh.-G. Zhao, M. Miyauchi, Nanoporous-Walled Tungsten Oxide Nanotubes as Highly Active Visible-Light-Driven Photocatalysts, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008), 7051-7055
- [7] C. Santato, M. Ulmann, J. Augustynski, Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Tungsten Trioxide Films, J. Phys. Chem. B 105 (2001), 936-940
- [8] S.J. Hong, H. Jun, P.H. Borse, J.S. Lee, Size effects of WO₃ nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009), 3234-3242

Modelling for Materials Processing

Riga, September 21 - 22, 2017

**Insight at the electroslag process for better morphology
of titanium deposits****E. Blumbergs, V Kagalnickovs, E. Platacis and D. Zablockis****Institute of Physics University of Latvia, Salaspils, Latvia****Abstract**

Kroll process for more than 50 years is a titanium-based production technology. The primary product of titanium extraction is a titanium sponge, which requires complicated processing. A variation of the Kroll process for the producing titanium/titanium aluminium alloys and intermetallics is developed. The proposed technology is based on metallothermic reduction of titanium tetrachloride and utilizes a molten flux layer acting as a smart semipermeable liquid membrane. The intent is to improve the morphology of the titanium deposits in the Kroll process by depositing titanium in molten form with the aim to potentially produce titanium/titanium aluminium alloys more economically.

1. Introduction

The investigation is aimed at finding a better way of the production of metallic titanium and titanium-aluminium alloys from titanium tetrachloride using metal reducers.

At present, metallic titanium and titanium alloys are produced by vacuum arc remelting of sponge titanium (by the Kroll method) or of titanium powder (by the Hunter method), fig.1. [1].

The production of metallic titanium and its alloys is a multi-stage process. Let us use the Kroll method to illustrate it, [2,3].

- Production of a mass of sponge titanium from titanium tetrachloride by magnesium in a reactor of confined volume, where to liquid magnesium and liquid titanium tetrachloride are supplied. The reduction of titanium takes place in an inert environment along with recurring removal of magnesium chloride (as a reduction product).
- Cooling and evacuation of the reactor to remove the magnesium and magnesium chloride, aimed at the utmost purification of the produced sponge titanium.
- Extraction of the sponge titanium, partially welded onto the reactor wall, from the reactor.
- Fragmentation (crashing) and manual sorting of the sponge titanium fractions followed by their packing into sealed bags filled with an inert gas.
- Production of a titanium electrode sample for vacuum arc remelting by pressing the sorted fractions of the produced sponge titanium.

- Vacuum arc remelting of the electrode made from the sponge titanium to produce metallic titanium.
- Repeated vacuum arc remelting of the produced titanium ingot with alloying additions to obtain the required titanium alloy.

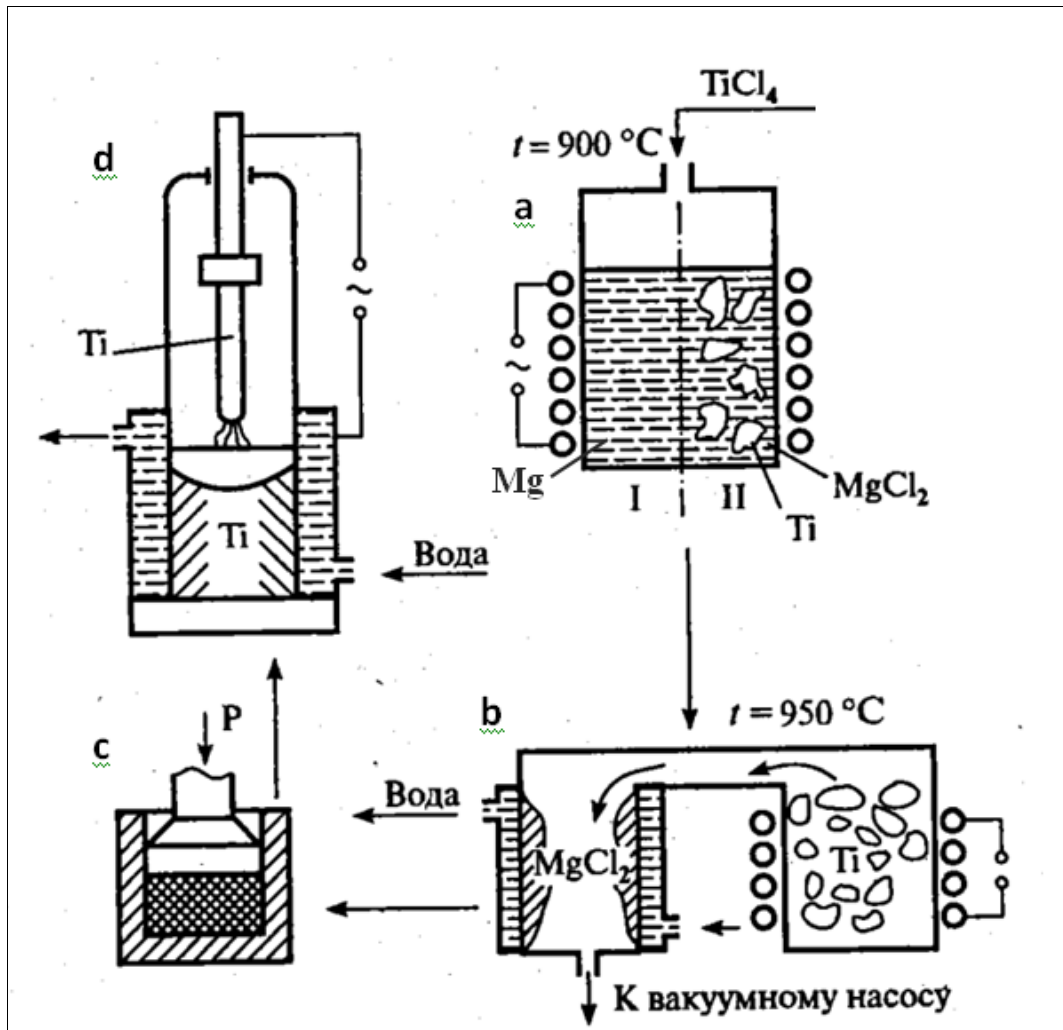


Fig. 1. Production of metallic titanium from sponge titanium by the Kroll method in the reactor: a) sponge titanium production by the Kroll method; b) sponge titanium purification; c) sponge titanium briquetting; d) electric arc remelting.

2. Presentation of the problem

In the course of the planned experiments, fig.2. we combine all the above-mentioned stages, simplifying in this way the technology of titanium and its alloys' production, in particular, of titanium-aluminium alloys. For this purpose, we intend to create such conditions in the reactor which would contribute to the reduction of titanium from titanium tetrachloride by magnesium or by sodium as metal reducers, which implies creation of an inert environment in the reactor by

evacuating the reactor, filling it with argon, and, when heating a solid or a liquid flux in the reactor, the reactor would be filled with the vapors of the melted flux. During the experiment, the flux in the reactor is heated by a power supply source to a temperature more than the titanium melting temperature, $t = 1750^{\circ}\text{C} - 1800^{\circ}\text{C}$.

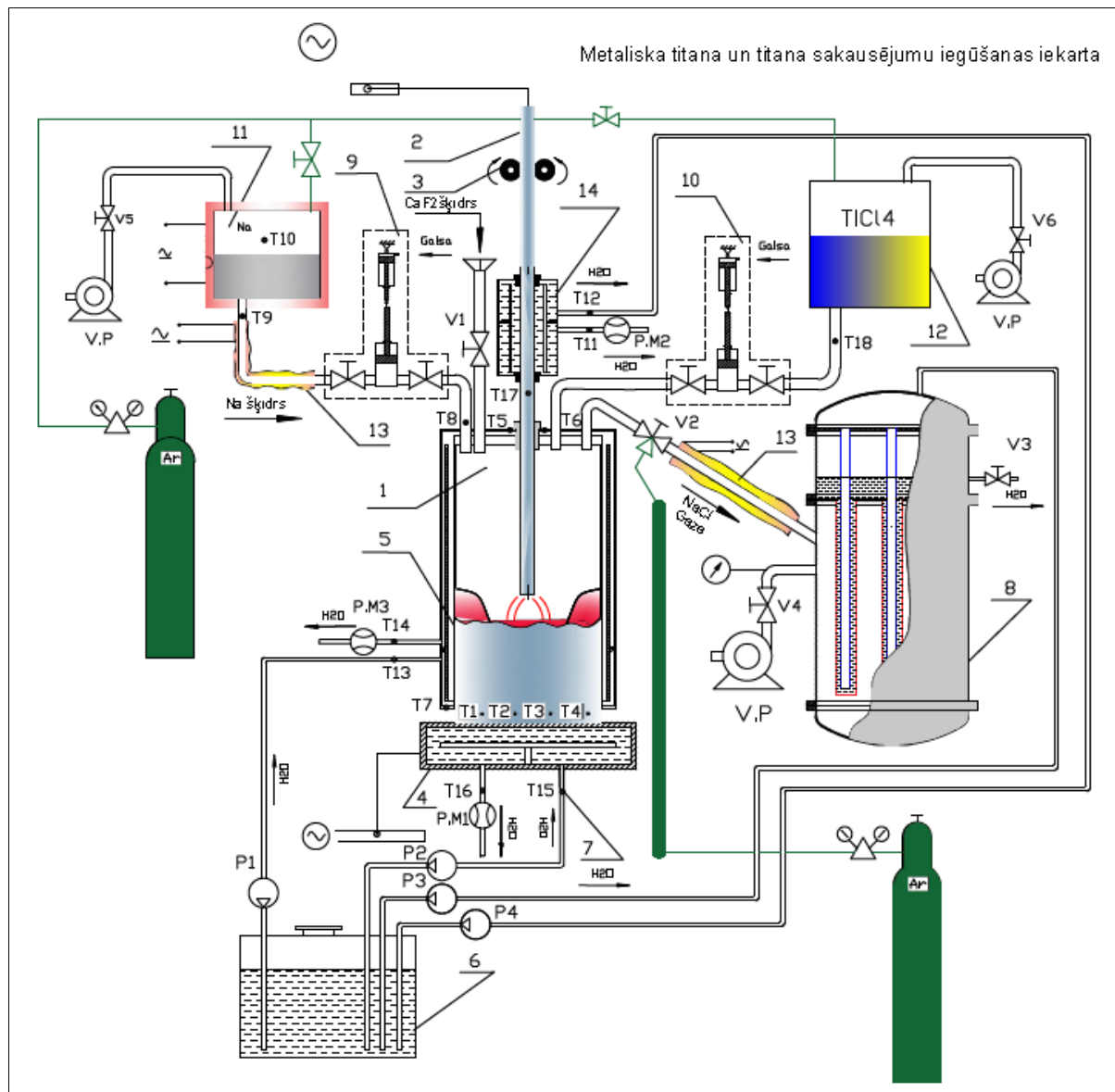
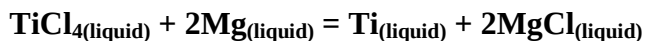


Fig. 2. Schematic presentation of the experiment: 1 – reactor, 2 – electrode, 3 – mechanism for controlling the electrode, 4 – metal cooling, 5 – alloying additions, 6 – bath (tank) with water, 7 – thermocouple T1-T18, 8 – condenser, 9 – sodium supply, 10 - TiCl₄ supply, 11 – bath with liquid sodium, 12 – bath with liquid TiCl₄, 13 – electric heater pipe, 14 - electrode cooling; P1-P4 – pumps; P.M1-P.M3 – flow meter.

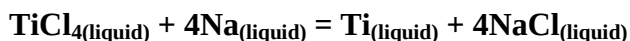
When titanium tetrachloride and liquid magnesium or sodium (as metal-reducers) are supplied into the reactor by a dispenser, the reduction of titanium takes place in an environment containing a mixture of the flux vapors and argon, above the surface consisting of the liquid flux heated to the temperature $t = 1750 - 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$. All the reduced titanium as particles of sponge titanium when magnesium is used as a metal-reducer, or as powder when sodium is used as a metal reducer, is precipitated onto the surface of the liquid flux bath heated to the temperature $t = 1750 - 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$, and a solid-to-liquid phase transition of the reduced titanium occurs. This transition takes place as on the surface of the liquid flux as when the titanium passes through the liquid flux.

Sponge titanium has the density $3.3 - 3.5\text{ g/cm}^3$. The liquid flux used in the experiment must have a density lower than that of sponge titanium to provide the titanium pass through the liquid flux bath. During the planned investigations, fluxes will be selected not only by their density with regard to that of sponge titanium but also by the value of surface tension of the liquid flux as well as by other flux parameters which could affect the purity of the reduced titanium casted during electrosag remelting.

In the experiments, the parameters of the processes occurring in the reactor and determining the energy release during the reduction of titanium from titanium tetrachloride by magnesium or by sodium will be analyzed.



$$\Delta H_{\text{reaction}} = -393.9\text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{\text{reaction}} = -726.85\text{ kJ/mol}$$

The processes occurring in the reactor and in the condenser when the products of the titanium reduction by magnesium (magnesium chloride) or by sodium (sodium chloride) are removed from the reactor into the condenser will be also examined, in particular, the variation of the heat balance in the reactor at the removal of magnesium (or sodium) chlorides from it.

3. Conclusion

A basic scheme for investigation of the new method of the production titanium based on a combination of Kroll (Hunter) and electrosag melting techniques, is described.

Acknowledgments.

The work was supported by ERAF Project No. **1.1.1.1/16/A/085**.
LU Project reg. No. **ESS2017/205R**

References.

- [1] Tarasov A.V. Titanium Metallurgy. Moscow, Academkniga, 2003, 328 p., ill.
- [2] Thomas M., Bacos M. P. Processing and characterization of TiAl-based alloys: towards an industrial,
Aerospace Lab. 2011. 3.pp. 1-11.
- [3] Mills K.C., Keene B.J. Properties of molten CaF_2 -based slags, International metals Reviews, 1981, 1,
pp.21-69., Physicochemical