

含钛矿物加碳氯化反应的热力学分析

李文兵¹, 袁章福¹, 刘建勋², 徐聪¹, 魏青松³

(1. 中国科学院过程工程研究所多相反应开放实验室, 北京 100080;
2. 萍乡钢铁有限责任公司, 江西 萍乡 337019; 3. 天津化工厂, 天津 300480)

摘要:运用 HSC 软件对含钛矿物加碳氯化的多元、多相、多反应的复杂体系进行了还原平衡组份的计算与分析。热力学计算表明,一定组成的含钛矿物在 200°C 的较低温条件下可完全转化为四氯化钛。在理论配比条件下,含钛矿物均可完全反应。在 800~1600°C 的温度范围内,反应的产物均为气相。平衡组份的计算结果能够反映含钛矿物氯化的工业生产实际,为进一步优化含钛矿物加碳氯化还原反应的工艺提供了依据。

关键词:含钛矿物;加碳氯化;热力学;平衡组份

中图分类号: TQ01.79 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2004)02-0121-03

1 前言

钛白粉生产工艺有硫酸法和氯化法两种,其中氯化法是一种先进的钛白生产工艺,最大生产规模已达年产十几万吨,氯化法钛白生产约占世界钛白总生产能力的 65%^[1,2]。含钛矿物加碳氯化反应生产 TiCl₄ 不仅是氯化法生产钛白的重要中间产物,也是生产海绵钛的重要原料。目前,世界上氯化法生产钛白工厂中的大型沸腾氯化炉的原料是天然金红石(TiO₂≥95%)、人造金红石或高钛渣(约 90% TiO₂),并要求原料中的 CaO 和 MgO 的总量小于 1%。我国几乎没有天然金红石,尽管攀枝花的钛资源占世界的 1/3,但钙、镁含量高^[3]。对含钛矿物加碳氯化反应生产 TiCl₄ 的基础理论研究工作的报道并不很多,特别是国内对含钛矿物加碳氯化反应生产 TiCl₄ 的研究还很少^[4-7]。本文采用 HSC 计算化学软件对含钛矿物加碳氯化反应还原热力学平衡组份进行了计算机模拟,从理论上考察了反应平衡时各组份的关系,对指导生产实际具有一定的意义。

2 模拟原理

HSC(焓、熵和热容)是专门用于计算多元、多相、多个反应等复杂体系在不同条件下体系的最小 Gibbs 自由能,以及与此最小 Gibbs 自由能相对应的体系中能生成的物质种类和它们的数量的计算化学软件^[8,9],其热力学数据主要参考了 Barner 等的手册^[10]。HSC 软件不同于传统热化学仅仅计算反应过程的自由能与温度的关系,它是在体系温度、压力、元素种类和数量等条件给定以后,计算出体系的最低自由能、体系内存在的物质种类以及它们的数量,即体系的热化学平衡组份。

总的来说,HSC 计算化学软件的理论基础可概述如下:对任何一个体系,该体系在一定条件下的自由能是该体系中总的各物质自由能之和,其具体过程如下^[11]:

假设体系有 N_D 个独立组元和 N_U 个非独立组元,包括 N_i 种元素,分布在 P 个相中,进行了 R 次反应。在第 j 相中,独立组元 D 和非独立组元 U 的摩尔数分别为 $M_{D,j}$ 和 $M_{U,j}$,化学位分别为 $\mu_{D,j}$

收稿日期:2003-05-28,修回日期:2003-07-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:20306030)

作者简介:李文兵(1976-),男,湖北省天门市人,博士研究生,化学工艺专业。

和 $\mu_{U,j}$. 则体系总的 Gibbs 自由能为

$$G = \sum_{D=1}^{N_D} \sum_{j=1}^P M_{D,j} \mu_{D,j} + \sum_{U=1}^{N_U} \sum_{j=1}^P M_{U,j} \mu_{U,j}. \quad (1)$$

在恒温、恒压下, 体系平衡的条件应是总的 Gibbs 自由能达到最小值, 即 $G \rightarrow G_{\min}$. 在体系自由能最小的条件下, 系统内各物种及其数量便是在给定条件下的热化学平衡组份. 恒压下, 不同的温度对应不同的组份, 即体系的热化学平衡组份. 当然, 将摩尔分数近似为活度, 即认为体系是理想的, 所得的理论计算结果也是近似的. 但所得体系的热化学平衡组份可供实际应用参考.

3 模拟结果及分析

为了利用二氧化钛含量较低的含钛矿物, 特别是攀枝花丰富的钛精矿(其化学组成如表 1 所示), 对攀枝花含二氧化钛 47%左右的钛精矿加碳氯化反应, 采用 HSC 计算化学软件考察不同组份反应的 Gibbs 自由能变化, 所得结果如图 1 所示. 从图可看出, 攀枝花钛精矿各种成分加碳氯化反应的 ΔG° 都小于零, 说明反应均可自发进行, 组成一定的含钛矿物在 200°C 的较低温条件下可完全转化为四氯化钛. 在 800~1600°C 的温度范围内, 反应的主要产物均为气相. 但各种成分加碳氯化反应的 ΔG° 各不相同. 从热力学分析, 加碳氯化反应的 ΔG° 越小, 越容易发生氯化反应, 反之 ΔG° 越大, 反应越难. 钛精矿中各组份在 800°C 以下优先氯化的顺序为: $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$. 生产实践表明^[12], 主要杂质在 800°C 的相对氯化率 Fe_2O_3 为 100%, $\text{CaO} > 80\%$, $\text{MgO} > 60\%$, 而 TiO_2 则处于中间状态. 在 800°C 以上, TiO_2 完全反应时, 上述杂质也能完全反应. 这样, 在目前常规的沸腾氯化炉中, 生成的低熔点 MgCl_2 (熔点 714°C, 沸点 1418°C) 和 CaCl_2 (熔点 782°C, 沸点 1800°C) 将形成粘结. 因此, 高温直接氯化攀枝花钛精矿不仅需要消耗大量氯气, 而且会形成粘结, 在当前工艺上不可行. 在目前条件下, 必须先除去攀枝花钛精矿中的钙镁杂质, 再考虑用于加碳氯化更为合理.

表 1 攀枝花钛精矿化学组成

Table 1 Chemical composition of Panzhihua ilmenite concentrate

Composition	TiO ₂	ΣFe	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	P	V ₂ O ₅
Content (%、ω)	47.09	30.86	34.64	5.52	5.89	1.57	0.65	1.70	3.53	0.102	0.013	0.095

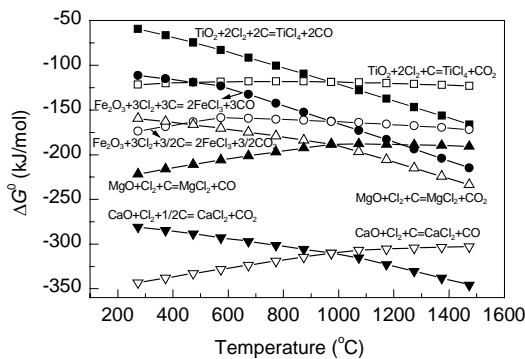


图 1 攀枝花钛精矿加碳氯化时 ΔG° 与温度关系
Fig.1 The relation between ΔG° and temperature in carbochlorination of Panzhihua ilmenite concentrate

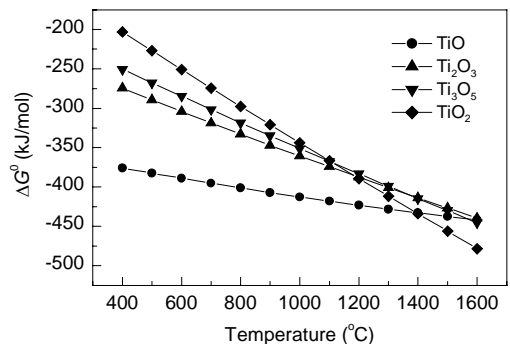


图 2 各种钛氧化物加碳氯化时 ΔG° 与温度关系
Fig.2 The relation between ΔG° and temperature in carbochlorination of titanium oxides

同时还采用 HSC 计算化学软件考察了钛矿物的各种氧化物加碳氯化的难易程度, 即钛矿

物的各种氧化物加碳氯化反应的 ΔG° 变化, 所得结果如图 2 所示. 从图可以看出, 在 1100°C 之前, 低价钛的氧化物的 ΔG° 均小于二氧化钛的 ΔG° , 因此在低于 1100°C 温度范围内, 低价钛的氧化物更容易被氯化. 这个结论得到了实验的验证^[13].

4 结 论

(1) 通过对含钛矿物加碳氯化反应热力学平衡组份的模拟, 预测了平衡产物组成. 在合适的配碳量和理论配比的氯气下, 含钛矿物中的二氧化钛都可以完全转化为四氯化钛.

(2) 根据模拟结果建议的适宜条件, 天然金红石加碳氯化反应的合理温度范围应该维持在 900~1000°C 之间.

(3) 攀枝花钛精矿应采取先分离铁、富集钛、除钙镁, 再用于氯化的路线更为合理.

参考文献 :

- [1] 邓国珠, 刘水根, 郭伟, 等. 钛和钛白生产大型化面临的问题 [J]. 钛工业进展, 2001, (6): 1-6.
- [2] 曲颖. 我国钛白工业存在的问题与发展对策 [J]. 化工技术经济, 1998, 16(2): 13-16.
- [3] Yuan Z F, Zhou J C, Liao D H, et al. Carburization and Desulphurisation of the Semi-steel during Plasma Heating [J]. Steel Research., 2002, 73(5): 175-179.
- [4] 刘华, 胡文启. 钛白粉材料的生产和应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1992. 1-3.
- [5] Barin I, Schuler W. On the Kinetics of the Chlorination of Titanium Dioxide in the Presence of Solid Carbon [J]. Metallurgical Transaction B, 1980, 11B(6): 199-207.
- [6] 王训, 祖庸, 李晓娥. 纳米 TiO₂ 表面改性 [J]. 化工进展, 2000, (1): 67-70.
- [7] 李东英. 我国的钛工业 [J]. 有色冶炼, 2000, 29(3): 1-6.
- [8] Roine A. HSC-SOFTWARE, Ver. 3. 31, 1989. <http://www.hsc.sk/software/index.asp/2003>.
- [9] Kubaschewski O. Metallurgical Thermochemistry 5th [M]. London: Pergamon Press, 1979. 282-288.
- [10] Barner H E, Scheurman R V. Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1978. 176-194.
- [11] 傅念新, 张圣弼. 复合球团还原热力学平衡成分计算机模拟 [J]. 钢铁研究学报, 1998, 10(1): 1-5.
- [12] 莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 182-185.
- [13] Coley K S, Terry S B, Grieveson P. Simultaneous Reduction and Carburization of Ilmenite [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1995, 26B(6): 485-494.

Thermodynamics on the Carbochlorination of Titanium-bearing Ores

LI Wen-bing¹, YUAN Zhang-fu¹, LIU Jian-xun², XU Cong¹, WEI Qing-song³

(1. Key Laboratory of Multi-Phase Reaction, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100080, China;

2. Pingxiang Iron and Steel Co. Ltd, Pingxiang, Jiangxi 337019, China ; 3. Tianjin Chemical Plant, Tianjin 300480, China)

Abstract: The equilibrium compositions of the multi-component, multi-phase and multi-reaction system of carbochlorination of titanium-bearing ores are calculated with HSC, a computational chemistry software. The thermodynamic equilibrium calculation of the reaction system shows that a complete conversion of titanium-bearing ores is feasible at a temperature near 200°C. At temperatures ranging from 800 to 1600°C, the products of the reaction system are all in gaseous phase. Thermodynamic analysis accords with the industrial practice. The simulated results provide reasonable scientific basis for improving suitable technological conditions of the carbochlorination reduction.

Key words: titanium-bearing ores; carbochlorination; thermodynamics; equilibrium composition