

Г. А. РЕУТОВА<sup>1</sup>, Г. К. \*ДАУМОВА<sup>1</sup>, Ж. Т. БАГАШАРОВА<sup>2</sup>, Н. В. СЕРАЯ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный технический университет  
им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>2</sup>РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья  
Республики Казахстан»

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ХЛОРИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ ГАЗООБРАЗНЫМ ХЛОРОМ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

*Представлены результаты термодинамического анализа различных реакционных технологий получения тетрахлорида титана из титанового шлака с обоснованием рабочего регламента прогнозируемого процесса.*

*Получена модель реакции хлорирования диоксида титана в присутствии углерода с одновременным образованием монооксида и диоксида углерода. Рассчитаны значения энергии Гиббса реакций модели с определением роли углерода как термодинамического агента, смещающего равновесие реакции в сторону образования тетрахлорида титана в восстановительной среде.*

**Ключевые слова:** вариационные принципы термодинамики, модель реакции хлорирования, титановый шлак, хлорагенты, восстановительная атмосфера, компьютерная программа HSC.

*Болжанатын үрдістің жұмыс регламентінің негіздемесімен титан қожынан титан тетрахлоридін алудың әртүрлі реакциялық технологияларының термодинамикалық талдауының нәтижелері ұсынылған.*

*Көміртегі монооксиді және диоксидінің бір мезгілде түзілуімен көміртегі бар жерде титан диоксидін хлорлау реакциясының моделі алынды. Қалпына келтіру ортасында титан тетрахлоридінің түзілуіне қарай реакция тепе-теңдігін ығыстыратын, термодинамикалық агент ретінде көміртегінің ролін анықтаумен модель реакцияларының Гиббс энергиясының мәндері есептелген.*

**Түйін сөздер:** термодинамиканың вариациялық принциптері, хлорлау реакциясының моделі, титан қожы, хлорагенттер, қалпына келтіру атмосферасы, HSC компьютерлік бағдарламасы.

*The paper presents results of thermodynamic analysis of different reaction technologies for titanium tetrachloride production from titanium slag with rationale of predictable process working regulations.*

*The model of titanium dioxide chlorination reaction in the presence of carbon and with simultaneous titanium monoxide and dioxide formation has been developed. The values of model responses Gibbs energy have been calculated and the role of carbon as thermodynamic agent has been determined. Carbon accents equilibrium to formation of titanium tetrachloride in the reducing medium.*

**Key words:** variational principles of thermodynamics, model of chlorination reaction, titanium slag, chlorine agents, reducing atmosphere, software HSC.

Термодинамический анализ как научный эксперимент при поиске перспективных металлургических технологий обусловлен теоретическим обоснованием термодинамической возможности получения заданных продуктов требуемой степени чистоты, не прибегая к методу итераций – методу проб и ошибок при проведении опытов, как правило, экономически невыгодных материально и энергетически в высокотемпературных системах.

По мнению С. Тлеугабулова, «новые теоретические положения открывают путь к созданию принципиально новых технологических процессов» [1], что подтверждают термодинамические исследования физико-химических превращений переработки полиметаллического сырья [2-4]. В настоящее время используется универсальный алгоритм электронных программ для определения термодинамических параметров и состава химически реагирующих многокомпонентных гетерогенных систем при высоких температурах, получены и проанализированы результаты исследования нескольких десятков металлургических систем с помощью компьютерных программ HSC Chemistry 5 (Chemistry Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database) и программы нового поколения METSIM.

Активное развитие термодинамического анализа способствует оперативному и качественному решению актуальных проблем и развитию теоретического обоснования используемых и прогнозируемых рабочих параметров исследуемых металлургических систем:

- интенсификации существующих и созданию новых гидрометаллургических и высокотемпературных процессов извлечения, разделения и получения разнообразных целевых продуктов в металлургии и технологии неорганических материалов;
- использованию низкотемпературной плазмы в качестве источника высоких температур;
- прогнозированию результатов высокотемпературных взаимодействий и получению материалов заданного состава;
- значительному сокращению сроков и снижению стоимости исследований и разработок новых технологических процессов - современный эксплуатационный инжиниринг.

Термодинамические потенциалы являются критериями термодинамической направленности процесса (принцип минимума энергии Гиббса). Энтропийный фактор может служить термодинамическим показателем направленности процесса только при увеличении энтропии в изолированной системе (принцип максимума энтропии), либо в общем случае при условии, что численное значение энтропийного фактора процесса превалирует над абсолютным значением энтальпийного фактора в эндотермических процессах, протекающих с ростом энтропии.

Предлагаемый научный материал использует термодинамический инструмент – термодинамическое моделирование для оценки различных реакционных технологий получения тетрахлорида титана из титанового шлака с определением рабочего регламента (давления и температуры) прогнозируемого процесса.

Термодинамические расчёты промышленных процессов окисления и термического восстановления металлов разработаны в трудах [4,5]. Прогресс в развитии равновесной термодинамики связан с предложением вариационных принципов термодинамики и потенциалом Коржинского. Первый и второй вариационные принципы в формулировке В.С. Дорна: из всех допустимых значений чисел молей  $n_q$  те из них, которые минимизируют общую свободную энергию Гиббса системы, соответствуют равновесному числу молей; из допустимых энергий  $u_i$  те, которые максимизируют общий вклад отдельных атомов в систему, соответствуют равновесным энергиям. На их использовании основаны ранее описанный и некоторые другие алгоритмы, что

позволяет отказаться от определения констант равновесия независимых реакций в системе при расчете ее равновесного состава и свойств при полном термодинамическом анализе. Универсальным критерием термодинамической активности металлов в системе (Me-O-Me, O<sub>m</sub>, O<sub>n</sub>) является кислородный потенциал, равный стандартной свободной энергии Гиббса образования оксида из расчета на моль кислорода при условии конденсированных металлической и оксидной фаз.

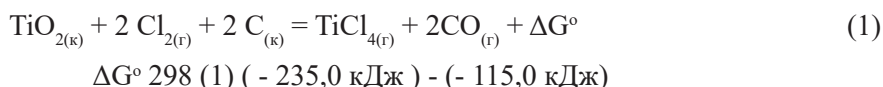
В частности, научная значимость термодинамического анализа, позволяющего предложить различные технологии получения тетрахлорида титана при переработке титанового шлака обусловлена теоретическим определением рабочего регламента (давления и температуры), выбора восстановителя и хлорсодержащего компонента, степень полноты перевода титана в тетрахлорид, состав парогазовой смеси хлоратора.

Титановые шлаки – основной вид сырья для металлургии титана. При производстве тетрахлорида титана, как правило, используют шлак с высоким содержанием диоксида титана. Массовая доля диоксида титана составляет 84 – 87 %. Состав исходного титансодержащего материала (титановые шлаки как продукт восстановительной плавки титанатов) с целью получения тетрахлорида титана научно предполагает протекание следующих основных реакций, термодинамический анализ которых определяет термодинамическую возможность и предел их протекания, оценку наиболее термодинамически вероятных из них при 1073 К (таблица 1).

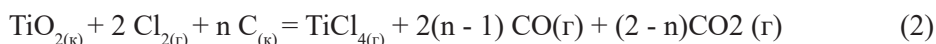
**Таблица 1** – Основные прогнозируемые реакции в технологии получения тетрахлорида титана

Уравнения реакций	Стандартная энергия Гиббса $\Delta G_{1073}^{\circ}$ , кДж
$TiO_{2(k)} + 2Cl_{2(r)} = TiCl_{4(r)} + O_{2(r)} + \Delta G^{\circ}$	167,4
$TiO_{2(k)} + C_{(к)} = TiO_{(r)} + CO_{(r)} + \Delta G^{\circ}$	105,3
$2 FeO_{(к)} + 2 C_{(к)} = 2 Fe_{(к)} + 2 CO_{(r)} + \Delta G^{\circ}$	- 26,6
$TiO_{2(k)} + FeO_{(к)} = FeO \cdot TiO_{2(k)} + \Delta G^{\circ} (4)$	19,7
$2 (TiO_2 \cdot FeO)_{(к)} + 2 C_{(к)} = 2 Fe_{(к)} + 2TiO_{2(r)} + 2 CO_{(r)} + \Delta G^{\circ}$	12,8
$(TiO_2 \cdot FeO)_{(к)} + 2 C_{(к)} = Fe_{(к)} + TiO_{(r)} + 2 CO_{(r)} + \Delta G^{\circ}$	111,7
$TiO_{2(k)} + 2 Cl_{2(r)} + 2 C_{(к)} = TiCl_{4(r)} + 2CO_{(r)} + \Delta G^{\circ}$	- 259,4
$TiO_{2(k)} + 2 Cl_{2(r)} + C_{(к)} = TiCl_{4(r)} + CO_{2(r)} + \Delta G^{\circ}$	- 275,9
$TiO_{2(гв)} + 2 COCl_{2(r)} = TiCl_{4(r)} + 2CO_{2(r)} + \Delta G^{\circ}$	- 310,0
$TiO_{2(гв)} + CCl_{4(r)} = TiCl_{4(r)} + CO_{2(r)} + \Delta G^{\circ}$	- 261,8

Анализ термодинамических данных таблицы 1. Хлорирование диоксида титана без восстановителя (1).  $K_p = 10^{-6}$  при  $P(Cl_2) = 1$  атм,  $P(O_2) = 10^{-6}$  атм, что указывает на практическую невозможность получения тетрахлорида титана прямым хлорированием, подтверждающее термодинамическую невозможность реакции (1) при положительном значении стандартной энергии Гиббса. Равновесие наступает при крайне малом давлении кислорода в газовой фазе. Сместить равновесие целесообразно связыванием кислорода путем введения восстановителя (C, CO, CCl<sub>4</sub>, COCl<sub>2</sub>).



Модель реакции хлорирования диоксида титана в присутствии углерода с одновременным образованием монооксида и диоксида углерода:



граничные условия:  $1 < n < 2$  либо  $n(1 - 2)$ .

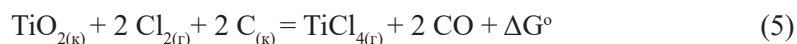
$$\Delta G^\circ 298 (1) (- 235,0 \text{ кДж}) - (- 115,0 \text{ кДж})$$



при  $n = 1,5$ ,  $\Delta G^\circ 298 = - 175,0 \text{ кДж}$

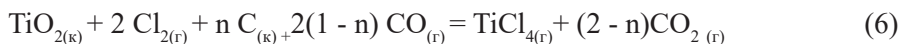


при  $n = 1$ ,  $\Delta G^\circ 298 = - 235,0 \text{ кДж}$



при  $n = 2$ ,  $\Delta G^\circ 298 = - 115,0 \text{ кДж}$

Модель реакции хлорирования диоксида титана в присутствии углерода в атмосфере монооксида углерода (6):



подтверждает, что при наличии одновременно двух восстановителей (углерода и монооксида углерода) на хлорирование моля диоксида титана достаточно не более моля углерода, остальное количество будет избытком. Это следует учитывать при приготовлении шихты хлорирования.

При температуре 773 К образуется токсичный газ фосген, который выполняет одновременно функцию восстановителя и хлорагента.

При температуре 1073 К происходит полное термическое разложение фосгена:



что подтверждается термодинамическими расчетами и анализом газовой фазы хлоратора.

При 1073 К диоксид углерода выполняет роль окислителя для углерода по реакции Будаара:



что определяет избыточный расход углерода и увеличение содержания монооксида углерода в газовой атмосфере; при этом следует подчеркнуть эндотермичность процесса, но энтропийный фактор реакции превалирует над энтальпийным фактором, что обеспечивает термодинамическую и практическую возможность ее протекания.

Анализ термодинамических данных позволяет научно предложить технологию хлорирования титановых шлаков газообразным хлором в восстановительной атмосфере, позволяющей связать кислород диоксида титана, освобождая титан для химической связи с газообразным хлором.

В соответствии с представленной моделью (2) необходимо отметить, что расход углерода при одновременном образовании монооксида и диоксида углерода (подтверждает практика) должен быть в пределах: более одного моля и менее двух молей на моль диоксида титана. Несоблюдение указанного условия приведет либо к недостатку углерода, либо избыточный углерод, не участвуя в реакции, приведет к дополнительному его расходу с нежелательным перегревом реакционной системы.

Реакция хлорирования диоксида титана протекает с удовлетворительной для промышленного использования скоростью при температуре 1073° К. С повышением температуры в газах увеличивается содержание монооксида углерода.

Парогазовая смесь, выходящая из хлоратора при 1073 К представляет сложную многокомпонентную систему, состоящую из:

- газообразных ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{ZrCl}_4$  и др.);
- жидких хлоридов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ );
- твердых продуктов ( $\text{C}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , частички шлака и кокса);
- газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ).

Такую парогазовую смесь можно разделить на низкокипящие хлориды:  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ ; высококипящие твердые хлориды  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ , что указывает на обязательную операцию дальнейшего их разделения.

Использование хлора практически полное: равновесная газовая смесь содержит 0,001 – 0,01 % свободного хлора. Содержание фосгена как продукта побочной реакции взаимодействия монооксида углерода с хлором практически ничтожно ( $5 \cdot 10^{-7}$  %); содержание ядовитого фосгена ( $\text{COCl}_2$ ) значительно возрастает при понижении температуры газов, содержащих неиспользованный хлор и монооксид углерода.

Малолетучие жидкие хлориды, постепенно накапливаясь, уменьшают скорость хлорирования, затрудняя доступ хлора к оксидам титана, что следует учесть в практике хлорирования.

Производство титана органически связано с производством магния, потому экономически целесообразно использовать хлор, образующийся в магниевых электролизерах. Технический хлор разбавлен воздухом и содержит около 70 % хлора, следует предполагать, что при его использовании увеличится расход восстановителя с дополнительными экзотермическими реакциями, потребуются дополнительное охлаждение хлоратора.

Представленный научный материал подтверждает возможность прогнозировать и внедрять новые технологии, используя работоспособные теории, среди которых ведущее положение занимает классическая термодинамика.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Тлеугабдулов С.М. Теория металлургических процессов.– М.: Изд. Дом МИСиС, 2007. – 347с.
- 2 Михайлов А.М., Ремизов Ю.С. Термодинамический анализ химических превращений в металлургических процессах. – Сборник научных трудов ВНИИЦВЕТМЕТа, 2008, – С. 74 – 77.
- 3 Zhao Qiuyue, Zhang Tingan, Lv Guozhi, Zhu Xiaofeng, liuyan Application of Process Simulation Software METSIM in Metallurgy // TELKOMNIKA, Vol.10, No.8, December 2012, pp. 2202 – 2208.

---

4 Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

5 Пирматов А.Э., Шоинбаев. Термодинамика разложения флотационного ренийсодержащего молибденитового концентрата с карбонатом натрия методом спекания//Иновационные разработки в области добычи и производства цветных и благородных металлов: Материалы IV Международной конференции, Том II, – ВНИИЦВЕТМЕТ –Усть-Каменогорск, 2007, С. 141 – 143.