

钒钛材料与应用

加氧对碳化渣低温氯化选择性影响的热力学分析

岳东¹, 温良英^{1*}, 陈荣¹, 王建鑫^{1,2}, 杨仰军²

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 利用 Factsage 热力学软件及数据库, 计算分析了引入氧气对碳化钛渣中 TiC 和钙镁氧化物氯化的影响, 以及加氧选择性强化碳化渣中 TiC 氯化反应的同时减少或抑制钙镁氧化物氯化反应的调控方案。结果表明, 加氧低温氯化可促进渣中 TiC 的氯化反应进程, 提高 TiC 的氯化率; 当低温氯化反应温度为 500 °C 时, 在 Cl_2/TiC 摩尔比为 1.80 ~ 3.50 范围内, MgO 不发生氯化反应, 氧气的引入可以使 CaO 氯化反应受到抑制, 降低 CaO 氯化率; 氯氧气体摩尔比为 4.00:1.00, 氯化反应使碳化渣中 TiC 质量分数减小至 4.02% 时, 可将氯化气体切换为氯气与氮气的混合气体, 进一步氯化渣中残留的 TiC 直至 2.50% 以下; 此加氧分步氯化与不加氧直接氯化相比, 氯气总消耗量可减少 25.69%, CaO 总氯化率可减少 37.74%。

关键词: 碳化钛渣; 加氧氯化; 低温氯化; 选择性; 热力学分析

中图分类号: TF823.X758

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)05-0053-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.05.009

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Thermodynamic analysis of the effect of oxygenation on the low-temperature chlorination selectivity of carbonized slag

Yue Dong¹, Wen Liangying^{1*}, Chen Rong¹, Wang Jianxin^{1,2}, Yang Yangjun²

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Pangang Group Panzhihua Iron and Steel Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Based on the Factsage thermodynamic software and database, the effects of introducing oxygen on the TiC and calcium magnesium oxide chlorination in titanium carbide slag are analyzed, and the regulatory scheme of adding oxygen to selectively enhance the chlorination reaction of TiC in the slag while reducing or inhibiting the chlorination reaction of calcium and magnesium oxides are studied. The results show that the oxygenated low-temperature chlorination can promote the chlorination process and increase the chlorination rate of TiC in the slag. When the low-temperature chlorination reaction temperature is 500 °C and the molar ratio of Cl_2/TiC is 1.80 ~ 3.50, MgO does not chlorinate, and the introduction of oxygen can inhibit the CaO chlorination reaction and reduce the CaO chlorination rate. When the molar ratio of chlorine-oxygen gas is 4.00:1.00, and the mass fraction of TiC with chlorination reaction in carbonization slag is reduced to 4.02%, the chlorinated gas can be switched to a mixture of chlor-

收稿日期: 2023-08-11

基金项目: 国家自然科学基金(51974046)。

作者简介: 岳东, 1998 年出生, 男, 重庆忠县人, 博士, 主要从事冶金过程表界面反应模拟研究, E-mail: cquyue133@163.com;

* 通讯作者: 温良英, 1966 年出生, 女, 博士, 教授, 研究领域为资源综合利用、多相表界面反应与传递等相关研究, E-mail: cquwen@cqu.edu.cn。

ine gas and nitrogen gas to further chlorinate the residual TiC in the slag to less than 2.50%. Compared with direct chlorination without adding oxygen, the total chlorine consumption can be reduced by 25.69% and the total chlorination rate of CaO can be reduced by 37.74%.

Key words: carbonized titanium slag, oxychlorination, low temperature chlorination, selectivity, thermodynamic analysis

0 引言

TiCl₄ 作为生产钛白粉和海绵钛的重要原料, 各种制备工艺已得到广泛关注和研究^[1-3]。高温碳化高钛高炉渣(即碳化钛渣, 简称“碳化渣”)-低温(500 ℃ 左右)选择性氯化工艺相较于熔盐氯化法和沸腾氯化工艺具有氯化温度低、处理能力强, 对原料中钙镁氧化物含量无严格限制等优点, 已成为目前最具工业应用前景的工艺技术^[4-5]。然而, 由于仍然存在部分钙镁杂质氧化物的氯化, 生成不易挥发的高沸点物质 CaCl₂、MgCl₂, 这两种氯化物在氯化炉内还可形成共熔温度为 617 ℃ 的固溶体 mCaCl₂·nMgCl₂。虽然氯化温度只有 500 ℃ 左右, 但 TiC 氯化反应过程中放出大量的热量会导致炉内局部温度升高达到或超过固溶体 mCaCl₂·nMgCl₂ 的熔化温度, 从而形成液相, 引起颗粒物料粘结甚至影响碳化渣流态化稳定性。如何提高碳化渣中钛的氯化率同时抑制或减少钙镁杂质氧化物的氯化成为亟待探索解决的重要问题。

彭毅^[6]从热力学角度分析认为, 抑制 CaO、MgO 等杂质氧化物氯化的关键在于阻止氧化物的加碳氯化。如果在反应体系中引入适量的氧气, 使生成的碳燃烧生成 CO₂, 改变 TiC 氯化的吉布斯自由能和平衡常数, 可以有效地抑制钙镁等杂质氧化物加碳氯化反应, 从而达到选择性氯化提钛的目的。刘晓华^[7]进行了氧气携带氯气氯化碳化高炉渣初步试验研究, 结果表明有氧氯化反应相较于无氧氯化反应的氯化残渣粘结程度减弱, 表明氧气的引入对于缓解物料粘结有一定作用等。但目前尚未见关于引入氧气对碳化渣低温氯化提钛与抑制钙镁杂质氧化物氯化反应影响作用的研究报道。与此相关的其它研究发现, Taki^[8]等人利用氯气和氧气的混合气体在 1 223 K 温度下进行了从磷矿中选择性提取铀的研究, 结果表明, 引入氧气可以降低铝、磷和硅氯化率, 同时铀的氯化率达到 90% 以上; M Hiroyuki^[9-10]等人研究了从电弧炉粉尘中回收重金属的工艺, 粉尘中主要含铁、铅和锌的氧化物, 在高氯高氧分压下, 铁的

稳定相为氧化物, 而锌和铅的稳定相为氯化物, 表明通过引入含有氯气和氧气的混合气体可以对重金属进行选择氯化过程进行回收; Jungshin K^[11]等人进行了低品位钛矿在高氧化势下的选择性氯化制备高品位 TiO₂ 同时去除矿石中的铁的基础研究, Fe-O-Cl 和 Ti-O-Cl 体系的化学势图表明, 当 Cl₂ 和 O₂ 分压位于一个合适的区域时铁氧化物将被氯化形成 FeCl_x(l,g)[x=2,3], 而钛氧化物将不被氯化而仍以 TiO₂(s) 形式保留下来。试验结果表明在一定条件下铁以氯化铁(FeCl_x[x=2,3])形式被选择性去除, 并得到了 98% 的 TiO₂。说明加氧有协同或抑制体系中不同物质氯化反应进程的作用, 以实现选择性氯化提取分离方法的可行性。

笔者采用 Factsage 热力学计算软件 FactPS 和 Ftoxid 数据库对加氧氯化碳化钛渣的反应进行分析, 探索不同氧氯比对碳化钛渣中各物质氯化反应的影响及选择性控制条件, 并结合实际碳化渣组分含量, 计算分析合适的氧气引入量、氧氯气体占比及其与碳化渣中 TiC、CaO、MgO 组分含量变化的调控关联关系。

1 热力学计算方法及参数设置

热力学性质和相平衡用 Gibbs 自由能最小算法计算, 在等温、等压的多元体系中, 平衡条件为体系的吉布斯自由能 G 最小, 即:

$$G_{\min} = G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_j (\mu_i^0 + RT \ln \partial_i) \quad (1)$$

式中, G 为 Gibbs 自由能, J; i 为体系中组元; j 为组元 i 中元素; n_i 为组元 i 物质的量, mol; n_j 为元素 j 物质的量, mol; μ_i 为组元 i 的化学势, J/mol; μ_i^0 为组元 i 的标准化学势, J/mol; ∂_i 为组元 i 在温度 T 下的原子数, mol; R 为理想气体常数, J/(K·mol); T 为体系温度, K。

笔者应用热力学计算软件 Factsage8.1, 选择配套的 FactPS 和 Ftoxid 数据库, 利用 Reaction、Equilib 和 Phase Diagram 模块, 以攀钢高炉渣碳化后的碳化渣为研究对象, 其主要化学成分及含量如表 1

所示。以低温氯化温度 500 ℃ 为例,计算分析引入氧气量多少对碳化渣中主要成分如 TiC、CaO 和 MgO 氯化反应的影响与调控条件。体系压力均设为 1.00 atm(0.1 MPa)。

表 1 碳化渣的主要成分及含量

Table 1 Main components and content of carbonized slag

成分	质量分数/%	摩尔数/mol*	摩尔比*
TiC	13.80	0.23	1.00
CaO	26.57	0.47	2.04
MgO	8.09	0.20	0.87
SiO ₂	25.25	0.42	1.83
Al ₂ O ₃	14.23	0.14	0.61
MnO	0.55	0.01	0.04
Fe	1.00	0.02	0.09
V ₂ O ₅	0.24	0.01	0.04
TiO ₂	3.60	0.05	0.22
FeO	2.00	0.03	0.13
C	4.00	0.33	1.43
其它	0.67		

*: 以 100 g 碳化渣计的摩尔数和以 TiC=1.00 mol 为基折算的摩尔比。

2 结果与讨论

2.1 加氧氯化反应趋势的热力学分析

为了预测碳化渣低温氯化反应中引入一定含量的氧气后对体系中各组元氯化反应的影响,利用 Reaction 和 Phase Diagram 模块,分别计算了碳化渣低温氯化反应过程中,体系中可能存在的反应在不同温度下(100 ~ 1 000 ℃)的吉布斯自由能,以及提钛主反应 TiC-Cl₂-O₂ 体系在 500 ℃ 条件下的平衡物相与氯气和氧气分压的关系。

图 1 为各反应式中 Cl₂ 和 C 分别以 1.00 mol 和 0.50 mol 为基准的吉布斯自由能。由图 1 可见,当氯化温度在 500 ℃(图中虚线所示)左右,未引入氧气时, TiC、CaO 和 MgO 均可发生氯化反应(图 1 中①、②、③所示),且 CaO 加碳氯化反应(图 1 中②^c所示)的吉布斯自由能比 TiC 直接氯化反应(图 1 中①)的吉布斯自由能更小,表明其氯化趋势在低温氯化提钛炉内较为明显;当引入氧气后, TiC 可发生加氧氯化反应(图 1 中①₁^o和①₂^o所示), TiC 中的 C 直接与 O 结合形成 CO 或 CO₂ 气体,其反应吉布斯自由能明显下降,表明氧气的引入有促

进选择性氯化 TiC 反应的趋势,即碳化渣中的 TiC 在氧气存在条件下的氯化趋势更明显。

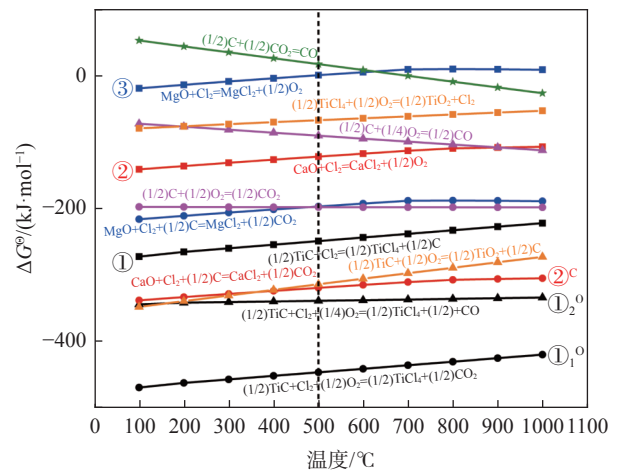


图 1 碳化渣低温氯化各反应吉布斯自由能随温度的变化
Fig. 1 Change of Gibbs free energy of each reaction of carbonized slag chlorination at low temperature with temperature

以氯化温度为 500 ℃ 为例的提钛主反应 TiC-Cl₂-O₂ 体系,如图 2 阴影区域所示,在高氯低氧分压条件下,反应产物可全部为稳定的气体 gas,主要物质(TiCl₄、Cl₂、CO 和 CO₂),这表明在碳化渣氯化过程中引入氧气可阻止单质碳的析出,适当调控有减缓甚至避免钙镁等杂质氧化物因有碳协同的氯化反应发生。

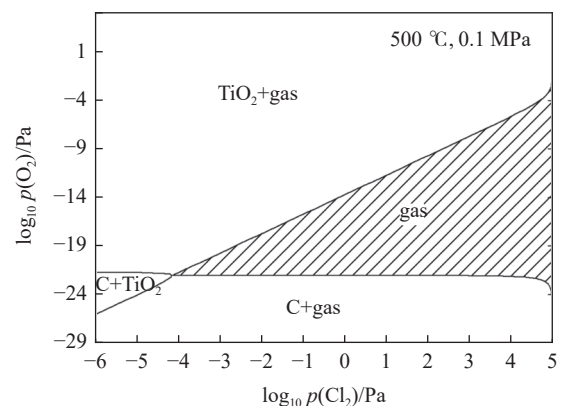


图 2 TiC-Cl₂-O₂ 体系平衡物相随氯氧气体分压变化规律
Fig. 2 The variation of equilibrium phase of TiC-Cl₂-O₂ system with partial pressure of oxychloride

2.2 加氧氯化对 TiC、CaO 和 MgO 氯化反应影响的热力学分析

由表 1 可得,碳化渣中 TiC 与 CaO、MgO 的摩尔比分别为 1.00 : 2.04 和 1.00 : 0.87。因此,设定 TiC-CaO-MgO-Cl₂-O₂ 体系中 TiC、CaO、MgO 的摩尔数分别为 1.00、2.04、0.87 mol。采用 Equilib 模

块计算了 Cl_2 、 O_2 含量变化对不同反应体系中钙镁氧化物氯化反应的影响。

图3为 $\text{TiC}-2.04\text{CaO}-0.87\text{MgO}-n\text{Cl}_2$ 体系下平衡物相含量随 Cl_2 含量变化规律(Cl_2 含量变化以 Cl_2/TiC 摩尔比计)。由图3可见,随着 Cl_2 含量逐渐增加,体系中 TiC 和 CaO 均被逐渐氯化,其中含钛物相转变路径为 $\text{TiC} \rightarrow \text{TiCl}_3 \rightarrow \text{TiCl}_4$; 在 Cl_2 含量约为 3.50 mol 时 TiC 含量减少至零, CaO 含量减少至 0.04 mol; 而体系中的 MgO 在 TiC 和 CaO 未反应完全之前并未被氯化,其含量始终维持在初始值 0.87 mol, 表明 TiC 和 CaO 优先于 MgO 的氯化。为此,在后续计算中设定 Cl_2/TiC 摩尔比值最大为 3.50。

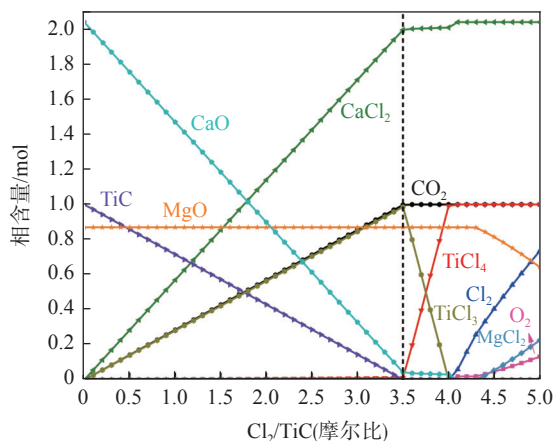


图3 $\text{TiC}-2.04\text{CaO}-0.87\text{MgO}-n\text{Cl}_2$ 反应体系平衡物相含量随 Cl_2/TiC 摩尔比变化规律

Fig. 3 The variation of equilibrium phase content of $\text{TiC}-2.04\text{CaO}-0.87\text{MgO}-n\text{Cl}_2$ reaction system with Cl_2/TiC molar ratios

图4为 $\text{TiC}-2.04\text{CaO}-0.87\text{MgO}-2.00\text{Cl}_2-m\text{O}_2$ 体系平衡物相含量随 O_2 含量变化规律(O_2 含量变化以 O_2/TiC 摩尔比计)。

由图4可见,在 $\text{TiC}-2.04\text{CaO}-0.87\text{MgO}-2.00\text{Cl}_2-m\text{O}_2$ 体系中,无论是否引入氧气, MgO 均未发生氯化反应,其含量一直维持 0.87 mol 不变,因此,在后续文中不再阐述 MgO 随氯气含量和氧气含量的变化;未引入氧气时, TiC 和 CaO 均部分被氯化,而在体系中引入氧气后 TiC 氯化反应不仅可以得到促进,而且在达到最优 O_2/TiC 摩尔比之前随着引入氧气含量逐渐增多,产生的 CaCl_2 含量逐渐减少,表明 CaO 的氯化反应在引入氧气后受到抑制。

表2为不同 Cl_2/TiC 摩尔比(以 Cl_2 含量计为 1.80 ~ 3.50)体系引入氧气前后 TiC 和 CaO 氯化率变化规律,其中,引入氧气后 TiC 和 CaO 的氯化率在最优 O_2/TiC 摩尔比(定义为 TiC 完全氯化且

CaO 有最小氯化率)下得到, TiC 、 CaO 氯化率计算方法如下:

$$C_1 = \frac{\Delta M_1}{M_1} \times 100\% \quad (2)$$

$$C_2 = \frac{\Delta M_2}{M_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中, M_1 和 M_2 分别代表 TiC 和 CaO 的初始摩尔量; ΔM_1 和 ΔM_2 分别代表 TiC 和 CaO 被氯化消耗的摩尔量; C_1 和 C_2 分别代表 TiC 和 CaO 的氯化率。

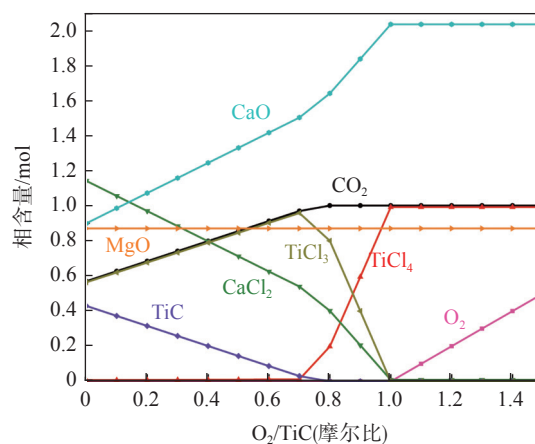


图4 $\text{TiC}-2.04\text{CaO}-0.87\text{MgO}-2.00\text{Cl}_2-m\text{O}_2$ 体系平衡物相含量随 O_2/TiC 摩尔比变化规律

Fig. 4 The variation of equilibrium phase content in $\text{TiC}-2.04\text{CaO}-0.87\text{MgO}-2.00\text{Cl}_2-m\text{O}_2$ system with O_2/TiC molar ratios

由表2可见,在不同 Cl_2 含量下,未引入氧气时,随着 Cl_2 含量增加即 Cl_2/TiC 摩尔比逐渐增大, TiC 氯化率逐渐升高,但同时体系中 CaO 的氯化率也升高;而引入合适量的氧气后, CaO 氯化率减小了 24.02% ~ 55.39%。随着 Cl_2/TiC 摩尔比从 1.80 逐渐增加到 3.50,完全氯化 TiC 所需的最优 O_2 含量也从 1.10 减小到 0.30, 主要是在氧气存在下 TiC 中的 C 不以 C 单质形式析出,而是转变成 CO 或 CO_2 逸出氯化炉内,随着体系中 Cl_2 含量增加导致 CaO 被氯化产生氧气增多,达到补充作用,造成 O_2/TiC 摩尔比减小。因此,对于 $\text{TiC}-2.04\text{CaO}-0.87\text{MgO}-n\text{Cl}_2-m\text{O}_2$ 体系($n=1.80 \sim 3.50$),当引入的氧气量达到最优时, Cl_2/O_2 摩尔比为 1.64 ~ 11.67, 体系中 TiC 氯化率可达到 100.00%, 而 CaO 氯化率为 0 ~ 74.02%。

2.3 加氧氯化分段式反应的气氛与物料转移的热力学分析

为提高钛的氯化提取率和降低氧化钙等杂质的氯化,有必要将碳化渣的低温氯化进行分段调节控

制。为确定反应气体(氯气和氧气)组成及物料转移临界点,以低温氯化温度 500 ℃ 为例,首先利用 Phase Diagram 模块计算了 TiC-Cl₂-O₂ 体系的三元平衡相图,如图 5 所示,该相图共有四个不同的相区(TiC+TiO₂+gas、TiC+gas、gas 和 TiO₂+gas),其中 gas 相区的存在表明在合适的 Cl₂ 和 O₂ 比例下,反

应产物可全部为气体(主要气体物质为 TiCl₄、Cl₂、CO 和 CO₂)。通过分析相图并结合考虑存在 CaO 时 TiC-CaO-Cl₂-O₂ 体系含钛物相随 Cl₂ 和 O₂ 含量增加时的反应转变,综合考虑确定了提高 TiC 氯化率的同时减少或抑制氧化钙等杂质氧化物氯化的调控方案。

表 2 TiC-2.04CaO-0.87MgO-nCl₂-mO₂ 反应体系中各物相氯化率随 O₂ 含量变化规律

Table 2 The variation of chlorination rates of various phases with O₂ contents in the TiC-2.04CaO-0.87MgO-nCl₂-mO₂ reaction system

Cl ₂ 含量n	TiC氯化率/%			CaO氯化率/%			最优O ₂ /TiC 摩尔比	Cl ₂ /O ₂ 摩尔比
	未引入氧气	引入氧气	氯化率变化情况	未引入氧气	引入氧气	氯化率变化情况		
1.80	51.35	100.00	+48.65	50.33	0.00	-50.33	1.10	1.64
1.90	54.20	100.00	+45.80	53.12	0.00	-53.12	1.10	1.73
2.00	57.06	100.00	+42.94	55.88	0.49	-55.39	1.00	2.00
2.10	59.91	100.00	+40.09	58.82	5.39	-53.43	1.00	2.10
2.20	62.76	100.00	+37.24	61.27	10.29	-50.98	0.90	2.44
2.30	65.62	100.00	+34.38	64.22	15.20	-49.02	0.90	2.56
2.40	68.47	100.00	+31.53	67.16	20.10	-47.06	0.80	3.00
2.50	71.32	100.00	+28.68	70.10	25.00	-45.10	0.80	3.13
2.70	77.03	100.00	+22.97	75.49	34.80	-40.69	0.70	3.86
2.90	82.74	100.00	+17.26	80.88	44.61	-36.27	0.60	4.83
3.10	88.44	100.00	+11.56	86.76	54.41	-32.35	0.50	6.20
3.30	94.15	100.00	+5.85	92.16	64.22	-27.94	0.40	8.25
3.50	100.00	100.00	+0.00	98.04	74.02	-24.02	0.30	11.67

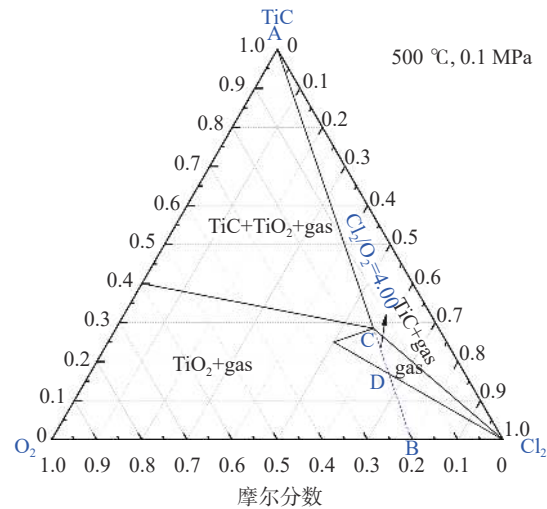


图 5 TiC-Cl₂-O₂ 体系三元平衡相图

Fig. 5 Ternary equilibrium phase diagram of TiC-Cl₂-O₂ system

由图 5 可知,TiC+TiO₂+gas 相区与 TiC+gas 相区间存在分界线 AB,即体系中 Cl₂/O₂ 摩尔比值为 4.00,也即是当 Cl₂/O₂ 摩尔比值小于 4.00 时,在 TiC 氯化反应处于 AB 线的左侧相区,会有 TiO₂ 物

相析出,反之,反应进程则在 AB 线的右侧相区内进行,在图中 D 点以上区域没有 TiO₂ 的产生。假设 TiC 总量为 1.00 mol,在 TiC-Cl₂-O₂ 相平衡体系中设定 Cl₂/O₂ 摩尔比值为 4.00(图 5 中 AB 线),此条件下 TiC 在被氯化减少过程中体系物相变化路径为:TiC→TiC+gas→gas→TiO₂+gas。AB 线与 gas 单相区的上边界和下边界分别相交于图 5 中 C 点和 D 点,C 点处 TiC 含量为 0.285 mol,D 点处 TiC 含量为 0.169 mol,表明当 TiC 量维持在此区间时,被氯化的 TiC 可全部转变成 TiCl₄,若进一步氯化减少 TiC 量则会有 TiO₂ 析出,不利于 Ti 的进一步提取。

实际反应体系中存在可能被同时氯化的 CaO,针对表 1 中所示的碳化渣成分,计算 Cl₂/O₂ 摩尔比为 4.00 时的 TiC-2.04 CaO-nCl₂-0.25nO₂ 体系平衡物相含量随 Cl₂ 和 O₂ 含量变化的规律,如图 6 所示。由图 6 可见,当 TiC 含量减少到 0.285 mol 时,CaO 含量为 1.44 mol,TiC 和 CaO 的氯化率分别为 71.50% 和 29.41%;而当 TiC 含量减少到 0.169 mol 时,CaO

含量为 1.35 mol, TiC 和 CaO 的氯化率分别为 83.10% 和 33.82%。

综上, 为获得尽可能高的 TiC 氯化收得率提取 TiCl_4 , 同时考虑尽可能拟制或降低体系中 CaO 的条件下, 反应气体中 Cl_2/O_2 摩尔比值最小为 4.00, 碳化渣中 TiC 摩尔质量百分数减小到初始值的 28.50% 时即可将低温氯化炉内物料转入下一阶段的氯化炉内。

以表 1 碳化渣中 TiC 质量百分数 13.80% 为例计算, 氯化反应前后组分含量变化情况如表 3 所示, 可知在第一阶段氯化反应过程中将 TiC 质量分数从 13.80% 降低至 4.02% 时即可转移炉料进行第二阶段氯化反应, 此时每 100 g 碳化渣中的 TiC 氯化反应消耗的 Cl_2 量为 0.39 mol (1.68×0.23 mol)。

表 3 碳化渣加氧氯化不同阶段组分含量变化(初始渣质量以 100 g 计)

Table 3 Changes in component of carbonized slag during different stages of oxychlorination. (The initial slag mass is calculated as 100 g)

氯化反应阶段	Cl_2/O_2 摩尔比	混合气体中 Cl_2 含量/mol	TiC 初始量/g	TiC 初始量/mol	TiC 残余量/g	TiC 残余量/mol	CaO 初始量/g	CaO 初始量/mol	CaO 残余量/g	CaO 残余量/mol	其他组分含量/g	TiC 质量分数/%	TiC 总氯化率/%	CaO 总氯化率/%
第一阶段	4.00		13.80	0.23	3.93	0.07	26.57	0.47	18.76	0.33	59.63	4.02	71.50	29.39
		0.00			3.93	0.07			18.76	0.33		4.02	71.50	29.39
		0.02			3.59	0.06			18.11	0.32		3.67	73.99	31.84
第二阶段		0.06	3.93	0.07	2.99	0.05	18.76	0.33	16.81	0.30	59.63	3.05	78.33	36.73
		0.10			2.40	0.04			15.35	0.27		2.41	82.61	42.23
		0.14			1.80	0.03			14.21	0.25		1.80	86.96	46.52

在第二阶段氯化反应过程中, 由于原料是经过第一阶段氯化后的渣, 其中 TiC 质量分数较低, 氯化反应发生后产生的新生碳含量也较少, 使得 CaO 和 MgO 的加碳氯化程度有限。以第一阶段氯化后渣为原料, 第二阶段氯化 TiC 的反应可采用氯气作为反应气体并混合着 N_2 以混合气体形式进入低温氯化炉内。经过第一阶段氯化反应过后, 进行第二阶段氯化反应时 TiC 和 CaO 的初始含量如表 3 所示, 根据其初始含量, 利用 Equilib 模块计算得到 $0.07\text{TiC}-0.33\text{CaO}-n\text{Cl}_2$ 体系平衡产物含量随 Cl_2 含量变化规律, 如图 7 所示。由图 7 提取得到不同 Cl_2 含量下 TiC 的质量分数以及 TiC 和 CaO 的氯化率, 见表 3。随着 N_2 和 Cl_2 混合气体中 Cl_2 比例逐渐增加, 渣中 TiC 被进一步氯化使其质量百分数逐渐降低, 而由于 CaO 也会发生部分氯化反应导致渣中 CaO 的氯化率也进一步增加。当通入的 Cl_2 总含量与残渣中 TiC 总含量的摩尔比值大于 1.43 ($0.10/0.07$) 时, 第二阶段氯化反应过后渣中 TiC 质量百分数可降低至 2.41% 以下。

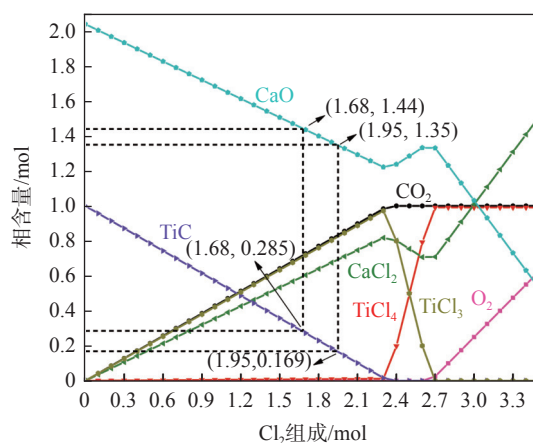


图 6 $\text{TiC}-2.04\text{CaO}-n\text{Cl}_2-0.25n\text{O}_2$ 体系平衡物相含量随 Cl_2 含量变化规律

Fig. 6 The variation of equilibrium phase contents with Cl_2 content in $\text{TiC}-2.04\text{CaO}-n\text{Cl}_2-0.25n\text{O}_2$ system

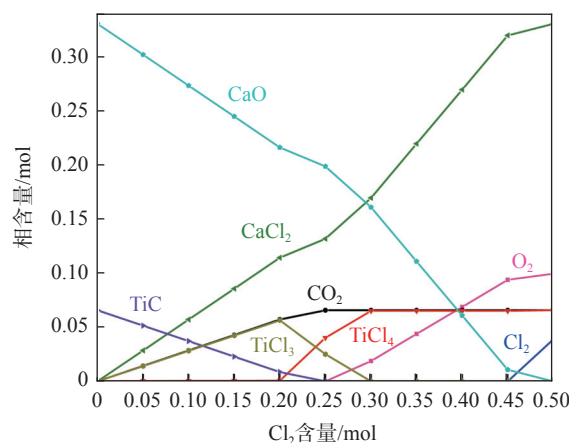


图 7 $0.07\text{TiC}-0.33\text{CaO}-n\text{Cl}_2$ 反应体系平衡物相含量随 Cl_2 含量变化规律

Fig. 7 The variation of equilibrium phase content of $0.07\text{TiC}-0.33\text{CaO}-n\text{Cl}_2$ reaction system with Cl_2 contents

为了更加清晰地显示在碳化渣低温氯化反应中是否引入氧气对总 Cl_2 消耗量及 CaO 氯化的影响, 同样以两段氯化反应的方式并以前文所得到的第一阶段中 TiC 的氯化限度为标准, 根据图 3 计算了碳

化渣第一阶段氯化反应未引入氧气(即直接氯化)时一、二阶段氯化反应前后渣中组分及含量变化,结果如表 4 所示。由图 3 中 TiC 含量随 Cl_2 含量变化规律计算出碳化渣直接氯化第一阶段中当 TiC 含量减小至初始含量的 28.50% 时, Cl_2/TiC 摩尔比值为 2.50。因此,对于表 1 中所示的碳化渣实际组分含量推算得到第一阶段氯化反应消耗的 Cl_2 含量为 0.58 mol($2.50 \times 0.23 \text{ mol}$)。在碳化渣直接氯化的第

二阶段反应中, TiC 和 CaO 的初始含量如表 4 所示,根据其初始含量,利用 Equilib 模块计算得到 0.07TiC-0.14CaO- $n\text{Cl}_2$ 体系平衡产物含量随 Cl_2 含量变化规律,如图 8 所示。由图 8 提取得到混合气体中不同 Cl_2 含量下 TiC 的质量分数以及 TiC 和 CaO 的氯化率,见表 4。当碳化渣中 TiC 的氯化率相同时,与表 3 中碳化渣加氧氯化反应 CaO 的氯化率相比,直接氯化反应时 CaO 的氯化率较高。

表 4 碳化渣直接氯化不同阶段组分含量变化(初始渣质量以 100 g 计)

Table 4 Changes in composition and content of slag before and after the first stage chlorination reaction without introducing oxygen. (The initial slag mass is calculated as 100 g)

氯化反应阶段	混合气体中 Cl_2 含量/mol	TiC 初始量/g	TiC 初始量/mol	TiC 残余量/g	TiC 残余量/mol	CaO 初始量/g	CaO 初始量/mol	CaO 残余量/g	CaO 残余量/mol	其他组分含量/g	TiC 质量分数/%	TiC 总氯化率/%	CaO 总氯化率/%
第一阶段		13.80	0.23	3.93	0.07	26.57	0.47	7.94	0.14	59.63	3.63	71.50	70.11
	0.00			3.93	0.07			7.94	0.14		3.63	71.50	70.11
	0.02			3.59	0.06			7.37	0.13		3.31	73.99	72.26
第二阶段	0.06	3.93	0.07	2.99	0.05	7.94	0.14	6.24	0.11	59.63	2.75	78.33	76.51
	0.10			2.40	0.04			4.54	0.08		2.18	82.61	82.91
	0.14			1.80	0.03			3.40	0.06		1.63	86.96	87.20

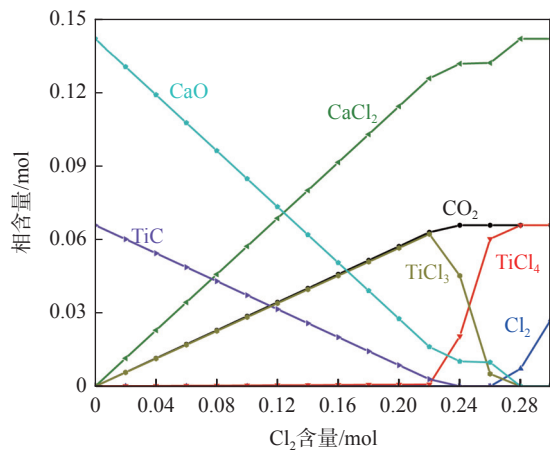


图 8 0.07TiC-0.14CaO- $n\text{Cl}_2$ 反应体系平衡物相含量随 Cl_2 含量变化规律

Fig. 8 The variation of equilibrium phase content of 0.07TiC-0.14CaO- $n\text{Cl}_2$ reaction system with Cl_2 contents

图 9 和图 10 分别是表 1 中 TiC 和 CaO 质量分数条件下碳化渣加氧氯化反应和直接氯化时不同反应阶段 TiC 质量分数以及 TiC 和 CaO 的氯化率随氯化气体中 Cl_2 含量变化的规律。由图 9 和图 10 对比可知,当第一阶段氯化反应中碳化渣的氯化率相同时(71.50%),加氧氯化所需的 Cl_2 量(0.39 mol)小于直接氯化所需的 Cl_2 量(0.58 mol),且渣中 CaO 的氯化率也减小 40.72%。当氯化反应完成且渣中 TiC 质量分数降低至 2.50% 时,对直接氯化反应而言,第二阶段氯化反应所需的 Cl_2 量为 0.074 mol,两个氯化阶段 Cl_2 的总消耗量为 0.654 mol;而对加

氧氯化反应而言,第二阶段氯化反应所需的 Cl_2 量为 0.096 mol,两个氯化阶段 Cl_2 的总消耗量为 0.486 mol。当渣中 TiC 质量分数均降低至 2.50% 时,加氧氯化比直接氯化 Cl_2 总消耗量减小 25.69% ($(0.654-0.486)/0.654$),而渣中 CaO 总氯化率减小 37.74%。

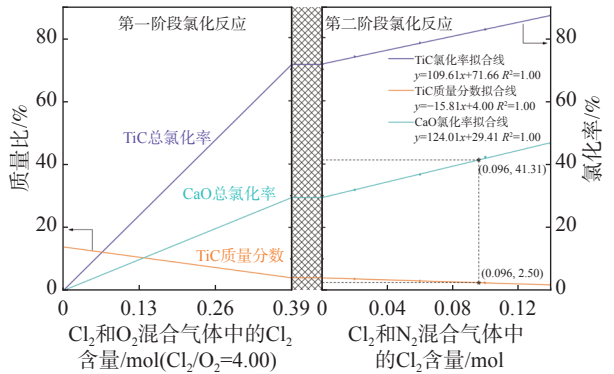


图 9 碳化渣加氧氯化不同反应阶段 TiC 质量分数、TiC 氯化率和 CaO 氯化率随 Cl_2 含量变化规律

Fig. 9 The variation of TiC mass fraction, TiC chlorination rate, and CaO chlorination rate with Cl_2 contents during different reaction stages of carbonized slag oxychlorination

综上可知,在碳化渣低温氯化反应过程中引入适当的氧气不仅可降低反应时氯气消耗量,还可降低渣中 CaO 的氯化率,与直接氯化相比,对抑制渣中 CaO 氯化从而达到减缓低温氯化炉内物料粘结问题具有显著优势。

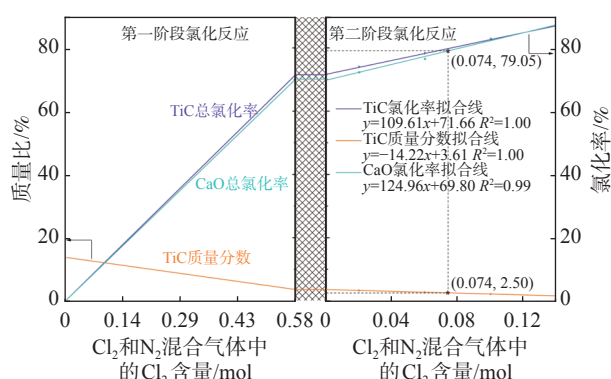


图10 碳化渣直接氯化不同反应阶段 TiC 质量分数、TiC 氯化率和 CaO 氯化率随 Cl₂ 含量变化规律

Fig. 10 The variation of TiC mass fraction, TiC chlorination rate, and CaO chlorination rate with Cl₂ contents during different reaction stages of direct chlorination of carbonized slag

3 结论

利用 Factsage8.1 热力学软件分析了引入氧气对碳化钛渣中 TiC、CaO 和 MgO 氯化反应的影响, 以及平衡物相及含量随氯氧比例的变化规律, 通过分析热力学计算结果可得:

1) 低温氯化炉内引入氧气可降低碳化渣中 TiC 氯化反应标准吉布斯自由能, 提高 TiC 氯化反应趋势使其氯化顺序位于 CaO 和 MgO 之前, 达到选择性氯化提钛目的。

参考文献

- [1] Ahmadi E, Rezan S A, Baharun N, *et al.* Chlorination kinetics of titanium nitride for production of titanium tetrachloride from nitrated ilmenite[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, 48(5): 2354–2366.
- [2] Yang F, Wen L Y, Yue D, *et al.* Study on reaction behaviors and mechanisms of rutile TiO₂ with different carbon addition in fluidized chlorination[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 1205–1217.
- [3] Zhu F X, Qiu K H, Sun Z H. Preparation of titanium from TiCl₄ in a molten fluoride-chloride salt[J]. *Electrochemistry*, 2017, 85(11): 715–720.
- [4] Shi J J, Qiu Y C, Yu B, *et al.* Titanium extraction from titania-bearing blast furnace slag: A review[J]. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 2022, 74(2): 654–667.
- [5] Qin J, Wang Y, You Z X, *et al.* Carbonization and nitridation of vanadium-bearing titanomagnetite during carbothermal reduction with coal[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3): 4272–4282.
- [6] Peng Yi. Thermodynamic analysis on the selective chlorination of carbonized Pangang BF slag at low temperature[J]. *Titanium Industry Progress*, 2005, 6: 45–49. (彭毅. 碳化攀钢高炉渣低温选择氯化的热力学分析[J]. *钛工业进展*, 2005, 6: 45–49.)
- [7] Liu Xiaohua. Study on high-temperature carbonization and low-temperature chlorination on modified titanium bearing blast furnace slag[D]. Shengyang: Northeastern University, 2009. (刘晓华. 改性含钛高炉渣高温碳化低温氯化的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.)
- [8] Taki T, Komoto S, Otomura K, *et al.* Chloride pyrometallurgy of uranium ore (II)[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1996, 33(4): 327–332.
- [9] Hiroyuki M, Fumitaka T. Chlorination kinetics of ZnO with Ar-Cl₂-O₂ gas and the effect of oxychloride formation[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2006, 37(3): 413–420.
- [10] Hiroyuki M, Tasuku H, Fumitaka T. Chlorination kinetics of ZnFe₂O₄ with Ar-Cl₂-O₂ gas[J]. *Materials Transactions*, 2006, 47(10): 2524–2532.
- [11] Jungshin K, Toru H O. Removal of iron from titanium ore by selective chlorination using TiCl₄ under high oxygen chemical potential[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 149: 111–118.

2) 在 TiC-2.04CaO-0.87MgO-*n*Cl₂ 体系中, 当 Cl₂/TiC 摩尔比低于 3.50 时, MgO 不发生氯化反应。在同一 Cl₂/TiC 摩尔比条件下, 随着 O₂ 含量逐渐升高(即 Cl₂/O₂ 摩尔比值逐渐减小), TiC 氯化率逐渐升高; 虽然此时 CaO 的氯化率也升高, 但相较于未引入氧气, CaO 的氯化率减少了 24.02%~55.39%。

3) 在碳化渣加氧分段氯化反应中, 第一段氯化反应过程中最佳氯氧气体摩尔比为 4.00 : 1.00, 碳化渣中 TiC 质量分数从 13.80% 氯化减少至 4.02% 时即可结束第一阶段氯化反应; 第二阶段氯化反应中无需引入氧气, 采用 N₂+Cl₂ 的混合气体, 其中总 Cl₂ 含量与总 TiC 含量摩尔比大于 1.43 时, 可使氯化尾渣中 TiC 的质量分数降低至 2.50% 以下。

4) 碳化渣加氧氯化反应与直接氯化反应相比, 达到相同目标条件(TiC 氯化率均为 71.50%)时第一阶段氯化反应中 CaO 氯化率减小 40.72%; 经过两段氯化反应渣中 TiC 质量分数降低至 2.50% 时, 加氧氯化比直接氯化 Cl₂ 总消耗量减少 25.69%, 渣中 CaO 总氯化率减小 37.74%。

致谢

论文作者特此感谢攀钢集团有限公司、钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟项目 (FTLM2021) “低温氯化流化床多相反应行为及调控研究”的支持。