

УДК 669.721.05-669.295.05

В.В. Малишев ⁽¹⁾, професор, д.т.н.

Г.Ф. Нікуліна ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

В.І. Іващенко ⁽²⁾, доцент, к.т.н.

Д.О. Листопад ⁽³⁾, технічний директор, к.т.н.

ПРО СПІВВІДНОШЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ І КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ПРОЦЕСІВ ХЛОРОНОЇ МЕТАЛУРГІЇ

⁽¹⁾ Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», м. Київ,

⁽²⁾ Запорізька державна інженерна академія,

⁽³⁾ ТОВ «ТД «ОТТОМ», м. Харків

Выполнена термодинамическая оценка вероятности протекания реакций хлорирования карбоната и оксида магния, а также оксида титана. На основании анализа результатов исследований показано, что механизм осуществления процессов хлорирования и их кинетические закономерности не всегда согласуются с выводами термодинамических расчетов.

Ключевые слова: хлорирование, механизм реакции, термодинамические расчеты, энергия Гиббса, кинетика, скорость хлорирования, диффузия

Виконано термодинамічну оцінку ймовірності протікання реакцій хлорування карбонату й оксиду магнію, а також оксиду титану. На підставі аналізу результатів досліджень показано, що механізм відтворення процесів хлорування та їх кінетичні закономірності не завжди узгоджуються з висновками термодинамічних розрахунків.

Ключові слова: хлорування, механізм реакції, термодинамічні розрахунки, енергія Гіббса, кінетика, швидкість хлорування, дифузія

Thermodynamic evaluation of the probability of behavior of carbonate and oxide magnesium and titanium oxides chlorination reaction is realized. At base of research results it has been shown that chlorination mechanism and kinetics regularities may not always correspond to the conclusions made based on the thermodynamic calculations.

Key words: chlorinating, mechanism of reaction, thermodynamics calculations, energy of Gibbs, kinetics, speed of chlorinating, diffusion

Вступ. Протягом останнього десятиліття у літературі посилюється інтерес до наукових досліджень і технологічних розробок на основі використання методу хлорування для розкладання оксидних руд і концентратів [1-8]. Структура деяких наукових публікацій є аналогічною: після виконання термодинамічного аналізу передбачуваних взаємодій автори переходять до дослідження кінетичних закономірностей процесів [1,3]. При цьому вони однозначно покладаються на висновки термодинамічних розрахунків, які, під час постановки тонших експериментів, не завжди підтверджуються, а реальний механізм фізико-хімічних перетворень, що відбуваються у системі, не узгоджується з виконаними розрахунками рівнянь реакцій.

Термодинамічні розрахунки відображають статичну можливість протікання хімічної реакції за даних умов, а також межі переходу системи на той або інший стан. При подальшому експериментальному здійсненні взаємодій хімічна реакція зазвичай розбивається на ряд послідовних стадій: транспорт реагентів до реакційної зони, протікання мікропроцесів усередині реакційних сумішей та на поверхні реагуючих речо-

вин, відведення продуктів із реакційної зони і так далі. Саме ці стадії (чи одна з них) починають визначати подальшу течію процесу, його швидкість і кінцевий результат.

Постановка завдання дослідження. Метою роботи є аналіз прояву зазначених закономірностей, виділення головних схем можливих відхилень від термодинамічних розрахунків і стехіометричної течії реакцій, урахування яких може допомогти під час постановки та проведення майбутніх досліджень. Аналіз виконано на прикладі вивчення конкретних процесів хлорування оксидних сполук, актуальних для промислової практики.

Методика термодинамічних досліджень. Основна частина досліджень передбачала термодинамічні розрахунки змінювання енергії Гіббса (ΔG) або вільної енергії реакцій хлорування.

$$\Delta G_{T_p}^0 = \Delta G_{T_{np}}^0 - \Delta G_{T_{вих}}^0, \quad (1)$$

де $\Delta G_{T_p}^0$, $\Delta G_{T_{np}}^0$, $\Delta G_{T_{вих}}^0$ – змінювання ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса), відповідно, даної реакції, її продуктів і початкових реагентів; $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298 \rightarrow T}^0 + T \cdot \Delta S_{298 \rightarrow T}^0$; ΔH_T^0 , ΔS_T^0 – відповідно змінювання ентальпії й ентропії реакції від стандартних умов до заданої температури.

Константи рівноваги K визначали з використанням рівняння:

$$\ln K = -\frac{\Delta G_T^0}{R \cdot T}, \quad (2)$$

де R – універсальна газова постійна, $R = 8,314$ кДж/моль.

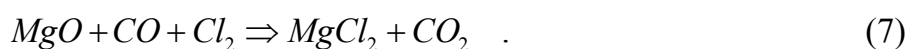
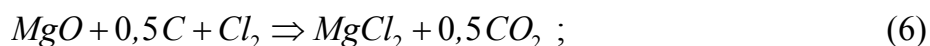
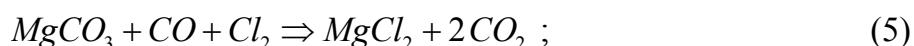
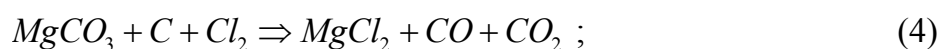
Граничну температуру, до якої проведено розрахунки змінювання енергії Гіббса, обмежено температурою 1000 °С, відповідно до практичного діапазону реалізації процесів хлорування.

Результати досліджень та їх обговорення.

1. Процес хлорування карбонату й оксиду магнію

Об'єктом термодинамічних досліджень обрано реакції хлорування карбонату магнію, природний мінерал якого магнезит ($MgCO_3$) використовують у промисловій практиці хлорування. З урахуванням того, що термодинамічно вірогідним є протікання процесу через стадію попередньої дисоціації карбонату, паралельно розглянуто можливість здійснення реакцій хлорування карбонату й оксиду магнію. Оскільки в науковій літературі з'явилися повідомлення щодо розробки процесу з використанням газоподібного відновника [4-8], також було розглянуто термодинамічні залежності для зазначеного процесу.

Таким чином, проаналізували можливість протікання реакцій :



Результати розрахунків наведено у графічній формі на рис. 1. Залежності змінювання енергії Гіббса від температури в розглянутому температурному діапазоні для реакцій (1)-(4) є прямими лініями, що знаходяться в області негативних значень від -119 до -318 кДж/моль.

Як впливає з одержаних залежностей, термодинамічно вірогідними є реакції хлорування, як карбонату, так і оксиду магнію. Хід змінювання вільної енергії ΔG_T^0 реакцій (1)-(4) показує, що за температури до 714 °С (температура плавлення хлориду магнію $MgCl_2$) термодинамічно прийнятнішим є хлорування карбонату й оксиду магнію газоподібним відновником. Із зростанням температури вище 714 °С вірогідніші реакції взаємодії карбонату й оксиду магнію з твердим відновником. На графічних залежностях спостерігається невеликий перелом, який відповідає точці плавлення хлориду магнію, що утворюється.

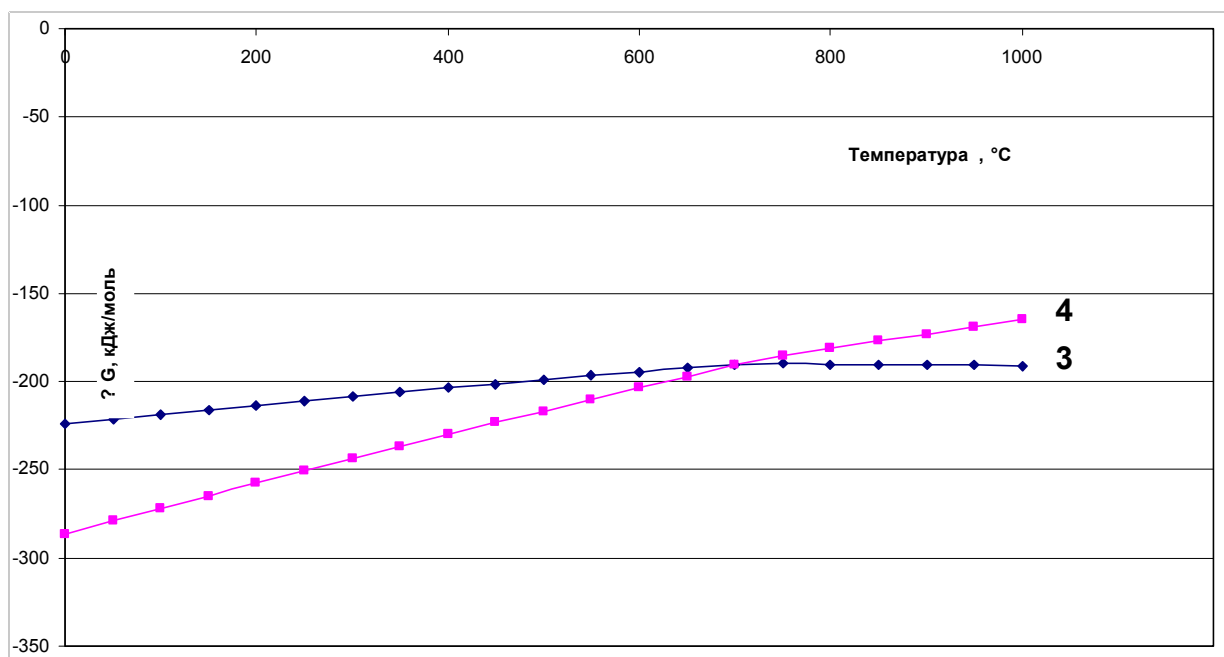
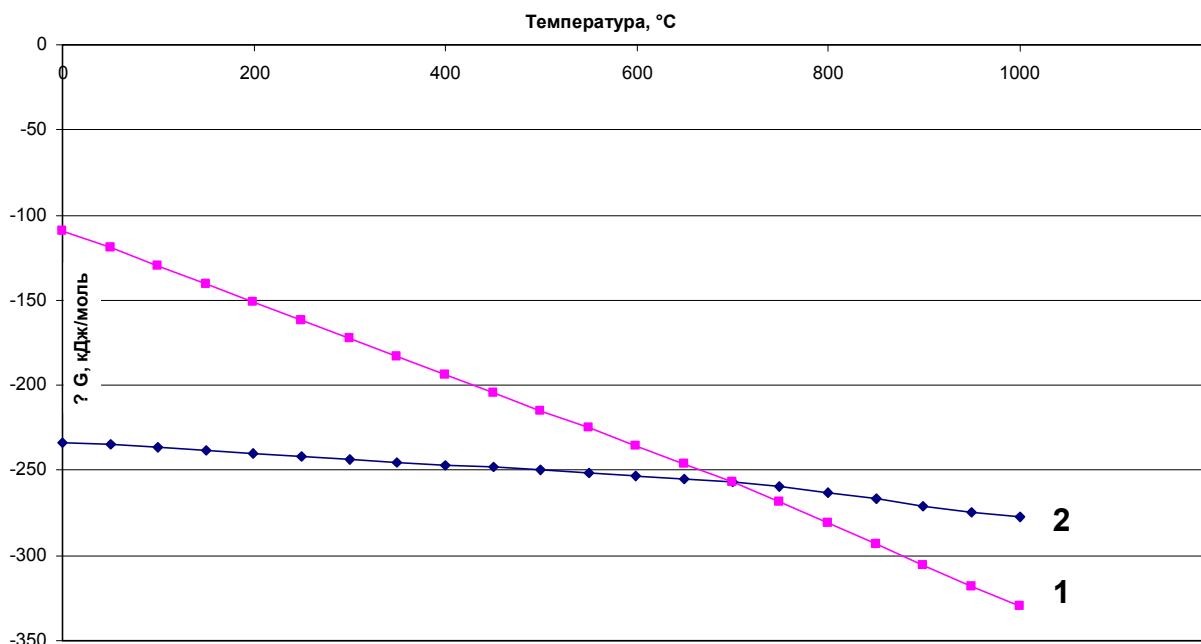
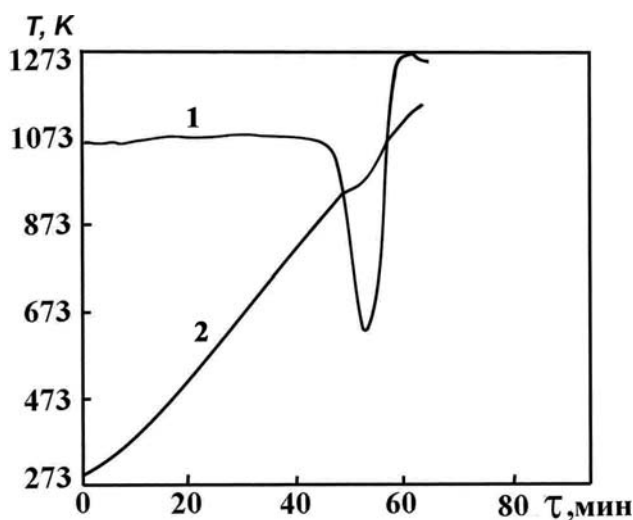


Рисунок 1 – Залежність змінювання вільної енергії (ΔG_T^0) реакцій хлорування карбонату (а) й оксиду (б) магнію від температури процесу

На підставі термодинамічних розрахунків можна зазначити, що утворення хлориду магнію як результат взаємодії за реакціями (1)-(4) є термодинамічно можливим в усьому розглянутому діапазоні температур, у тому числі і в низькотемпературній області.

Виконані експериментальні дослідження механізму реакції взаємодії магнезиту з газовою сумішшю хлору й оксиду вуглецю показали ряд суттєвих відхилень від термодинамічних прогнозів [4].

По-перше, низькотемпературна хімічна взаємодія між магнезитом і реакційними газами не відбувається. Криві нагрівання карбонату в струмі реакційних газів показують, що взаємодія у системі починається після завершення процесу дисоціації карбонату, який спостерігається в інтервалі температур 620...660 °С (рис. 2). Подальший хід реакції визначається швидкостями нагрівання системи та подавання реакційних газів.



1 - $MgCO_3$; 2 - Al_2O_3

Рисунок 2 – Диференційна крива нагрівання магнезиту в струмі ($Cl_2 + CO$):

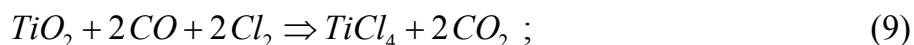
По-друге, питома швидкість процесу хлорування, яку сягають на пілотній установці з використанням суміші ($CO+Cl_2$) за температури 950...1000 °С, приблизно у три рази перевищує швидкість хлорування з твердофазовим відновником [5], не дивлячись на те, що термодинамічні залежності (рис. 1), вказують на переваги ведення процесу із твердим відновником у зазначеному інтервалі температури. Проте методично правильно організовані кінетичні дослідження дозволили авторам встановити дифузійний характер процесу, особливості його протікання й організувати його у максимально вигідному технологічному режимі, суттєво перевищивши швидкість традиційного процесу.

На підставі встановленої дифузійної природи визначено стадію процесу, яка його лімітує, – транспорт газових реагентів до поверхні оксиду. Теоретичними та кінетичними дослідженнями показано, що відповідно до природи реагентів для досягнення максимальних швидкості хлорування та ступеню використання хлору потрібним є надлишок двооксиду вуглецю в реакційній суміші, що забезпечує рівність дифузійних потоків реагентів, яке не виконується за стехіометричним співвідношенням газів.

Таким чином, дослідження механізму та кінетики процесу хлорування магнізиту дозволили суттєво поглибити та багато в чому уточнити точку зору на закономірності процесу, що запропоновано термодинамічними розрахунками.

2. Процес хлорування двооксиду титану

Розрахунок термодинамічних характеристик виконували для реакцій



Аналіз змінювання вільної енергії (ΔG_T^0) реакцій хлорування двооксиду титану (табл. 1) показує, що в усьому дослідженому температурному інтервалі прийнятнішою є реакція хлорування за участю твердого відновника, чим газоподібного. Проходження процесу за участю хлоридів заліза є термодинамічно маловірогідним.

Таблиця 1 – Розрахункові термодинамічні характеристики та логарифми константи рівноваги реакцій, що протікають під час хлорування двооксиду титану

Реакція	ΔG_T^0 , кДж/моль					log K				
	200	400	600	800	1000	200	400	600	800	1000
8	-397,75	-459,07	-519,07	-577,81	-635,40	43,92	35,63	31,06	28,13	26,07
9	-317,08	-270,85	-227,01	-185,14	-144,97	35,01	21,02	13,58	9,01	5,95
10	147,85	150,99	168,75	185,78	202,75	-16,32	-11,72	-10,10	-9,04	-8,32

Під час аналізу результатів експериментальних досліджень більшістю авторів відзначалося, що процес хлорування двооксиду титану (TiO_2) має дифузійну природу, швидкість його контролюється транспортом розчиненого хлору до поверхні оксиду, а відновник бере участь на другій стадії при видаленні з розплаву кисню, що виділяється. При цьому, за хлоруванням титанових шлаків у розплавах, як було встановлено О.Б. Безукладніковим [9,10], спостерігається значний каталізуючий вплив хлоридів змінної валентності, у тому числі сполук заліза. Було виміряно коефіцієнти дифузії іонів Fe^{3+} та показано, що, відповідно до моделі комплексної структури розплавлених солей, транспорт хлору до поверхні TiO_2 реально здійснюється, в основному, шляхом стоксівського трансляційного дрейфу комплексних угруповань $[FeCl_4]^-$, що вивільняють активний хлор на поверхні оксиду [10].

Надалі, ця ж закономірність підтверджена і під час хлорування танталит-колумбітового концентрату [1]. Встановлено, що у процесі хлорування за вмістом хлориду заліза 5 % іоном $[FeCl_4]^-$ до поверхні Nb_2O_5 і Ta_2O_5 транспортується хлору в дванадцять разів більше, ніж підводиться розчиненого та дифундуючого хлору. У експериментах із спільним хлоруванням лопаритового та колумбітового концентратів показано, що церій також виконує функцію активного переносника хлору.

Проте здійснити термодинамічні розрахунки, засновані на участі у процесі іонів $[FeCl_4]^-$ нині не представляється можливим через недостатню вивченість іону цього типу та відсутність вимірювань щодо його термодинамічних параметрів.

Висновки.

1. Для взаємодії простих бінарних реагентів має місце досить висока вірогідність збігу виводів термодинамічних розрахунків і кінетичних досліджень.

2. Під час вивчення взаємодій складніших сполук (солі та тому подібне) спостерігаються відхилення від розрахункової схеми протікання реакцій, можлива пер-

винна дисоціація сполук на складові або проміжні продукти, а також подальше розгортання процесу взаємодії за участю простіших сполук.

3. Закономірності механізму здійснення процесу транспорту реагентів у реакційну зону можуть вносити корективи до співвідношення та коефіцієнтів реагентів у рівняннях, тобто вимагати надлишку одного з реагентів для повнішої реалізації процесу.

4. У реакціях за участю реальних мінеральних і технологічних продуктів супутні домішки можуть суттєво каталітично впливати, створюючи додаткові взаємодії, що визначають механізм і швидкість основного макропроцесу.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Петухов, М. А.* Исследование процесса хлорирования танталито-колумбитового концентрата [Текст] / М. А. Петухов, Н. Н. Ракова, А. В. Чуб // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 3. – С. 36-45.
2. *Стрижко, Л. С.* Исследования по извлечению золота из золотосодержащей магнитной фракции хлорированием [Текст] / Л. С. Стрижко, Р. И. Нормуротов, Д. Б. Холикулов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2009. – № 4. – С. 35-38.
3. Хлорирование диоксида гафния газообразным хлором в присутствии углерода [Текст] / *Я. С. Батаев, Ю. П. Зайков, Ю. А. Лохмотко* [и др.] // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2010. – № 4. – С. 33-40.
4. *Прутцков, Д. В.* Закономерности механизма взаимодействия магнезита со смесью хлора и оксида углерода и массоперенос в рассматриваемой системе [Текст] / Д. В. Прутцков, С. М. Лупинос, Ю. М. Рябухин // Теория и практика металлургии. – 2010. – № 3-4 (76-77). – С. 110-116.
5. *Прутцков, Д. В.* Исследование процесса хлорирования магнезита смесью хлора и оксида углерода на пилотной установке [Текст] / Д. В. Прутцков, С. М. Лупинос, Н. П. Криворучко // Металургія: наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : ЗДІА, 2010. – Вип. 21. – С. 33-43.
6. *Prutskov, D. V.* Intensification of The Process for Magnesite Chlorination in Shaft Furnaces Using a Gaseous Reductant [Text] / D. V. Prutskov, S. M. Lupinos, A. N. Petrun'ko // Non-Ferrous Metals-2010. Proceedings of the Second International Congress. Krasnoyarsk : Science, 2010. – P. 164-170.
7. *Лупинос, С. М.* Исследование процессов хлорирования оксидного магнезита с использованием твердого восстановителя [Текст] / С. М. Лупинос // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2011. – № 2 (267). – С. 75-79.
8. *Лупинос, С. М.* Влияние состава расплава на кинетику процесса хлорирования карбоната магния смесью хлора и оксида углерода [Текст] / С. М. Лупинос, Д. В. Прутцков, Ю. А. Динник // Теория и практика металлургии. – 2011. – № 3-4 (82-83). – С. 78-82.
9. *Безукладников, А. Б.* Механизм и кинетика хлорирования двуокиси титана в расплавленных солях в присутствии хлоридов железа [Текст] / А. Б. Безукладников // Журнал прикладной химии. – 1967. – Т. 40, № 2. – С. 291-296.
10. *Безукладников, А. Б.* Коэффициенты диффузии иона трехвалентного железа в расплавах хлористых солей [Текст] / А. Б. Безукладников, В. А. Безворитный // Известия АН СССР. Металлы. – 1971. – № 1. – С. 64-69.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2013 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов