

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.944.03+546.763

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ХЛОРИРОВАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ
 ОКИСЛОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ХРОМОВЫХ РУД,
 ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

В. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 6 I 1976

Рассчитаны значения энергии Гиббса для реакции отдельных окислов (FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2), входящих в состав хромовых руд, с хлористым водородом с восстановителем и без него в интервале 298—1500°K для выяснения принципиальной возможности переработки хромовых руд путем селективного хлорирования хлористым водородом с извлечением дихлорида железа и получением обезжелезистого хромового концентрата. Установлено, что в отмеченном температурной интервале термодинамически возможно вести селективное хлорирование.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Процесс хлорирования хромовых руд хлористым водородом весьма сложен. При этом возможно одновременное протекание как параллельных, так и последовательных реакций. Критерием самопроизвольности протекания этих реакций при постоянных давлении и температуре является убыль энергии Гиббса (ΔG_T^0).

В том случае, когда все реагирующие вещества и продукты реакций находятся в их стандартных состояниях, т. е. когда их активности равны единице, критерием самопроизвольности протекания процесса служит отрицательная величина ΔG_T^0 . В большинстве случаев как продукты реакции, так и реагирующие вещества не находятся в их стандартных состояниях. При этом движущей силой реакции является ΔG_T^0 . Для определения направления процесса необходимы данные активности реагирующих веществ, отсутствие которых заставляет пользоваться лишь величинами ΔG_T^0 . Сравнение значений ΔG_T^0 позволяет определить предпочтительность протекания одной реакции перед другой.

Расчет значений ΔG_T^0 можно провести при помощи уравнения

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (1)$$

В полном виде уравнение можно представить так:

$$\Delta G_{\tau}^0 = \Delta H_{298}^0 - \int_{298}^{\tau} \Delta C_p dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^{\tau} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2)$$

или

$$\Delta G_{\tau}^0 = \Delta H_{298}^0 - aT \lg T + bT^2 + cT^{-1} + dT \quad (3)$$

Неточность этих формул довольно велика и является, главным образом, следствием ошибки в экспериментально найденных значениях теплот образования при комнатной температуре. Точность до ± 1000 кал может считаться хорошей; ошибки от 3000 до 8000 кал уже превышают допустимые [1].

Ввиду того, что изменение энтропии реакции для одного и того же вещества в определенном агрегатном состоянии мало зависит от температуры, членом $T \int_{298}^{\tau} \frac{\Delta C_p}{T} dT$ можно пренебречь.

Сравнение значений изменения теплосодержания для указанных реакций показывает, что при нагревании от 298 до 1500°К ΔH_{τ}^0 изменяется на величину не больше 1000—3000 кал [2]. Оказывается, что кривые для многих веществ мало отличаются от прямых. Это было показано Ричардсоном и Джеффесом для большого числа соединений, аналогичных нашим [3]. Поэтому в большинстве случаев без ущерба для точности можно определить ΔG_{τ}^0 на основании, например, простого уравнения

$$\Delta G_{\tau}^0 = \Delta H_x^0 - T \Delta S_x^0 \quad (4)$$

где ΔH_x^0 и ΔS_x^0 мало отличаются от значений ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 [4].

Ввиду того, что в нашем процессе число возможных реакций очень велико, для ориентировочной оценки возможности протекания той или иной реакции расчеты велись по уравнению (4), тем более, что нас интересуют не абсолютные значения ΔG_{τ}^0 , а относительные. Как считают Кубашевский и Эванс [1], возрастание объема арифметических вычислений при использовании многочисленных уравнений ничем не оправдано, т. к. незначительная погрешность, возникающая в результате упрощения уравнения лежит в пределах экспериментальной точности определения теплового эффекта реакции. Практически все кривые, построенные по уравнению (4), мало отличаются от прямой линии, что дает основание рекомендовать его для расчета.

Расчеты проведены для реакций отдельных окислов (FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2), входящих в состав хромовых руд, с газообразным хлористым водородом в интервале 298—1500°К (окислы кобальта, кальция и никеля во внимание не принимались из-за ничтожного содержания их в руде— $\sim 0,2\%$).

Для наглядного сравнения относительного средства различных металлов к хлористому водороду расчеты проведены на 1 моль хлористого водорода.

Все расчеты проводились для реакций без восстановителя и с восстановителем. В реакциях с восстановителем употреблялся твердый углерод.

В расчетах использованы термодинамические константы, опубликованные за последнее время в отечественной и зарубежной литературе.

Если в принятом температурном интервале наблюдались фазовые переходы, то учитывались соответствующие изменения теплосодержания и энтропии.

Значения ΔG_T^0 для реакций указанных окислов с хлористым водородом как с восстановителем, так и без него приводятся в таблице, а кривые зависимости значения энергии Гиббса от температуры построены на рисунке*.

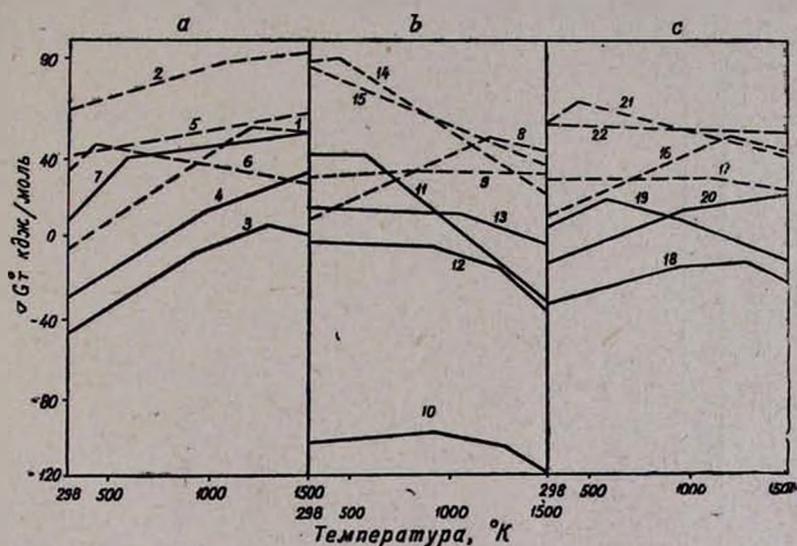


Рис. Значение энергии Гиббса (ΔG_T^0) для реакции отдельных окислов, входящих в состав хромовых руд, с хлористым водородом без восстановителя (а), с восстановителем с образованием CO (б) и с образованием CO_2 (с). Сплошные линии — окислы железа и магния.

Сопоставление термодинамических данных показывает, что независимо от наличия восстановителя наиболее отрицательные значения энергии Гиббса из изученных простых окислов имеют реакции окислов железа и магния с хлористым водородом (рис. а, б, с, кр. 3, 4, 7, 10—13, 18—20), причем более вероятно образование дихлорида железа (кр. 3, 12, 18), чем трихлорида (кр. 7, 11, 19).

Для этих окислов значения ΔG_T^0 находятся в пределах $120 + 40$ кдж/моль. Значения энергии Гиббса для окислов хрома, алюминия и кремния выше ($-5 \div +90$ кдж/моль). По уменьшению сродства

* Числа на кривых соответствуют номерам реакций в таблице.

Значения энергии Гиббса в интервале 298—1500°K $\Delta G^0 = A + BT$, кал/моль

№ реакции	У р а в н е н и е р е а к ц и и	A	B	Температурн. интервал, °K
1	2	3	4	5
1	$\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} = \frac{1}{3} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-6106 12794	15,499 -0,041	298—1218 >1218
2	$\frac{1}{4} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{CrCl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{8} \text{O}_2$	12984 16834	6,934 3,374	298—1088 >1088
3	$\frac{1}{2} \text{FeO} + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-18136 -11036 3964	14,729 9,329 -2,301	298—950 950—1285 >1285
4	$\frac{1}{2} \text{MgO} + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-11616 -6416	14,559 9,359	298—330 987—1500
5	$\frac{1}{4} \text{SiO}_2 + \text{HCl} = \frac{1}{4} \text{SiCl}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	6164 7864	10,349 5,049	298—330 330—1500
6	$\frac{1}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl} = \frac{1}{3} \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	4274 13174	15,352 -4,248	298—453 >453
7	$\frac{1}{6} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-5937 5063	25,307 7,457	298—592 >592
8	$\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{6} \text{C} = \frac{1}{3} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{6} \text{CO} + \frac{1}{6} \text{H}_2$	-906 17994	10,151 5,384	298—1218 >1218
9	$\frac{1}{4} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{CrCl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{CO}$	6380 10240	1,579 -1,981	298—1088 >1088
10	$\frac{1}{4} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-25291 -20141 -5141	1,559 -3,821 -15,511	298—950 950—1285 >1285

1	2
11	$\frac{1}{6} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_3 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
12	$\frac{1}{2} \text{FeO} + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
13	$\frac{1}{2} \text{MgO} + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
14	$\frac{1}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{3} \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{CO}$
15	$\frac{1}{4} \text{SiO}_2 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{4} \text{SiCl}_4 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
16	$\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{3} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
17	$\frac{1}{4} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{3}{8} \text{C} = \frac{1}{2} \text{CrCl}_3 + \frac{3}{8} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
18	$\frac{1}{4} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{8} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
19	$\frac{1}{6} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{6} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{6} \text{CO}_2 + \frac{1}{3} \text{H}_2 + \frac{1}{6} \text{H}_2\text{O}$
20	$\frac{1}{2} \text{MgO} + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
21	$\frac{1}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{3} \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{4} \text{CO}_2$
22	$\frac{1}{4} \text{SiO}_2 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{SiCl}_4 = \frac{1}{4} \text{SiCl}_4 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$

Продолжение таблицы

Термодинамические функции окислов

97

3	5	5
9755	-0,203	298-592
20705	-19,023	> 592
-445	-1,29	298-950
4655	-6,723	950-1285
19655	-18,423	> 1285
4105	-6,463	298-987
9255	-6,663	> 987
19965	3,577	298-453
28865	-16,023	> 453
21855	-4,571	298-330
23555	-9,871	> 330
-757	10,017	298-1218
18143	-5,523	> 1218
6603	0,107	298-1088
10463	-3,403	> 1088
-10454	6,859	298-950
-5306	1,429	950-1285
9694	-10,261	> 1285
2455	11,614	298-592
8495	7,116	> 592
-6237	9,077	298-987
-1087	3,877	> 987
9653	13,85	298-453
18577	-5,75	> 453
11543	4,867	298-330
13243	-0,44	> 330

к хлористому водороду отдельные окислы располагаются в следующей последовательности: Fe_2O_3 , FeO , MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 . Из рисунка видно, что без восстановителя (а) вероятность образования как трихлорида, так и дихлорида железа из окиси железа невысокая (рис. а, кр. 3, 7). В присутствии же восстановителя (рис. б, с) облегчается хлорирование всех окислов и, хотя значение энергии Гиббса в данном интервале температур изменяется незначительно, имеется тенденция к более отрицательным значениям энергии Гиббса при высоких температурах (наклон кривых книзу на диаграммах б и с по сравнению с а).

Следует отметить также, что вероятность образования хлорида магния как с восстановителем, так и без него одинакова (рис. а, б, с, кр. 4, 13, 20). Сопоставление значений ΔG_r^0 для реакций с образованием окиси и двуокиси углерода во всех случаях показывает несколько большую вероятность первой реакции. Относительное расположение кривых в обоих случаях сохраняется (рис. б, с).

Отметим также, что наличие восстановителя при высокотемпературном хлорировании увеличивает вероятность хлорирования всех компонентов. Следовательно, количество восстановителя при селективном извлечении железа и магния должно быть ограничено, т. к. при большом его содержании возможно извлечение и других компонентов.

Для практической проверки выводов термодинамических расчетов проводились экспериментальные исследования [5], которые полностью подтвердили выводы термодинамического анализа.

**ՔՐՈՄԱՅԻՆ ՀԱՆՔԵՐՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՎՈՂ ՕՔՍԻԴԵՆՆԻ
ՔՆՈՐԱՋՐԱՄԵՆՈՎ ՔՆՈՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ
ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ՄԱՍԻՆ**

Վ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Որոշված է Գիրսոսի էներգիայի արժեքները քրոմիտային հանքերում պարունակվող առանձին օքսիդների (FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2) և քլորաջրածնի միջև ընթացող ռեակցիաների համար, վերականգնիչի ներկայությամբ և առանց վերականգնիչի, $298-1500^\circ$ ջերմաստիճանային միջակայքում:

Պարզաբանված է, որ թերմոդինամիկ տեսակետից հնարավոր է նշված ջերմաստիճանային միջակայքում տանել ընտրողական քլորացում, երկաթի երկքլորիդի և քրոմի կոնցենտրատի ստացումով:

ABOUT THE PROCESS OF THERMODYNAMICS IS THE
CHLORINATION BY HCl OF OXIDES CONTAINING IN
CHROMADE MINES

V. A. MARTIROSIAN

The Gibbs energy values have been determined for the reactions taking place between separate oxides, contained in chromium ores (FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2) and hydrochloric acid in the presence of reducing agents or without them, in a temperature range of 298—1500°C. It has been established that thermodynamically it is possible to carry out selective chlorination in the temperature range mentioned above, and obtain ferrous chloride and chromium concentrate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
2. К. Е. Уйке, Ф. Е. Блок, Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов, Изд. «Металлургия», М., 1965.
3. F. D. Richardson, J. H. F., J. Iron and Steel Inst., 160, 261 (1948).
4. Термодинамические свойства неорганических веществ, Справочник, Атомиздат, 1965, стр. 40.
5. Я. Е. Вильнянский, В. А. Мартиросян, Промышл. Армении, № 12, 1973, стр. 25.