

## 钛渣碳热氯化尾气的组成

熊绍锋<sup>1,3</sup>, 袁章福<sup>1,2</sup>, 谭强强<sup>1</sup>, 徐聪<sup>4</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统重点实验室, 北京 100190; 2. 北京大学工学院能源与资源工程系, 北京 100871;  
3. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 4. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

**摘要:** 基于对钛渣碳热氯化反应的热力学计算, 系统地分析了不同碳/矿比、氯气量和反应温度下氯化炉尾气中的平衡 CO/CO<sub>2</sub> 摩尔比值( $q_{Eq}$ ), 并与新型复合流化床作氯化反应器的钛渣碳热氯化实验值( $q_{Ex}$ , 0.2~0.3)和文献参考值( $q_{Re}$ )进行了比较. 结果显示,  $q_{Ex}$  接近  $q_{Re}$  但小于  $q_{Eq}$ , 这与对沸腾氯化工艺的预期情况相符. 炉渣的物相分析结果表明,  $q_{Ex} < q_{Eq}$  的主要原因是钛渣及石油焦在复合流化床中停留时间过短致使碳热氯化反应来不及达到平衡及钛渣中 CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> 等氧化物杂质参与碳热氯化反应而影响  $q_{Ex}$ .

**关键词:** 加碳氯化; 钛渣; CO/CO<sub>2</sub> 平衡摩尔比; 热力学分析

**中图分类号:** TQ051 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)01-0063-06

### 1 前言

我国的钛资源储量非常丰富, 仅攀枝花地区已探明的钒钛磁铁矿储量就达 96.6 亿吨, 但其不能直接用作沸腾氯化法制备 TiCl<sub>4</sub> 的原料<sup>[1]</sup>. 原因是钛含量低、钙镁杂质含量高(CaO+MgO 约 6%~9%), 其在 1000~1273 K 碳热氯化过程中生成的熔融 CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 易导致氯化反应器粘床和堵床. 解决方法之一的熔盐氯化工艺排出的大量废盐不易处理且污染环境<sup>[2]</sup>. 采用无筛板、提高沸腾氯化炉温到 1273 K 以上和增大氯气流速的方法可行, 但温度过高使氯气容易腐蚀炉体且难以工业放大<sup>[3]</sup>. Yang 等<sup>[4]</sup>提出低温(573~873 K)氯化决粘床问题, 但为保证富钛料良好接触以克服物料间扩散壁垒而引入的预混合、磨碎和制团等工序, 使设备投资和操作费用增加且反应效率较低.

一种以顺流串联复合流化床(简称“复合床”)作氯化反应器的新方法已被用于克服高钙镁原料引起的粘床和堵床问题<sup>[5-8]</sup>. 该复合床对低品位钛渣等原料的适应能力强且操作温度适宜, 有望为攀枝花钛资源的综合利用提供一条有效途径. 徐聪等<sup>[5,6]</sup>在前期已进行相关实验并建立了针对该复合床的一维数学模型, 获得了反应温度、床内颗粒组成和反应效率等对实际生产颇为重要的指标, 但氯化炉尾气组成仍有待深入研究.

氯化炉尾气组成, 尤其是 CO/CO<sub>2</sub> 比值, 是沸腾氯化生产 TiCl<sub>4</sub> 的非常重要的参数, 可以反映富钛料碳热氯化的理论耗碳量、热效应等<sup>[9]</sup>. 汪珂等<sup>[9]</sup>探讨了沸腾氯化、熔盐氯化 and 竖炉氯化工艺尾气中 CO/CO<sub>2</sub> 比与平衡值的差异, 但未系统论述影响尾气中 CO/CO<sub>2</sub> 比的因素; Lin 等<sup>[10]</sup>和八木節男等<sup>[11]</sup>研究了高品位金红石(TiO<sub>2</sub> ≥

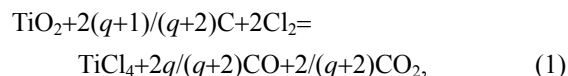
99%,  $\omega$ )碳热氯化反应的尾气成分, 确定了在一定反应条件下尾气中 CO/CO<sub>2</sub> 摩尔比与温度的关系, 但未适用于低品位钛渣(TiO<sub>2</sub> 78%~83%,  $\omega$ )的碳热氯化. Dunn 等<sup>[12]</sup>对含钛原料碳热氯化尾气 CO/CO<sub>2</sub> 比进行了研究, 发现该值总低于碳燃烧时的值, 但没有与平衡值进行比较并深入探讨产生差异的原因.

本研究在前期工作的基础上, 进行了用新型复合床作氯化反应器的钛渣碳热氯化实验, 同时用 HSC 热力学软件系统地计算了不同工艺条件下钛渣碳热氯化反应尾气中的平衡组分及 CO/CO<sub>2</sub> 的平衡摩尔比, 比较了二者差异程度并探讨其原因, 为评估用新型复合床进行碳热氯化反应的效率、理论耗碳量和热效率等关键工艺参数提供了重要的参考.

### 2 实验

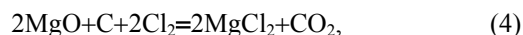
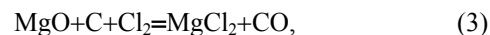
#### 2.1 实验原理

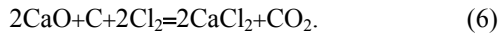
钛渣主要成分为 TiO<sub>2</sub>, 在碳热氯化过程中发生的主要反应为( $q$  为反应产物中 CO/CO<sub>2</sub> 摩尔比)



式(1)全面表达了 TiO<sub>2</sub> 碳热氯化各成分间的数量关系, 式(2)为碳的气化反应.

钛渣中含有多种杂质氧化物, 其碳热氯化反应与上述反应类似, 如 MgO 和 CaO 的碳热氯化反应为





钛渣中各组分在 1073.15 K 下的氯化顺序<sup>[2]</sup>为  $\text{CaO} > \text{MnO} > \text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeO} > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ .

## 2.2 实验原料

攀枝花钛渣粒径约为 70~150  $\mu\text{m}$ , 其成分如表 1 所示. 石油焦[固定碳 95.45%( $\omega$ ), 挥发分 3.89%( $\omega$ )]由攀枝花钢铁集团锦州钛业公司提供, 粒径约为 500~850  $\mu\text{m}$ ; 氯气(由液态氯蒸发的纯氯).

表 1 攀枝花钛渣成分

TiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
82.63	4.08	1.11	7.40	3.88	2.04	0.8

## 2.3 实验方法

碳热氯化实验工艺流程示意如图 1 所示. 钛渣碳热

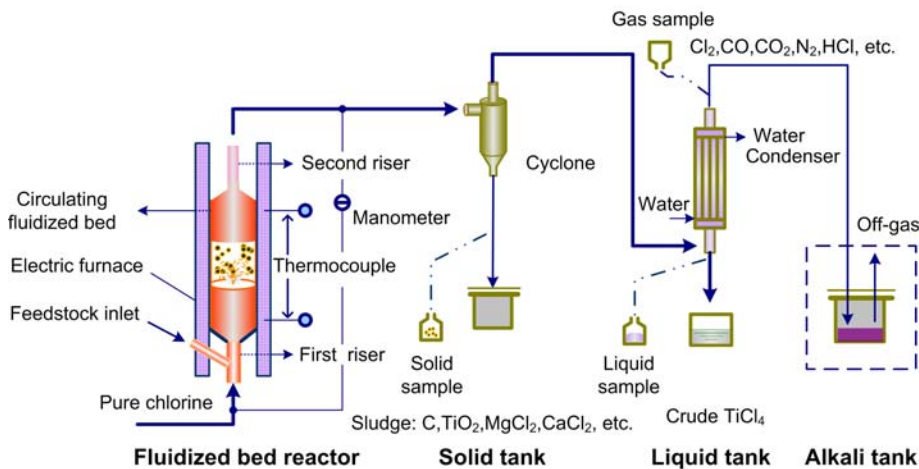


图 1 实验工艺流程示意图

Fig.1 Flow chart of the experimental system

## 2.4 分析方法

冷凝器排出尾气中 CO 和 CO<sub>2</sub> 等气体的含量分析采用奥氏气体分析方法, 炉渣的形貌及成分分析用 JSM-646LV 扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS).

# 3 热力学计算

## 3.1 平衡值计算理论

钛渣碳热氯化尾气的平衡组成用 HSC 软件计算. HSC 软件是专用于计算多元、多相、多个反应等复杂体系在不同条件下最小 Gibbs 自由能及与此最小 Gibbs 自由能对应的体系中生成的物质种类及其数量的化学计算软件<sup>[14]</sup>, 其热力学数据主要参考了 Barner 等<sup>[14]</sup>编写的手册. HSC 软件模拟复杂体系平衡成分的原理是体系处于平衡态时其总 Gibbs 自由能达到最小.

## 3.2 计算方法

用 HSC 热力学软件计算尾气中 CO/CO<sub>2</sub> 平衡摩尔

氯化反应器为复合床, 由快速床-湍流床-快速床三级串联组成, 湍流床内径 0.056 m, 截面积 0.002462 m<sup>2</sup>. 测温热电偶选用 K 型. 钛渣和石油焦按一定比例混合后通过固体加料器加入复合流化床底部, 加料速率为 120~450 g/min; 流化床底部通入氯气, 操作气速为 0.9~1.5 m/s; 床内操作温度通过调节操作气速和加料速度等维持在 1000~1273 K. 详细运行操作参数见文献[5,8].

流化床运行一段时间后后端需定期排出炉渣, 顶端排出物为气体产物和夹带的粉尘, 经过旋风分离器除尘后进入冷凝塔分离不同沸点的气体产物. 塔底为低沸点气体如 TiCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, VCl<sub>3</sub> 和 VOCl<sub>3</sub> 等, 塔顶为高沸点气体如 CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HCl 和极少量 Cl<sub>2</sub> 等, 在塔顶取样进行成分分析. 高沸点气体随后通入液碱罐吸收其中的酸性气体并排空.

比时, 需要首先设定原料的初始摩尔值. 为使计算结果更接近实际情况, 钛渣中杂质成分的初始摩尔比以表 1 所列的攀枝花钛渣为参考. 在计算碳/矿摩尔比(C/TiO<sub>2</sub>)变化对  $q_{\text{Eq}}$  的影响时, 保持 Cl<sub>2</sub> 与钛渣中 TiO<sub>2</sub> 的摩尔比不变(如 2:1), 碳/矿比从 1.6 到 2.6 逐渐增加, 并指定温度变化步长, 便可得到 973.15~1373.15 K 一系列气相的平衡组成及  $q_{\text{Eq}}$  值. 类似地, 也可以得到一定碳/矿摩尔比下不同 Cl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 摩尔比对应的气相平衡组成及  $q_{\text{Eq}}$  值和碳/矿比和 Cl<sub>2</sub> 一定的情况下温度对  $q_{\text{Eq}}$  的影响.

## 3.3 计算结果的可靠性

首先用 HSC 软件计算在特定条件下体系的热力学平衡组成, 然后将其与 Yang 等<sup>[4]</sup>用美国航天局路易斯研究中心相似的计算软件(NASA CEA program)得出的结果进行对比, 以检验 HSC 软件计算结果的可靠性.

表 2 是 2 种软件模拟 Cl<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 直接反应制备 TiCl<sub>4</sub> 的平衡产物摩尔数在不同温度下的计算结果及其相关

系数. 2 种热力学软件模拟的平衡组分计算结果其相关性均接近 1, 表明 HSC 软件的模拟结果与 Yang 等<sup>[4]</sup>用

NASA CEA 软件模拟的结果一致性很好, 证明了用 HSC 软件计算热力学平衡体系成分的可靠性.

表2 两种软件模拟计算的不同温度下Cl<sub>2</sub>与TiO<sub>2</sub>直接反应制备TiCl<sub>4</sub>的平衡组成  
Table 2 Simulated equilibrium molar fractions of reaction system of Cl<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> for direct preparation of TiCl<sub>4</sub> at various temperatures (%)

Component	Software	Temperature (K)						Correlation coefficient
		573.15	673.15	873.15	1073.15	1273.15	1473.15	
Cl	NASA <sup>[4]</sup>	0	0	0.003	0.071	0.637	3.130	0.99999995
	HSC	0	0	0.003	0.07	0.623	3.057	
ClO	NASA <sup>[4]</sup>	0	0	0	0	0.002	0.011	0.99988061
	HSC	0	0	0	0	0.002	0.012	
Cl <sub>2</sub>	NASA <sup>[4]</sup>	66.667	66.667	66.667	66.650	66.472	65.505	0.99880093
	HSC	66.667	66.667	66.653	66.489	65.466	62.133	
O <sub>2</sub>	NASA <sup>[4]</sup>	0	0	0.01	0.102	0.471	1.368	0.99999330
	HSC	0	0	0.011	0.108	0.509	1.464	
TiCl <sub>4</sub>	NASA <sup>[4]</sup>	0	0	0.01	0.102	0.472	1.374	0.99999237
	HSC	0	0	0.011	0.108	0.510	1.5	
TiO <sub>2</sub>	NASA <sup>[4]</sup>	33.333	33.333	33.333	33.326	33.254	32.912	0.99369949
	HSC	33.333	33.333	33.322	33.225	32.889	31.833	

Note: Initial values of Cl<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> are 2 mol and 1 mol, respectively.

## 4 计算结果与讨论

### 4.1 碳/钛比对 CO/CO<sub>2</sub> 平衡摩尔比的影响

图 2 是用 HSC 软件计算的不同温度和碳/钛比 (C/TiO<sub>2</sub> 摩尔比) 下气相热力学平衡组成及  $q_{Eq}$  结果. 当碳/钛比较小 (约为 1.5), 原料初始摩尔比 Cl<sub>2</sub>:C:TiO<sub>2</sub>=2:1.5:1 时, 973.15, 1173.15 和 1373.15 K 的尾气中 CO 平衡摩尔分率均较小, CO<sub>2</sub> 的平衡摩尔分率较大, 从而  $q_{Eq}$  接

近 0, 这表明在碳/钛比较小时, 系统中碳的气化反应较完全, 主要产物为 CO<sub>2</sub>; 随着碳/钛比增加, 一定温度下 CO 和 CO<sub>2</sub> 的平衡摩尔分率分别变大和变小, 从而  $q_{Eq}$  值也增加, 这表明体系中由于碳/钛比增加, 一部分碳过量使其气化反应不完全, 生成较多的 CO; 当碳/钛比达一定值 (>2.5) 后,  $q_{Eq}$  的增速逐渐趋于平缓.

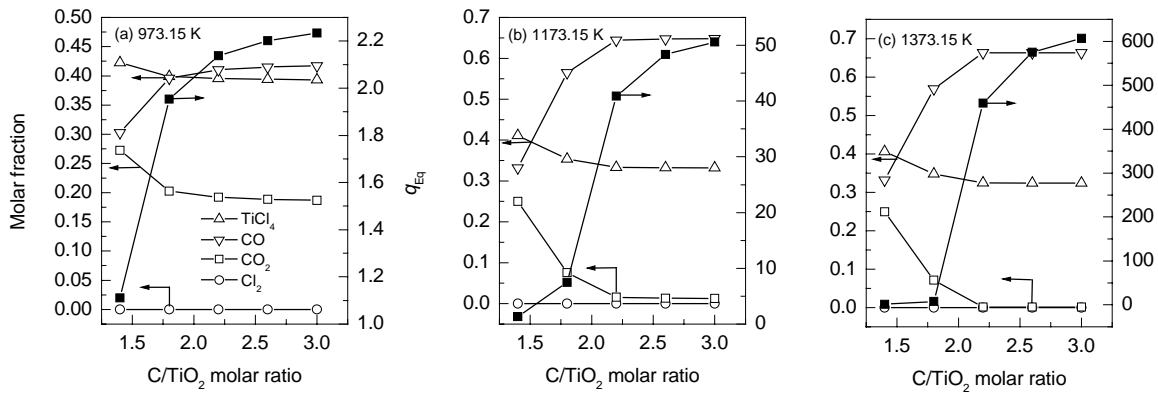


图 2 不同温度下 C/TiO<sub>2</sub> 摩尔比对钛渣碳热氯化尾气中平衡组成及  $q_{Eq}$  的影响

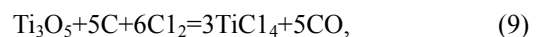
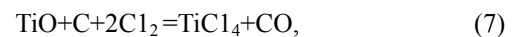
Fig.2 Effect of molar ratio of carbon to TiO<sub>2</sub> on equilibrium components and CO/CO<sub>2</sub> equilibrium molar ratio  $q_{Eq}$  of off-gas produced by the carbon thermal chlorination of titanium slag at various temperatures

### 4.2 氯气通入量对 CO/CO<sub>2</sub> 平衡摩尔比的影响

图 3 为用 HSC 软件计算的在碳热氯化温度范围内 Cl<sub>2</sub> 通入量 (Cl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 摩尔比) 对气相热力学平衡组成及  $q_{Eq}$  的影响结果. 由于理论 Cl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>=2:1, 考虑到实际碳热氯化过程中富钛料所含 CaO 和 MgO 等氧化物消耗了部分氯气, 使氯气通入量往往大于氯化 TiO<sub>2</sub> 所需理论值, 因此在计算过程中 Cl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ≥ 2:1.

碳/钛比和氯气通入量对钛渣碳热氯化尾气中  $q_{Eq}$  的影响除了与反应物浓度有关外, 还与 3 个原因有关:

首先, 少量 Cl<sub>2</sub> 与钛渣中的杂质氧化物反应, 生成的  $q_{Eq}$  与主反应的  $q_{Eq}$  相差较大, 使 Cl<sub>2</sub> 通入量对  $q_{Eq}$  有一定的影响; 其次, 部分钛渣中含有少量低价钛氧化物, 如 TiO 和 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 等, 这些低价钛氧化物在 1173 K 以下比 TiO<sub>2</sub> 更容易氯化<sup>[15]</sup>, 其反应如下:



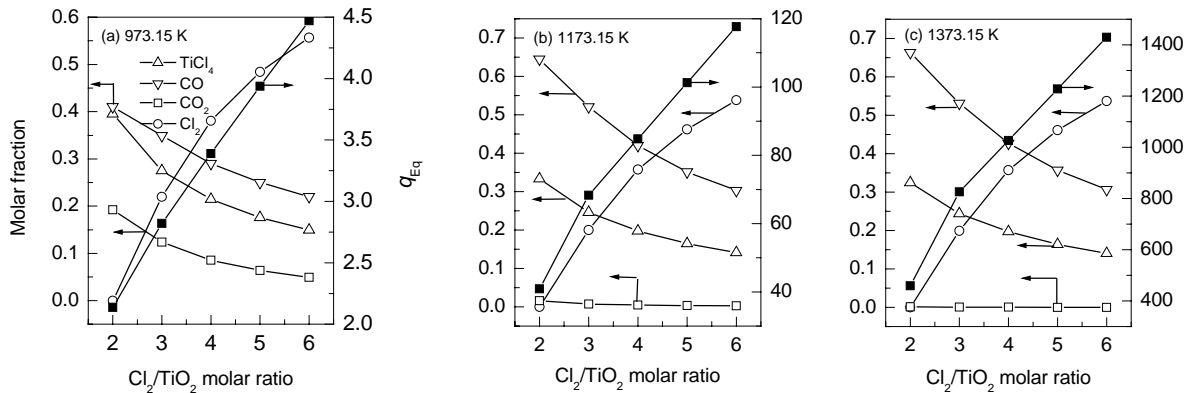
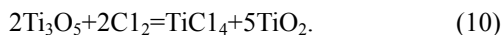


图3 不同温度下  $\text{Cl}_2/\text{TiO}_2$  摩尔比对尾气中平衡组成及  $q_{\text{Eq}}$  的影响

Fig.3 Effect of  $\text{Cl}_2/\text{TiO}_2$  molar ratio on equilibrium components and  $q_{\text{Ex}}$  at various temperatures



部分低价钛的氧化物碳热氯化生成的 CO 增加了  $q_{\text{Eq}}$ ；最后，少部分  $\text{Cl}_2$  进入反应系统可能与 CO 发生化学反应  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ ，使尾气中 CO 量减少，进而影响  $q_{\text{Eq}}$ ，但光气在高温下易分解且生成量有限，故而影响较小。

#### 4.3 温度对 CO/CO<sub>2</sub> 平衡摩尔比的影响

反应温度是影响钛渣热氯化  $q_{\text{Eq}}$  的主要因素，且反应温度与  $q_{\text{Eq}}$  的关系与正常的碳气化反应曲线<sup>[16,17]</sup>类似。图 4(a)是在原料配比一定的条件下用 HSC 软件计算的不同温度下尾气中 CO、CO<sub>2</sub> 分率及  $q_{\text{Eq}}$ 。在 880 K 以下的较低温度时，平衡产物中 CO 的摩尔分率较低，CO<sub>2</sub> 的

摩尔分率较高，此时  $q_{\text{Eq}}$  较低。在 880 K 以上的较高温度时则完全相反，CO 和 CO<sub>2</sub> 的摩尔分率分别地逐渐升高和降低，因而  $q_{\text{Eq}}$  逐渐增加。图 4(b)表明碳热氯化温度越高，反应热效应越低。由于碳热氯化产物为 CO<sub>2</sub> 时的热效应( $q_{\text{Eq}}=0$ )比产物为 CO 时对应的热效应( $q_{\text{Eq}} \rightarrow +\infty$ )大，因此  $q_{\text{Eq}}$  与反应热效应存在对应关系： $q_{\text{Eq}}$  较低时反应热效应较大， $q_{\text{Eq}}$  较大时体系中碳热氯化反应热效应变小且随  $q_{\text{Eq}}$  增大而逐渐趋于定值。实际生产中，为了节能往往采用低  $q_{\text{Eq}}$  值，使碳热氯化反应向生成 CO<sub>2</sub> 的方向进行，以维持氯化炉温度，为此可以适量减少配碳量同时通入部分氧气来达到降低配碳比的目的。

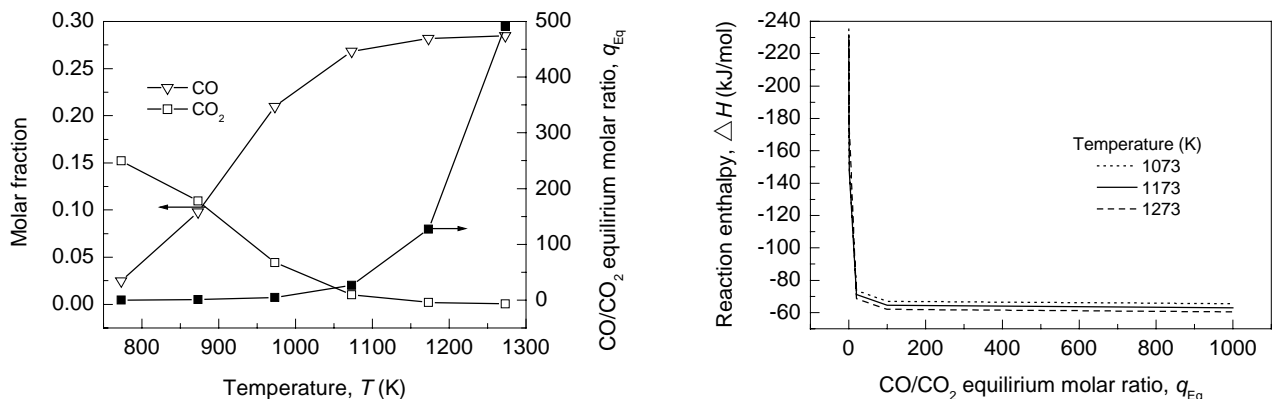


图4 CO/CO<sub>2</sub> 平衡摩尔比  $q_{\text{Eq}}$  与反应温度及热效应的关系

Fig.4 Relationships of  $q_{\text{Eq}}$ , temperature and reaction enthalpy

## 5 结果与讨论

### 5.1 反应温度对 CO/CO<sub>2</sub> 摩尔比实验值的影响

在实际碳热氯化生产过程中，为维持流化床长期运行期间的工况稳定，碳/矿<sup>+</sup>比、操作气速和加料速率等操作参数往往均保持不变。因此，在一定工艺条件下可认为实际  $q$  仅与反应温度相关。图 5 为本实验所测 CO/CO<sub>2</sub> 摩尔比  $q_{\text{Ex}}$  和 Lin 等<sup>[10]</sup>及 Dunn<sup>[12]</sup>所得  $q_{\text{Re}}$  与  $T^{-1}$  的关系。其中文献[10]中 CO/CO<sub>2</sub> 摩尔比与温度的关系可用下式

表示：

$$q_{\text{Re}} = 1 / (23.378 - 0.01674T) \quad (11)$$

由图 5 可知， $q_{\text{Ex}}$  随反应温度增加而增加，这与文献的结论相近。这表明实验过程中由于碳热氯化反应生成 CO 的放热量比生成 CO<sub>2</sub> 的放热量小，增加反应温度会使钛渣碳热氯化向有利于生成 CO 的方向进行，即  $q_{\text{Ex}}$  变大。但  $q_{\text{Ex}}$  比对应的文献<sup>[12]</sup>值增加缓慢，这可能与 Dunn 在反应系统中添加部分  $\text{TiCl}_4$  作自催化剂有关。

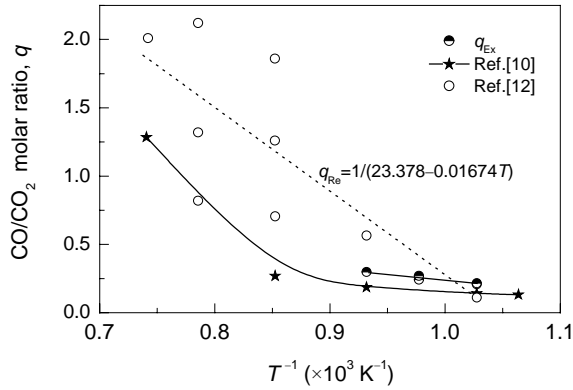


图 5  $q$  值与温度的关系  
Fig.5 Relationship between  $q$  and temperature

5.2 实验值  $q_{Ex}$  与平衡值  $q_{Eq}$  及参考值  $q_{Re}$  的比较

汪珂等<sup>[9]</sup>通过比较沸腾氯化、熔盐氯化 and 竖炉氯化工艺的尾气中 CO/CO<sub>2</sub> 摩尔比和平衡值的差异程度, 认为竖炉氯化对应的  $q_{Ex}$  最接近平衡值  $q_{Eq}$ , 其次为熔盐氯化对应的  $q_{Eq}$ , 沸腾氯化对应的  $q_{Eq}$  值最小. 鉴于此, 预期用新型复合床作氯化反应器的钛渣碳热氯化实验所对应的尾气中  $q_{Ex}$  与平衡值  $q_{Eq}$  存在一定差异.

图 6 为在炉温为 973~1173 K 条件下的一组气相产物中钛渣碳热氯化实验值  $q_{Ex}$  与 HSC 软件计算值  $q_{Eq}$  和相关文献值<sup>[11]</sup> $q_{Re}$  的比较. 实验值与文献值<sup>[9,11]</sup>基本相

符, 但比相应条件下的  $q_{Eq}$  小.

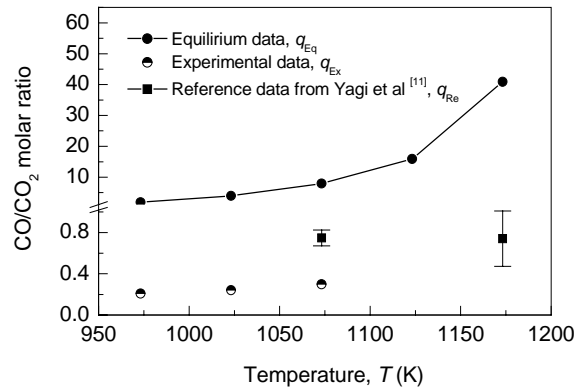
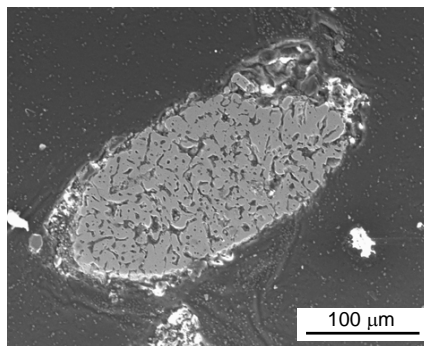
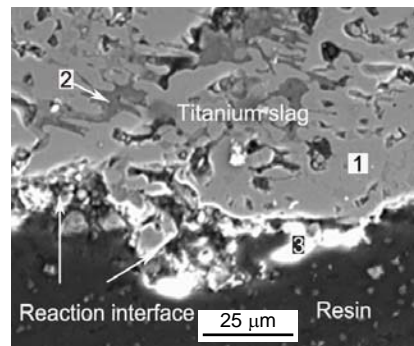


图 6 实验值  $q_{Ex}$ 、参考值  $q_{Re}$  和平衡计算值  $q_{Eq}$  的比较  
Fig.6 Comparison of  $q_{Ex}$ ,  $q_{Re}$  and  $q_{Eq}$

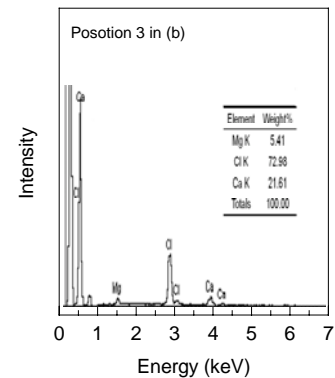
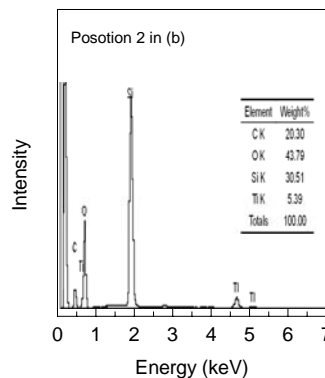
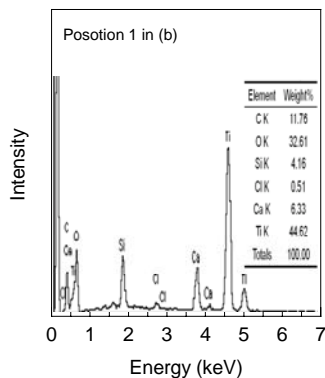
对碳热氯化反应产物炉渣形貌及成分的检测有助于分析导致  $q_{Ex}$  与  $q_{Eq}$  产生差异的原因. 炉渣样品经过打磨和抛光处理, 以使用 SEM-EDS 观察和分析其剖面. 由图 7(c)可知, 炉渣内部含钛量较高, 表明其未充分反应. 根据碳热氯化反应机理<sup>[2]</sup>, CO 来自吸附在碳颗粒表面的 CO<sub>2</sub> 被还原的反应. 因此, 导致尾气中的 CO/CO<sub>2</sub> 分压比在一定程度上偏离平衡值的原因之一是钛渣颗粒在氯化操作气速很大的复合床中停留时间较短(约为 1 s), 大量钛渣未能与氯气和石油焦充分反应且 CO<sub>2</sub> 未



(a) Slag



(b) Reaction interface



(c) EDS analysis of reaction interface at the positions in (b)

图 7 炉渣 SEM 及其反应界面的形貌和 EDS 谱图

Fig.7 SEM images of slag, its reaction interface and EDS spectra

来得及转化为 CO 而使反应未达到平衡。

图 7(b)显示反应界面清晰可见且 EDS 分析结果表明炉渣表面 Cl, Ca 和 Mg 元素含量较高。这是因为 CaO 和 MgO 碳氯反应后的产物  $\text{CaCl}_2$  (1 atm 下熔点 985.15 K, 沸点大于 1873.15 K) 和  $\text{MgCl}_2$  (1 atm 下熔点 1045.15 K, 沸点 1685.15 K) 的沸点较高, 在反应温度约 1173.15 K 时熔融态  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$  易粘附于未反应的炉渣颗粒表面; 而钛渣其他成分如  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  等对应的碳热氯化反应产物  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{SiCl}_4$  等的沸点较低, 在反应温度下这些氯化物挥发使其在颗粒表面的含量降低。因此, 导致  $q_{\text{Ex}}$  与  $q_{\text{Eq}}$  产生差异的原因还包括反应体系中氧化物杂质, 如 CaO, MgO 和  $\text{SiO}_2$  等, 参与碳热氯化反应使  $q_{\text{Ex}}$  发生改变。

## 6 结论

用 HSC 热力学软件系统地计算了不同工艺条件下钛渣碳热氯化反应尾气中的平衡组分及 CO/CO<sub>2</sub> 平衡摩尔比  $q_{\text{Eq}}$ , 同时用新型复合床作氯化反应器进行了钛渣碳热氯化实验。得到如下结论:

(1) HSC 软件计算结果表明, 尾气中 CO/CO<sub>2</sub> 平衡摩尔比  $q_{\text{Eq}}$  与 C/TiO<sub>2</sub> 摩尔比、氯气量和反应温度等条件有关。尾气中  $q_{\text{Eq}}$  分别随 C/TiO<sub>2</sub> 摩尔比和氯气量的增加及温度的升高而增大。

(2) 钛渣碳热氯化实验表明, 在 C/TiO<sub>2</sub> 摩尔比、氯气量等条件一定时, CO/CO<sub>2</sub> 摩尔比实验值  $q_{\text{Ex}}$  随反应温度增加而增加, 同时对应的碳热氯化反应热效应下降。

(3)  $q_{\text{Ex}}$  (0.2~0.3) 与文献值  $q_{\text{Re}}$  (约 0.5) 接近而与平衡值  $q_{\text{Eq}}$  ( $\geq 4.3$ ) 存在一定的差别, 主要原因是实验过程中物料在复合流化床中的停留时间过短(约为 1 s)致使 TiO<sub>2</sub> 碳热氯化过程尚未达到平衡; 钛渣中 CaO, MgO 及 SiO<sub>2</sub> 等氧化物杂质参与碳热氯化反应使  $q_{\text{Ex}}$  发生改变。

## 参考文献:

- [1] 袁章福, 徐聪, 郑少华, 等. 攀枝花钛资源综合利用的新思路 [J]. 现代化工, 2003, 23(5): 1-8.
- [2] 莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006. 198-215.
- [3] 黄权英, 温旺光, 钟法宝, 等. 攀矿高镁钙含钛物料的沸腾氯化问题 [J]. 钢铁钒钛, 1987, 11(1): 18-21.
- [4] Yang F, Hlavacek V. Effect Extraction of Titanium from Rutile by a Low-temperature Chloride Process [J]. AICHE J., 2000, 46(2): 355-366.
- [5] 徐聪, 袁章福, 肖文明. 用于四氯化钛生产的复合式气力输送反应器的一维模拟—I. 数学模型 [J]. 过程工程学报, 2004, 4(6): 481-499.
- [6] 徐聪, 袁章福, 王晓强. 用于四氯化钛生产的复合式气力输送反应器的一维模拟—II. 反应器性质的计算结果 [J]. 过程工程学报, 2005, 5(1): 18-22.
- [7] Xu C, Yuan Z F, Wang X Q. Preparation of  $\text{TiCl}_4$  with the Titanium Slag Containing Magnesia and Calcia in a Combined Fluidized Bed [J]. Chin. J. Chem. Eng., 2006, 14(3): 281-288.
- [8] 李文兵, 袁章福, 杨成砚, 等. 串联流化床反应器冷态实验研究 [J]. 现代化工, 2003, 23(增刊): 185-187.
- [9] 汪珂, 马慧娟. 富钛料氯化炉气 CO/CO<sub>2</sub> 组成及其对工艺过程的影响 [J]. 钒钛, 1993, 21(6): 16-19.
- [10] Lin C I, Lee T J. On the Chlorination of Titanium Dioxide-carbon Pellet: I. Effects of Gas Flowrate, Reaction Temperature, Pellet Size and Pellet Forming Pressure [J]. J. Chin. Inst. Chem. Eng., 1985, 16(1): 49-55.
- [11] 八木節男, 奥平成教. 流动炉によるルチル鉱の塩素化 [J]. チタニウム, ブルコニウム, 1963, 11: 4-12.
- [12] Dunn W E Jr. High Temperature Chlorination of Titanium Bearing Minerals: Part IV [J]. Metall. Trans., 1979, 10B: 271-277.
- [13] Kubaschewski O. Metallurgical Thermochemistry, 5th Ed. [M]. London: Pergamon Press, 1979. 282-288.
- [14] 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.
- [15] Seryakov G V, Baks S A. High-temperature Vaporization and Thermodynamics of the Titanium Oxides [J]. Russ. J. Inorg. Chem., 1967, 15(12): 3-7.
- [16] 中村泰. 二酸化チタン粒の炭素存在下における塩化反応 [J]. まてりあ, 1998, 37(4): 248-253.
- [17] Arthur J R. Reactions Between Carbon and Oxygen [J]. Trans. Faraday Soc., 1951, 47(1): 164-178.

## Components of Off-gas Produced by a Carbothermal Chlorination of Titanium Slag

XIONG Shao-feng<sup>1,3</sup>, YUAN Zhang-fu<sup>1,2</sup>, TAN Qiang-qiang<sup>1</sup>, XU Cong<sup>4</sup>

(1. State Key Lab. Multiphase & Complex Systems, Inst. Process Eng., CAS, Beijing 100190, China;

2. Dept. Energy Res. Eng., Col. Eng., Peking Univ., Beijing 100871, China; 3. Graduate Univ. CAS, Beijing 100049, China;

4. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Based on the thermodynamic calculation of carbothermal chlorination of titanium slag, the effects of carbon/TiO<sub>2</sub> ratio, chloride amount and temperature on equilibrium CO/CO<sub>2</sub> molar ratio ( $q_{\text{Eq}}$ ) in off-gas released from chlorination reactor were investigated. The experiment was done using a novel combined fluidized bed as chlorination reactor to obtain the corresponding experimental CO/CO<sub>2</sub> molar ratio ( $q_{\text{Ex}}$ ) 0.2~0.3. The comparison of  $q_{\text{Ex}}$ ,  $q_{\text{Eq}}$  and reference data ( $q_{\text{Re}}$ ) further indicated that  $q_{\text{Ex}}$  was close to  $q_{\text{Re}}$  (about 0.5), but different from  $q_{\text{Eq}}$  ( $\geq 4.3$ ), being consistent with anticipation of  $q_{\text{Ex}}$  for the combined fluidized bed. Based on phase analysis of slag, the difference between  $q_{\text{Ex}}$  and  $q_{\text{Eq}}$  was mainly attributed to short retention time (about 1 s) of materials in the bed, which led to non-equilibrium state for carbothermal chlorination of titanium slag, and carbothermal chlorination of oxide impurities contained in the slag, such as CaO, MgO and SiO<sub>2</sub>.

**Key words:** carbothermal chlorination; titanium slag; CO/CO<sub>2</sub> molar ratio; thermodynamic analysis