

文章编号: 1004-0609(1999)04-0800-05

铬铁矿熔盐液相氧化新反应系统的热力学分析^①

郑诗礼 张 懿

(中国科学院 化工冶金研究所, 北京 100080)

摘 要: 利用自编的热力学计算软件对铬铁矿熔盐液相氧化过程进行了热力学计算与分析, 通过与传统铬盐生产方法中的碳酸钠高温氧化焙烧过程的比较表明, 在较低温度下, 液相氧化新过程具有很强的反应趋势、大的放热量及极宽的反应条件, 大大优于现行铬盐生产的传统焙烧过程。

关键词: 铬铁矿; 熔盐; 液相氧化; 热力学

中图分类号: TF02 O614.61

文献标识码: A

由铬铁矿制取铬盐是重要的化工与冶金基础原料生产。目前采用的高温焙烧—水浸—多级蒸发结晶工艺^[1], 资源、能源利用率很低, 且排放大量的高毒性铬渣及含铬粉尘、废气, 堆积的铬渣还严重污染地下水体。为解决环境污染问题, 中国科学院化工冶金研究所^[2~5]摆脱了末端治理的传统思维模式, 从生产源头着手, 开拓出铬铁矿熔盐液相氧化—高浓介质单向分离—碳酸化循环转化法生产铬系列产品的铬盐清洁生产工艺。该工艺反应温度较焙烧法低 600 °C, 转化率高, 资源、能源利用率高, 可实现铬铁矿有价值组分 Cr-Fe-Al-Mg 的全利用及铬渣的零排放。

液相氧化法处理铬铁矿, 是在氢氧化钠熔盐体系中进行的气液固多相反应。本文对熔盐液相氧化过程的主反应, 即 $\text{NaOH}-(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3\text{-O}_2$ 体系进行了热力学计算, 讨论反应进行的热力学趋势。利用作者开发的热力学计算软件(TCS)^[6]对反应的标准吉布斯自由能、标准反应热及平衡常数进行了计算, 计算结果绘制成反应标准自由变化($\Delta_r G^\ominus$)—温度(T)关系图, 标准反应热($\Delta_r H^\ominus$)—温度(T)关系图及氧化反应的水分压对数($\lg p_{\text{H}_2\text{O}}$)与氧分压

对数($\lg p_{\text{O}_2}$)关系图, 以进行反应难易评价, 并与传统过程比较其热力学优势, 进行热力学优化, 以指导工艺过程研究。

1 研究方法

可以认为, 在氢氧化钠熔盐体系中各反应是在恒温恒压($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)的条件下进行的。对于组分 i , 设 $L_1, L_2 \dots$ 分别为对应于 $T_1, T_2 \dots$ 等相变温度下的相变热, 其热容表达式为: $C_{pi} = A + BT + CT^{-2} + DT^2 + ET^{-3}$, 那么有^[7]

$$H_i^\ominus = H_{298}^\ominus + \int_{298}^{T_1} C_{pi} dT + L_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_{pi} dT + L_2 + \dots$$

$$S_i^\ominus = S_{298}^\ominus + \int_{298}^{T_1} \frac{C_{pi}}{T} dT + \frac{L_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{pi}}{T} dT + \frac{L_2}{T_2} + \dots$$

$$G_i^\ominus = H_i^\ominus - TS_i^\ominus \quad \Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i G_i^\ominus$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) \quad \Delta_r H^\ominus = \sum_i \nu_i H_i^\ominus$$

① 中国科学院“九·五”资源环境特别支持资助项目 KZ95-05
郑诗礼(1974-), 男, 博士研究生

收稿日期: 1998-09-21; 修回日期: 1998-11-23

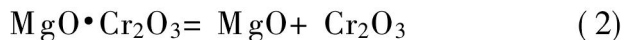
上述公式中, $H_i^\ominus$, $S_i^\ominus$, $G_i^\ominus$ 分别为 1.013×10^5 Pa 和温度 T 下组分 i 的焓、熵和自由能; ν_i 为组分 i 的化学计量系数; $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r H^\ominus$ 为反应的标准吉布斯自由能变化及标准反应热值; K 为反应平衡常数。

化合物的热力学基本数据取自文献[8, 9]。因液相氧化过程反应温度约为 530 °C, 故计算温度范围为 400~1000 K, 间隔温度取 10 K; 而传统的高温焙烧过程反应温度为 900~1100 °C, 故相应地将计算温度范围扩展至 400~1600 K。

2 结果与讨论

2.1 铬铁矿的热分解

尖晶石族的铬铁矿有可能存在以下 4 种化合物: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 它们的热分解反应方程式分别为



以上热分解反应的标准自由能变化值与温度的关系示于图 1。由图 1 可见, 温度对各反

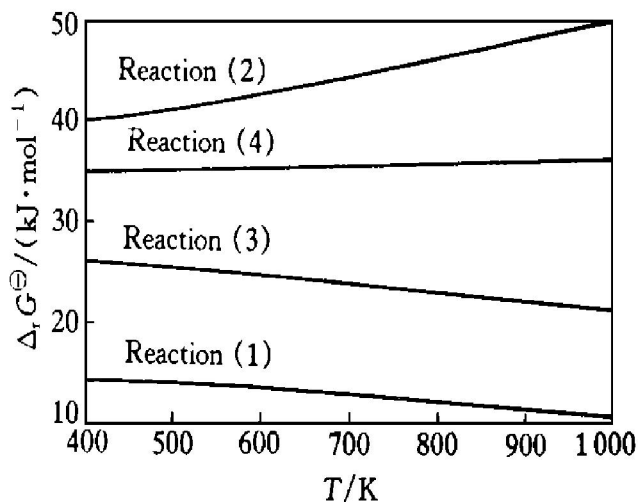


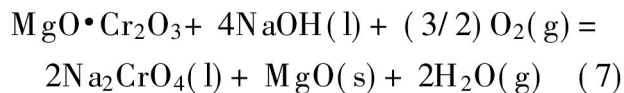
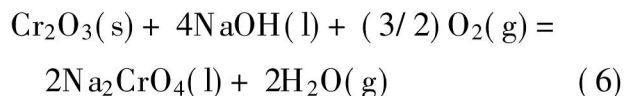
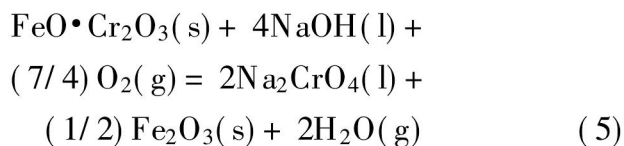
图 1 铬铁矿分解反应的标准自由能变化与温度的关系

Fig. 1 Relation of free energy variation and temperature in reactions of chromite decomposition

应标准自由能变化的影响趋势不尽相同, 但在 400~1000 K 的温度范围内, 以上 4 个反应的标准自由能变化值均为正值。从热力学角度考虑, 在 400~1000 K 的温度范围内, 铬铁矿尖晶石族不可能进行热分解。

2.2 铬铁矿的熔盐液相氧化

在氢氧化钠熔体及氧气(或空气)作用下, 铬铁矿将进行如下分解反应:



将计算得出的上述 3 个反应的标准自由能变化与温度的关系分别绘于图 2。由图可见, 在所研究的温度区间内, 液相氧化过程主反应的标准自由能变化负值很大, 三价铬在氢氧化钠熔体中很容易被氧化为六价铬, 并表现为 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的顺序减弱趋势。铬铁矿的尖晶石结构通过化学反应易被破坏, 反应将生成得到液相 Na_2CrO_4 , 固相 MgO 和 Fe_2O_3 。从图 2 还可看出, 以上 3 个反应在 570 K 附近均有一自由能最小值。在该温

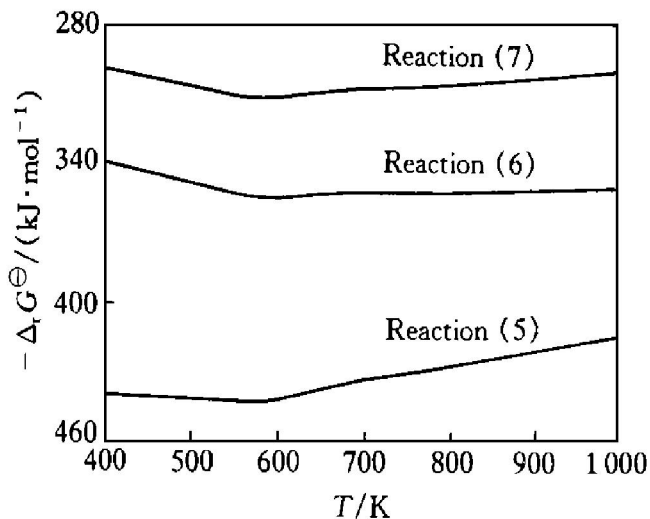


图 2 铬铁矿液相氧化过程标准自由能变化与温度的关系

Fig. 2 Relation of free energy variation and temperature in process of liquid phase oxidation of chromite

度之前,随着温度的升高,铬铁矿被氧化的热力学趋势就越强;超过该温度以后,铬铁矿的氧化趋势随着温度的升高反而减弱,尤以 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的氧化表现得最为明显。

图 3 为以上 3 个反应的标准反应热与温度的关系。可见,3 个反应均为放热反应,其中 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的氧化放热量最大。3 个反应具有相似的温度影响规律,即随着温度的升高,反应放热量逐渐增加。在 560~700 K 时,3 个反应的标准反应热都出现一低谷。若能将液相氧化过程操作温度降至 700 K 以下,可更程度地利用反应热,以进一步降低能耗。

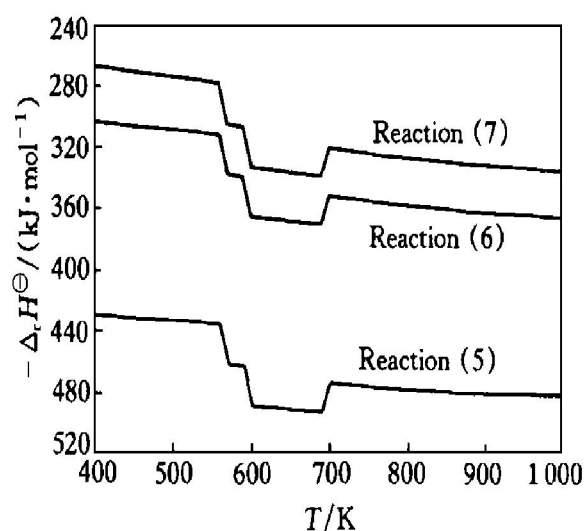


图 3 铬铁矿液相氧化过程的标准反应热与温度的关系

Fig. 3 Relation of reaction heat and temperature in process of liquid phase oxidation of chromite

对于上述 3 个反应,按照反应平衡常数与各组分活度的关系,均可以导出在一定温度下水分压与氧分压的关系。限于篇幅,本文只讨论反应(5),对于其它两反应,将会有相同的计算分析结果,不再赘述。对于反应(5),有

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{H}_2\text{O}} - (7/8) \lg p_{\text{O}_2} = & (1/2) \lg K - \\ & (1/4) \lg a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - \lg a_{\text{Na}_2\text{CrO}_4} + \\ & 2 \lg a_{\text{NaOH}} + (1/2) \lg a_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} \end{aligned}$$

将固相物质的活度设定为 1,液相物质的活度按其质量分数,气态以 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 作为标准态进行处理。按照实际液相氧化过程中

的浓度条件,设 NaOH 的活度为 0.8, Na_2CrO_4 的活度为 0.2。根据以上假设,通过计算可得图 4 和图 5。

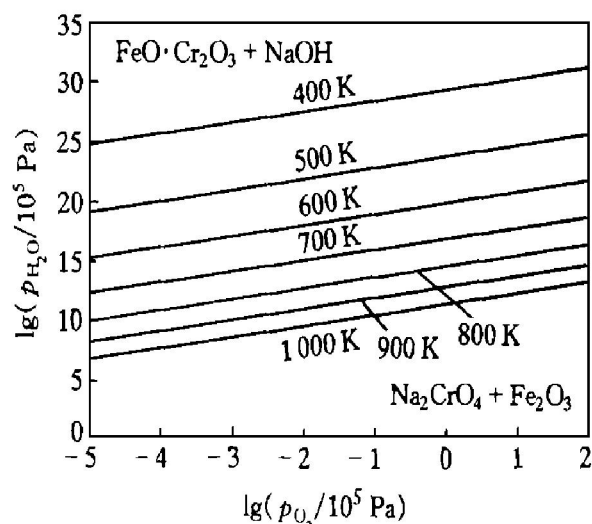


图 4 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 氧化的水分压与氧分压的关系

Fig. 4 Relation of vapour partial pressure and oxygen partial pressure in process of $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ oxidation

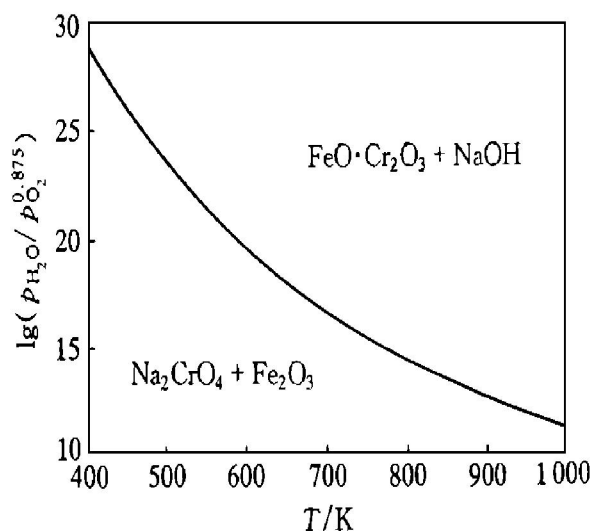


图 5 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 氧化的反应气氛与温度的关系

Fig. 5 Relation of reaction atmosphere and temperature in process of $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ oxidation

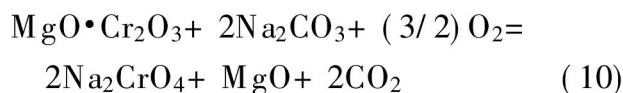
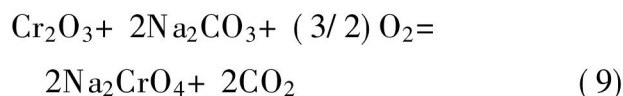
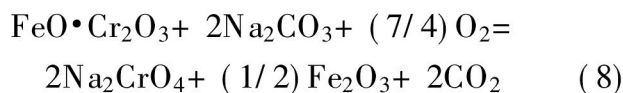
从图 4 可看出,在 400~1000 K 范围内,实际水分压及氧分压均处于 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 稳定相区内,说明在实际反应气氛下,液相氧化过程将得到产物 Na_2CrO_4 和 Fe_2O_3 。在一定的水、氧分压下,随着温度升高, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 稳定相区逐渐缩小,不利于反应(5)的进行。若用空气作氧化剂,相对于纯氧而言,图 4 中横坐标(氧分压)向负值方向移动,在相同

的温度下水分压的范围变小, 不利于反应(5)的进行。然而, 由图4可见, Na_2CrO_4 生成所需水分压范围相当大($\sim 10^7 \text{ Pa}$), 液相氧化过程是常压操作, 因此用空气作氧化剂基本上不影响铬铁矿的氧化。同理可导出, 温度变化基本上不影响反应(5)的顺利进行。

图5更直观地表示出了实际过程的反应气氛($p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{O}_2}^{7/8}$)的对数与温度的关系, 它与图4是一致的。

2.3 与传统焙烧过程的比较

为便于比较, 对传统铬盐生产方法中的以碳酸钠为反应介质的高温氧化焙烧过程进行了热力学分析。焙烧过程反应方程式如下:



将以上3个反应的标准自由能变化值对温度作图, 得图6。由图6可见, 在400~1600 K的范围内, 3个反应的标准自由能变化值均为负值, 且3个反应表现出相似的温度影响规律, 随着温度升高, 标准自由能变化值朝负值方向移动, 有利于反应的进行。

将熔盐液相氧化过程(示于图2)与传统氧化焙烧过程(示于图6)进行对比表明, 液相氧化过程的标准自由能变化值大大负于传统焙烧过程, 说明铬铁矿在 NaOH 熔盐介质中的液相氧化反应热力学趋势远大于 Na_2CO_3 氧化焙烧, 液相氧化过程工艺条件范围比传统过程宽松得多。此外, 液相氧化过程不排放二氧化碳, 而传统过程要向大气排放大量二氧化碳, 若不加以处理会造成二次污染。

图7为反应(8), (9), (10)的标准反应热与温度的关系图。与图3所示的液相氧化过程放热量相比较, 传统氧化焙烧过程的放热量要小得多。3个反应具有相同的温度影响规律, 在700~1120 K温度区间, 都有一个正向峰存在, 反应放热量显著减少, 尤以1060~1120 K

温度区间表现得最为明显, 此时反应(10)已由放热反应变为吸热反应, 这与图3所示的在560~700 K液相氧化过程的放热低谷形成鲜明对比。焙烧过程的这种温度影响规律将增加能耗, 从而不利于实际生产过程。

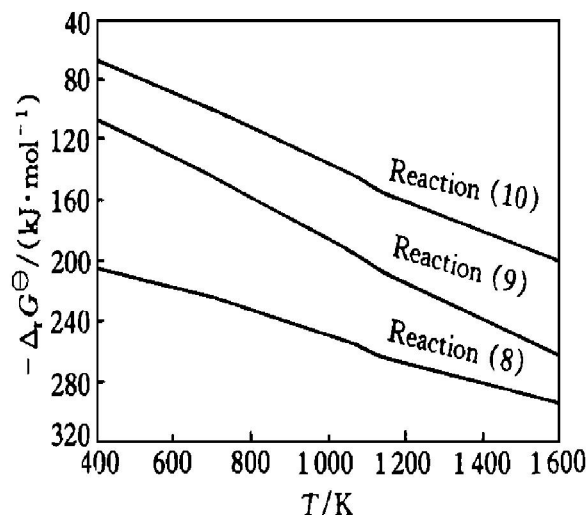


图6 传统碳酸钠焙烧过程的标准自由能变化与温度的关系

Fig. 6 Relation of free energy variation and temperature in conventional roasting process using sodium carbonate

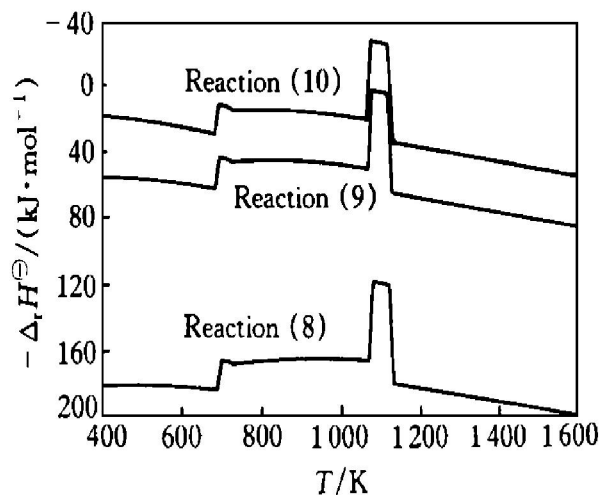


图7 传统碳酸钠焙烧过程的标准反应热与温度的关系

Fig. 7 Relation of reaction heat and temperature in conventional roasting process using sodium carbonate

根据以上的计算结果与分析可知, 无论从反应进行的热力学趋势及反应放热量来考察, 熔盐液相氧化过程都明显优于传统的氧化焙烧过程。

3 结论

(1) 热力学计算表明, 铬(镁)铁矿在 400 ~ 1 000 K 温度范围内在氢氧化钠熔盐中被空气或氧气氧化成铬酸钠的热力学趋势很大。该氧化反应为强放热反应, 在极高的水分压、极低的氧分压和极宽的温度范围内都能进行, 并表现为按 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的顺序减弱趋势。

(2) 从热力学角度考虑, 用空气作氧化剂可以达到与氧气相同的效果。

(3) 铬(镁)铁矿在液相氧化过程中不会发生热分解, 而是进行反应分解。

(4) 对比于目前铬盐生产的焙烧工艺, 液相氧化过程具有更强的反应趋势和更宽的反应条件, 反应温度可下降 600 °C, 反应放热量也大得多, 且不排放二氧化碳气体。

REFERENCES

1 Cheng Siwei(成思危), Ding Yi(丁冀) and Yang Chunrong(杨春荣). Chromate Production Processes

(铬盐生产工艺). Beijing: Chemical Industry Press, 1987: 54.

- 2 Zhang Yi(张懿), Li Zuohu(李佐虎), Wang Zhikuan(王志宽) *et al.* Progress in Chemistry(化学进展), 1998, 10(2): 172.
- 3 Chen Jiayong(陈家镛) *et al.* The Research and Development of Hydrometallurgy(湿法冶金的研究与发展). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 569.
- 4 Gary L *et al.* PB88240529. 1988.
- 5 Zou Xing(邹兴), Zhang Yi(张懿), Li Zuohu(李佐虎) *et al.* Engineering Chemistry & Metallurgy(化工冶金), 1998, 19(2): 118.
- 6 Zheng Shili(郑诗礼), Zhang Yi(张懿) and Cui Jinlan(崔金兰). Computer and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 1998, 15(6).
- 7 Chen Xingmin(陈新民). Physical Chemistry(物理化学). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 31.
- 8 Liang Yingjiao(梁英教) and Che Yinchang(车荫昌). Thermodynamic Database Handbook of Inorganic Substances(无机物热力学数据库手册). Beijing: Chemical Industry Press, 1996.
- 9 Knacke O *et al.* Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Springer Verlag, Dusseldorf, 1991.

Thermodynamic analysis on new reaction system of liquid phase oxidation of chromite in molten salt

Zheng Shili, Zhang Yi

*Institute of Chemical Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100080, P. R. China*

Abstract: Using the thermodynamic calculation software designed by the author, the thermodynamic calculation and analysis of the new process of liquid phase oxidation of chromite show that the new process holds strong reacting tendency, high exothermic quantity and wide reaction conditions at low temperature. In comparison with the conventional high-temperature roasting process for present chromate production using sodium carbonate as reaction media, the process of liquid phase oxidation of chromite in the molten salt of sodium hydroxide is much more advantageous.

Key words: chromite; molten salt; liquid phase oxidation; thermodynamics

(编辑 袁赛前)