

熔盐氯化生产 TiCl_4 过程中固含量控制技术研究

张苏新

(河北钢铁集团承德分公司, 河北 承德 067102)

摘要: 针对熔盐氯化各工序中固含量偏高、波动大、控制困难的问题, 对氯化工序全流程 TiCl_4 固含量展开了调研。调查结果表明, 淋洗罐内固含量偏高、冷凝工序温度控制偏高造成粗 TiCl_4 固含量偏高和沉降过程效果不明显。针对调查结果, 提出了熔盐氯化炉欠氯反应技术、收尘室和淋洗系统温度控制技术以及沉降控制技术等项措施, 有效降低了淋洗罐和粗 TiCl_4 中的固含量, 使淋洗罐内的固含量稳定控制在 200 g/L 以内, 平均值为 133.62 g/L; 粗 TiCl_4 中的固含量控制在 15 g/L 以下, 减小了固含物对氯化系统和成品的影响, 为氯化系统的稳定运行提供了保障, 为粗 TiCl_4 精制的产能提高奠定了基础。

关键词: 熔盐氯化; 固含物; 固含量; 欠氯反应技术; 沉降控制技术

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2018)05-042-05

Research on Control Technology of Solid Content in Process of Production of TiCl_4 by Molten Salt Chlorination

Zhang Suxin

(Hebei Iron and Steel Group Chengde Branch, Chengde 067102, China)

Abstract: In sight of the problems that high content, large fluctuation and uncontrollable of solid content, the solid content of TiCl_4 in the whole process of chlorination was investigated. The results show that the high solid content in leaching tank and the high temperature during the cooling process lead to the high solid content in the raw TiCl_4 and the settlement of solid is not obvious. Base on the results, several technologies are proposed, including insufficient chlorine technology in chlorination furnace, temperature control technology in dust collecting room and washing system and settlement control technology, the solid contents in raw TiCl_4 and leaching tank are decreased effectively. The solid contents in leaching tank can be stable controlled within 200 g/L with an average of 133.62 g/L, the solid contents in raw TiCl_4 is controlled within 15 g/L, the effect of solid on chlorination system and products is decreased and it provides a guarantee for the normal and stable operation of the chlorination system and lays a foundation for increase production capacity of refining crude TiCl_4 .

Key words: molten salt chlorination; solid inclusion; solid content; insufficient chlorine technology; settlement control technology

0 引言

熔盐氯化法是生产 TiCl_4 的重要方法之一, 该方法包括原料处理及运输、熔盐氯化、收尘室除尘、蒸气混合物淋洗、粗 TiCl_4 冷凝及沉降处理等工

序^[1-2]。而熔盐氯化过程中固含物的含量是影响各个工序能否正常进行的重要因素之一。例如, 若淋洗罐以及粗 TiCl_4 中固含量过高, 则易影响喷淋效果, 并造成换热管道堵塞、沙浆泵卡死、沉降效果急剧下降以及极易造成精制过程中加热电极烧损^[3-6]。因此, 以钙镁氧化物含量较高的钛渣为原料^[7], 采用熔盐法生产粗 TiCl_4 时, 要求淋洗罐中固含量控制在 200 g/L 以内, 粗 TiCl_4 中固含量控制在

收稿日期: 2018-01-31

通信作者: 张苏新(1984—), 男, 工程师。

15 g/L 以下，从而使氯化系统达到长期稳定运行的目的。但实际生产中发现，淋洗罐内固含量和粗 TiCl₄ 固含量均偏高且波动较大，为此，对熔盐氯化生产粗 TiCl₄ 过程中固含量展开调查，并根据调查结果采取相应的控制措施，以期实现熔盐氯化系统的长期稳定运行。

1 固含量控制现状

为探究熔盐氯化系统中固含量偏高的原因，对不同生产批次的熔盐氯化各工序中固含量进行测定，得到如图 1 所示结果。

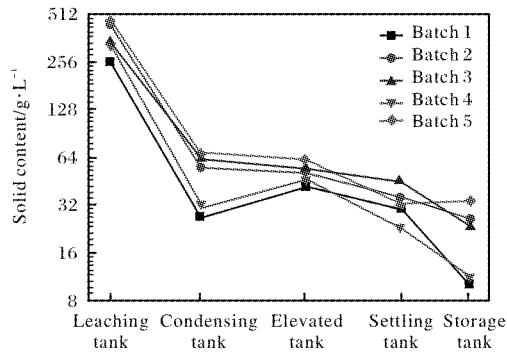


图 1 熔盐氯化各工序固含量测定结果

Fig. 1 Test results of the solid content in the molten salt chlorination process

从图 1 可以看出，熔盐氯化系统各工序中固含量大多呈下降趋势。其中淋洗罐内的固含量均偏高，平均值为 366.27 g/L，并且波动范围非常大，在 255.36 ~ 466.96 g/L 之间，这将影响沙浆泵的正常返浆。冷凝罐内的固含量平均值为 48.96 g/L，经高位槽后增加了 2.18 g/L，再经沉降后，固含量平均减少了 17.73 g/L，说明沉降处理工序具有一定的降低固含量的效果，但作用不显著，没有达到沉降的目的。此外，还发现储罐中固含量较沉降槽中平均减少了 12.51 g/L，说明静止放置粗 TiCl₄ 具有降低固含量的作用。通过对这 5 个生产批次的储罐中粗 TiCl₄ 测定，得到其固含量平均值为 20.9 g/L，波动范围为 10.05 ~ 33.97 g/L。

熔盐氯化不同批次的粗 TiCl₄ 产品中固含量的测定结果见图 2。从图 2 可以看出，氯化产出的粗 TiCl₄ 产品中固含量偏高，且波动较大。经深入分析认为，造成熔盐氯化过程各工序中的固含量高且波动大的主要原因包括：①熔盐氯化生产过程中产生了较多的固含物；②收尘、淋洗等工序中温度控制

不合理；③沉降作用未得到充分发挥。

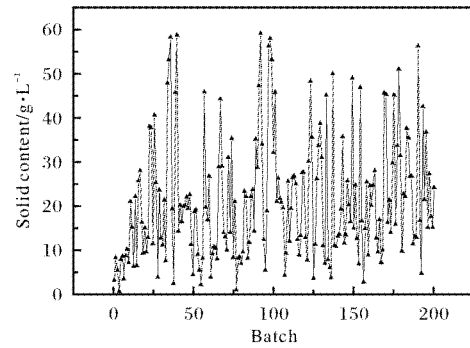


图 2 熔盐氯化不同批次粗 TiCl₄ 产品中固含量的测定结果

Fig. 2 Test results of solid content in raw TiCl₄ of different batches

2 固含量控制技术

2.1 欠氯反应控制技术

表 1 为淋洗罐内固含物的成分分析结果。从表 1 可以看出，淋洗罐内固含物的成分主要是 FeCl₃ 和其他杂质。其中，其他杂质来源于钛渣，而造成 FeCl₃ 含量偏高的原因是钛渣与氯气的配比不合理，氯气量偏大造成 TiO₂ 过度消耗，导致熔盐中的 TiO₂ 含量偏低，多余的氯气还与 FeO 反应，造成 FeCl₃ 量偏多。

表 1 淋洗罐内固含物的主要成分 (w/%)

Table 1 Main composition of solid inclusion in leaching tank

AlCl ₃	FeCl ₃	MgCl ₂	CaCl ₂	TiO ₂	C	Other impurities
3.14	48.94	0.38	0.2	0.55	0.29	46.51

熔盐氯化过程的主要化学反应及吉布斯自由能见表 2。在熔盐氯化反应中，FeO 与氯气反应生成 FeCl₂ 的吉布斯自由能小于生成 FeCl₃ 的吉布斯自由能，所以在熔盐氯化反应中以生成 FeCl₂ 为主。但是当熔盐氯化反应中氯气的配比相对较高时，FeCl₂ 会发生表 2 中反应(11)的反应。

在熔盐氯化反应过程中适当减少氯气的配比，使氯化反应在欠氯条件下进行，可以有利于固含量的减少。由表 2 可以看出，熔盐氯化反应在 750 ~ 800 °C 之间时，钛渣中铁的化合物与氯气反应的吉布斯自由能小于反应(3)的吉布斯自由能。所以钛渣中铁的化合物与氯气反应，会相应的减少或不利于反应(3)的进行，从而生成的 FeCl₃ 的量就会相对减少，进而达到减少系统中固含物的目的。

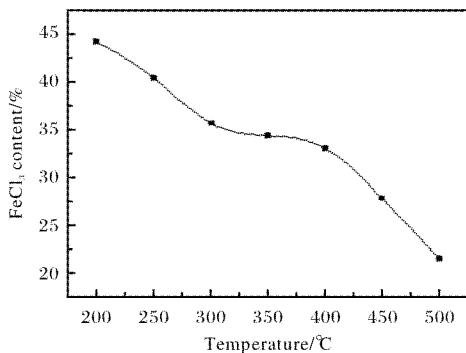
表 2 熔盐氯化过程的主要化学反应及吉布斯自由能

Table 2 The main chemical reaction of molten salt chlorination process and its Gibbs free energy

No.	Chemical equations	$\Delta G_{750}^{\ominus}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{800}^{\ominus}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	$1/2\text{TiO}_2 + 1/2\text{C} + \text{Cl}_2 = 1/2\text{TiCl}_4 + 1/2\text{CO}_2$	-102.112	-101.335
2	$\text{FeO} + 1/2\text{C} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2 + 1/2\text{CO}_2$	-218.088	-217.934
3	$2/3\text{FeO} + 1/3\text{C} + \text{Cl}_2 = 2/3\text{FeCl}_3 + 1/3\text{CO}_2$	-149.468	-148.154
4	$1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2\text{C} + \text{Cl}_2 = 2/3\text{FeCl}_3 + 1/2\text{CO}_2$	-162.632	-163.262
5	$\text{CaO} + 1/2\text{C} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + 1/2\text{CO}_2$	-207.808	-207.063
6	$\text{MgO} + 1/2\text{C} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 + 1/2\text{CO}_2$	-126.594	-126.696
7	$\text{MnO} + 1/2\text{C} + \text{Cl}_2 = \text{MnCl}_2 + 1/2\text{CO}_2$	-160.289	-160.101
8	$1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + 1/2\text{C} + \text{Cl}_2 = 2/3\text{AlCl}_3 + 1/2\text{CO}_2$	-82.556	-83.213
9	$1/2\text{SiO}_2 + 1/2\text{C} + \text{Cl}_2 = 1/2\text{SiCl}_4 + 1/2\text{CO}_2$	-65.853	-66.652
10	$1/3\text{V}_2\text{O}_5 + 1/6\text{C} + \text{Cl}_2 = 2/3\text{VOCl}_3 + 1/6\text{CO}_2$	-194.55	-196.382
11	$2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$	-8.702	-30.386

2.2 收尘室温度控制

钛渣加碳氯化反应产生的高温蒸气对出口温度有较大影响,会造成温度波动较大。而出口温度会影响收尘效果,进而影响淋洗系统中的固含量。收尘室温度对收尘渣中 FeCl_3 含量的影响见图 3。

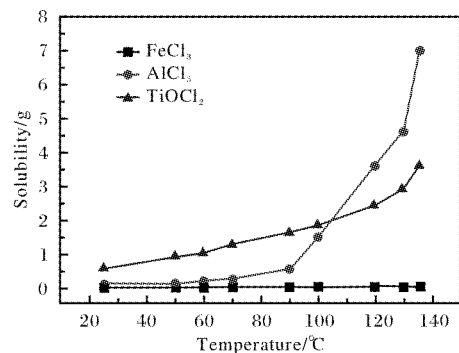
图 3 收尘室温度对收尘渣中 FeCl_3 含量的影响Fig. 3 Influence of dust chamber temperature on FeCl_3 content of sludge

从图 3 可以看出,收尘渣中 FeCl_3 含量随着收尘室温度的升高呈现逐渐下降的趋势。原因是随着收尘室温度的升高,不利于气态 FeCl_3 (FeCl_3 的熔点为 $304\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点为 $315\text{ }^\circ\text{C}$) 的冷却凝固结晶。熔盐氯化收尘室的出口温度设计值较高,为 $400\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$, 目的在于使 FeCl_3 在淋洗系统中富集,继而通过矿浆泵把这部分浆料返回氯化炉,维持氯化炉的温度稳定,并且 FeCl_3 是 TiO_2 熔盐氯化的催化剂,有利于 TiO_2 的氯化反应。但是实际生产中,由于原料中的

Fe 含量偏大,且熔盐的成分控制不稳定等原因,造成生成的 FeCl_3 量增多,严重影响系统的正常运行,所以必须降低收尘室的出口温度,以利于 FeCl_3 在收尘室内的沉降收集。而当收尘室的出口温度在 $200\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 时,会相对应的出现“稀渣”现象^[8],所以从图 3 和实际情况来看,收尘室的出口温度宜控制在 $250\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,若能进一步控制在 $300\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 则更佳。

2.3 淋洗系统温度控制

淋洗系统将部分 TiCl_4 气体及低沸点杂质冷却成液体,并同时会把收尘室内未被分离的高沸点杂质冷却下来,故淋洗下来的 TiCl_4 溶液中杂质含量较高。因此,控制淋洗温度对控制粗 TiCl_4 中固含量的影响较大。图 4 为部分高沸点杂质在 TiCl_4 中的溶解度^[3]。

图 4 固体杂质在 TiCl_4 中的溶解度Fig. 4 Solubility of some solid impurities in TiCl_4 medium

从图4可以看出, 固体杂质在 TiCl_4 中的溶解度随温度的升高而增大。当温度在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 固体杂质虽少, 但得到的粗 TiCl_4 产品也少, 同时产生的泥浆量大, 由于返炉量有限, 中间产品泥浆量大会逼停生产系统。当温度达到 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 溶解度增大加快。当前淋洗系统出口温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$, TiCl_4 中固含量偏高, 而降低淋洗系统出口温度能有效的降低 TiCl_4 中的固含量, 所以淋洗系统出口温度控制在 $90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 较为合理。在试生产过程中, 温度控制在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 系统相对稳定, 并且得到的产品中固含量减少。

2.4 沉降控制技术

熔盐氯化工艺流程中, 经过冷凝获得的粗 TiCl_4 通常含有许多成分复杂的悬浮物, 需要经过固液分离装置加以去除。由于悬浮物颗粒直径一般小于 $0.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$, 其沉降速度一般小于 $2\sim 5\text{ cm/h}$ ^[3], 按照浓密机中 TiCl_4 的高度计算, 沉降时间需 50 h 。图5为粗 TiCl_4 上清液中固含量随浓密机搅拌转速的变化曲线。

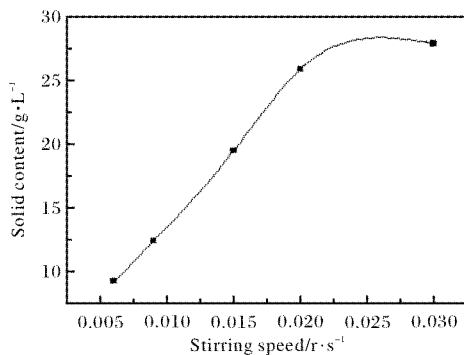


图5 浓密机搅拌转速对上清液中固含量的影响

Fig. 5 Effect of thickener agitation speed on solid content of supernatant

从图5可以看出, 浓密机内的粗 TiCl_4 上清液中固含量随着搅拌转速的增加而增加, 所以搅拌的转速越低, 浓密机的沉降效果越好。当搅拌转速为 0.006 r/s 时, 上清液的固含量为 9.29 g/L , 虽然相对于设计要求固含量仍较高, 但在此条件下沉降效果是相对理想的。然而, 转速也不是越低越好, 因为搅拌转速过低会造成用时过长以及固含物沉积在浓密机底部难以处理, 影响下批次沉降和系统正常运行。

3 固含量控制技术工业应用效果

固含量控制技术实施后, 淋洗罐内固含量的测

量结果如图6所示。淋洗罐是固含物储存罐和返浆设备, 熔盐氯化产生的固含物储存在淋洗罐内进行返炉, 以控制熔盐炉温度稳定。从图6中可以看出, 各批次的固含量大都在 200 g/L 以下, 平均固含量在 133.62 g/L 左右, 与控制技术实施前的平均固含量 336.27 g/L 相比, 降幅达 60% , 说明固含量控制技术效果显著, 能有效减少熔盐氯化系统中的固含物。固含物少有利于熔盐氯化各工序内的物料流动和矿浆泵返矿的稳定运行。

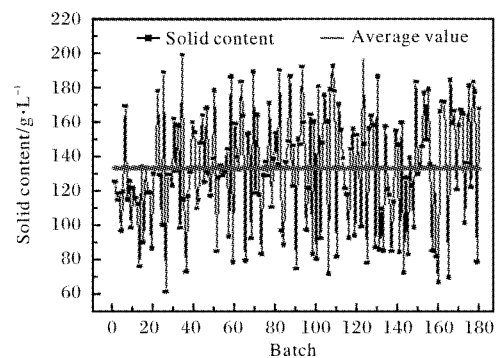


图6 控制技术实施后淋洗罐内固含量的变化情况

Fig. 6 The change of solid content in leaching after the implementation of control technology

熔盐氯化系统中淋洗工序的固含量控制效果明显, 使得后续工序中 TiCl_4 中的固含量也得到了较好的控制。沉降控制措施实施后, 粗 TiCl_4 中固含量控制情况如图7所示。

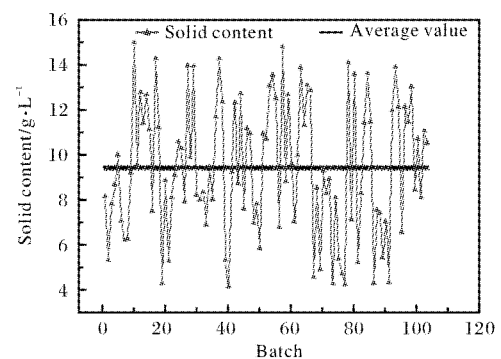


图7 控制技术实施后粗 TiCl_4 中固含量的变化情况

Fig. 7 The change of solid content in crude TiCl_4 after the implementation of control technology

从图7可以看出, 固含量控制技术措施实施后固含量得到了有效控制, 粗 TiCl_4 中的固含量平均值下降到 9.47 g/L , 在 $4\sim 15\text{ g/L}$ 之间波动, 波动范围相对减小。粗 TiCl_4 中的固含量低, 有利于氯化工艺的平稳运行和精制的稳定生产。

4 结 论

(1)通过对熔盐氯化全流程中固含量进行调查,掌握了各工序固含量的变化规律。调查结果表明,淋洗罐内的固含量平均值为 366.27 g/L,粗 TiCl₄ 中的固含量平均值为 20.9 g/L,淋洗罐内和粗 TiCl₄ 的固含量偏高且波动大。

(2)根据调查结果,有针对性的提出了熔盐氯化欠氯反应技术、收尘温度控制技术、淋洗系统温度控制及沉降控制技术。固含量控制技术措施实施后,淋洗罐内固含量大部分控制在 200 g/L 以下,平均固含量为 133.62 g/L 左右;粗 TiCl₄ 中的固含量平均值为 9.47 g/L,在 4~15 g/L 之间波动。通过以上技术的实施后,熔盐氯化系统中固含量降低效果明显。

(3)通过固含量控制技术的实施,解决了各工序中固含量偏高的问题,有效降低了粗 TiCl₄ 固含量,为 TiCl₄ 精制的稳定运行和产能的提高奠定了基础。

参考文献

- [1] 李开华. 攀枝花 74% 品位钛渣熔盐氯化研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(2): 7-12.
- [2] 谢刚. 熔盐理论与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 32-36.
- [3] 邓国珠. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 109-111, 151, 138-139.
- [4] 路辉, 王浩, 杨仁牧, 等. TiCl₄ 熔盐氯化炉熔盐体系恶化原因分析及稳定控制措施探究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(2): 16-22.
- [5] 阎守义. 谈海绵钛生产的无筛板沸腾氯化与前苏联的熔盐氯化[J]. 轻金属, 2011(增刊1): 307-310.
- [6] 路辉, 杨仁牧, 蒙钧, 等. 熔盐氯化生产粗 TiCl₄ 固含量偏高的原因分析[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(5): 5-9.
- [7] 李大成, 周大利, 刘恒. 镁热法海绵钛生产[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 138-142.
- [8] 刘长河, 李俊强. 熔盐氯化反应机理的研究[J]. 钛工业进展, 2011, 28(6): 27-33.
- [9] 刘禹明, 王伟, 钱鑫. 大型无筛板沸腾氯化技术及装备的研发与应用[J]. 钛工业进展, 2014, 31(1): 35-37.
- [10] 阎守义, 刘禹明. 无筛板沸腾氯化与熔盐氯化生产 TiCl₄ 工艺浅析[J]. 钛工业进展, 2013, 30(1): 8-11.
- [11] 田键, 张祥, 黄季宇, 等. 沸腾氯化生产 TiCl₄ 工艺分析及氯化废料的综合利用[J]. 钛工业进展, 2018, 35(3): 6-10.

国内外新闻

超大 3D 打印钛合金复杂零件在昆明理工大学诞生

9月7日,经过200多个小时的持续工作,一个接近设备成形空间极限的超大尺寸钛合金复杂零件在昆明理工大学增材制造中心试制成功。该钛合金复杂零件尺寸达 250 mm × 250 mm × 257 mm,零件及支撑总质量超过 21 kg,是迄今为止利用激光选区熔融方法成形的最大单体钛合金复杂零件。

激光选区熔融是金属 3D 打印方法中的一种,它以激光为热源,依照零件离散后的形状数据对铺好的金属粉末进行扫描,使金属粉末逐点熔化堆积,实现金属零件直接制造。通过这种方法制造出的金属零件力学性能优良、表面质量好、尺寸精度高,是金属 3D 打印领域的研究热点。但是,在金属激光 3D 打印过程中,会产生很高的残余应力,复杂结构零件成形时的应力变形、开裂等问题,尤其是激光 3D 打印钛合金时,这些问题更为突出。为此,昆明理工大学黎振华教授及其合作团队在粉末性能控制、构件结构与位置优化、支撑设计与应力释放、远程监控等方面开展了大量前期工作,并最终确定试验方案,为完成大型复杂钛合金零件打印积累了宝贵的经验。

(来源:科技日报)