

氯化钛白氧化反应器结疤数值模拟

李冬勤 杜 明 周艾然 陆 平

(攀钢集团研究院有限公司 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 针对某氯化钛白氧化反应器内结疤现状 结合试验分析和数值模拟结果 分析了氧化反应器内结疤产生的原因, 得出以下结论: 在氧化反应器四氯化钛进料环缝前 结疤主要原因在于高温气体受低温壁面影响而附着停留。增加反应器壁面温度 减少气体的液化是解决环缝前结疤的关键措施。氧化反应器的结构直接影响混合流体的流动状态。增加氧化反应器四氯化钛进料环缝宽度 优化四氯化钛与氧气混合动量比 能有效缓解氧化反应器四氯化钛进料环缝后结疤问题。氧化反应器内疤料的形成减小了管道内径 使系统压力急剧升高 直接导致停炉 缩短系统运行周期。

关键词: 氯化钛白; 氧化反应器; 结疤 数值模拟

中图分类号: TF823 ,TQ621 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2018)06-0034-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2018.06.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Numerical Simulation on Scabbing in Oxidation Reactor for Chloride Process Titanium Dioxide

Li Dongqin ,Du Ming ,Zhou Airan ,Lu Ping

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Combined with the experimental analyses and numerical simulation, the factors influencing the scarring were analyzed based on the current situation of scarring in an oxidation reactor for chloride process titanium dioxide. The results show that the high temperature gas tends to adhere on the cold wall of gap before TiCl_4 feeding, causing scabbing of the oxidation reactor. The ways to prevent scabbing before feeding gap include the enhancement of wall temperature of the reactor and decrease of the gas liquefaction. The fluidization state of mixed fluids is affected by the structure of the oxidation reactor. Increasing the width of feeding gap and optimizing the momentum ratio of TiCl_4 and O_2 can effectively prevent and decrease the scabbing after the feeding gap. The scabbing reduces the inner diameter of the reactor and increases the system pressure dramatically, which leads to shutdown of the furnace and shortens the operation cycle.

Key words: chloride process titanium dioxide, oxidation reactor, scarring, numerical simulation

0 引言

氯化法制备钛白粉因其流程短、污染小、产品质量高而成为钛白粉生产的主要方法,特别是欧美发达国家氯化法工艺基本取代了硫酸法工艺。国内对氯化钛白制备工艺的研究始于 20 世纪 60 年代,由于该技术长期被杜邦等欧美企业所垄断^[1],加上工艺条件苛刻、技术难度大,国内的研究工作进展较为

缓慢,其中氧化反应器运行周期短是国内研究的瓶颈。炉内短时间内结疤导致氧化炉系统压力快速增加,最终导致停产。

不少学者已对一些结构的氧化反应器结疤原因进行了分析研究^[2-3],姜志刚^[4]、张兵兵^[5]考察氧化反应器射流环结构对结疤的影响,结果表明交叉射流混合能够实现均匀快速的分子状态混合。另外,还有学者采用不同的方法对交叉混合管式反应器内

流体流动状况进行了研究^[6-7]。

目前,利用仿真模拟技术分析流场、温度与结疤之间相互影响的研究报道还较少,工业大型氯化钛白氧化反应器是氧化工艺过程中的关键设备,笔者基于试验分析结果,利用数值仿真软件 ANSYS,对工业氧化炉 1:1 三维模型进行仿真计算,直观地展示氧化反应器内物料的流场状况,分析结疤原因,同时提出减弱结疤、延长运行周期的生产措施,用于指导氧化反应器生产实践。

1 结疤分析

氧化反应器中的主反应为 TiCl_4 与氧气发生的气相氧化反应,其化学反应方程式如(1)所示:



四氯化钛气相氧化反应具有温度高、反应快的特点,反应温度高达 1 400~1 500 °C,局部温度更高,反应时间只有几毫秒,反应后生成的固相二氧化钛粒子为 0.15~0.35 μm。小颗粒粒子在常温下便具有聚合性能,在高温下尤其明显。在氧化反应器内,四氯化钛不断被氧化生成细小的二氧化钛粒子,如果部分粒子粘附在反应器内壁,并不断长大、烧结,便导致了工业氯化法钛白生产过程中一个亟待解决的问题—氧化反应器结疤。结疤的产生最终将导致停炉。图 1 为某企业工业氧化反应器结疤实物图及结疤示意。

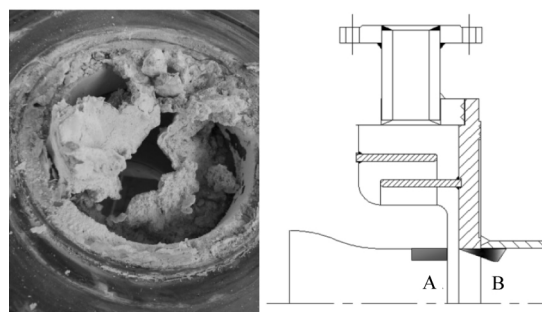


图 1 氧化反应器结疤实物图及结疤示意
Fig.1 Scabbing in the oxidation reactor

由图 1 可知,结疤主要发生在四氯化钛进料环缝前后,如示意图中疤料 A 和疤料 B。四氯化钛进料环缝前疤料主要含 30% 的 TiO_2 及 60% 熔点为 800 °C、沸点为 1 300 °C 的某添加剂,而环缝后疤料 90% 以上为 TiO_2 。

为分析氧化反应器内疤料性质,分别将四氯化钛环缝前和环缝后疤料在不同温度马弗炉中进行高温煅烧,并观察冷却后物料的物理性质。

由图 2 可以看出,在 850 °C 条件下煅烧的样品,冷却物料基本呈细小颗粒状;而温度超过 1 200 °C 后,熔化为液态的疤料在冷却后形成了坚硬的块状。

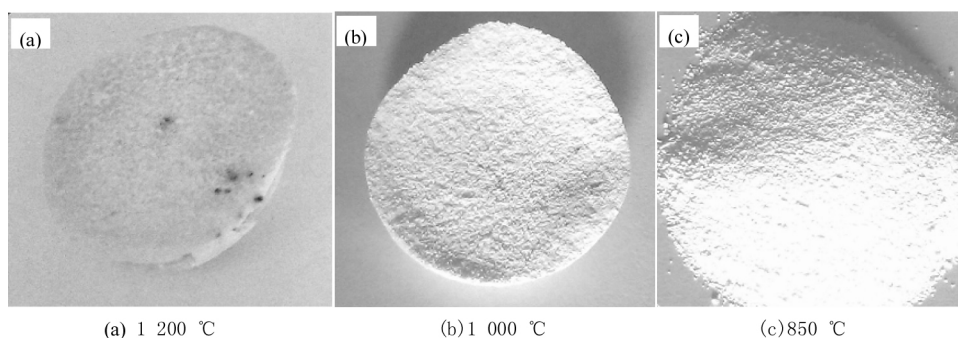
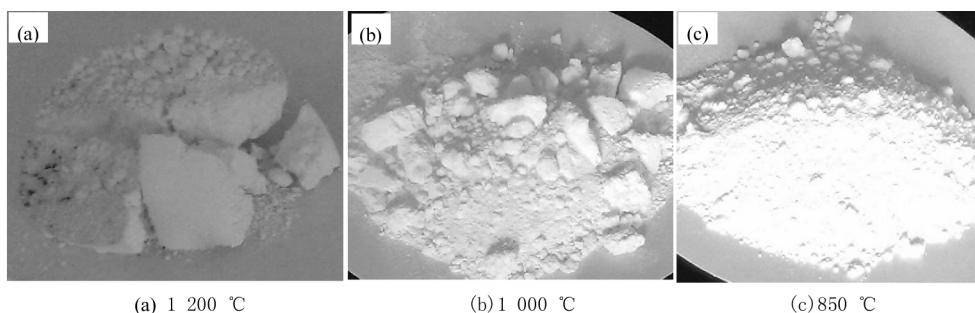


图 2 环前疤料 A 高温煅烧冷却后状态
Fig.2 Scabbing A after calcination at high temperatures

由图 3 可以看出,疤料 B 在 1 000~1 200 °C 出现比较明显的烧结现象,而在氧化反应器内部,四氯化钛和热氧的反应区域温度为 1 600~1 800 °C,局部温度甚至更高。在高温条件下, TiO_2 颗粒(熔点为 1 843 °C)存在液化的可能,因此在遇到低温壁面后会导致冷凝附着;同时,由于新生的细小 TiO_2 颗粒在高温条件下凝聚成团的倾向强烈,如果不能在

冷却前被分散,粘附到低温的反应器壁面后,则容易聚集长大,最后烧结产生结疤。

从上述试验结果可知,氧化反应器内结疤与反应器温度有密切联系,而氧化反应是在高温高压下进行,因此笔者利用仿真软件对氧化反应器内温度分布、流场变化及压差进行模拟,从而研究温度、流场与反应器结疤间的关系。



(a) 1 200 °C

(b) 1 000 °C

(c) 850 °C

图 3 环后疤料 B 高温煅烧冷却后状态

Fig.3 Scabbing B after calcination at high temperatures

2 数值模型

2.1 物理模型

笔者采用的氧化反应器模型为某企业实际生产使用的氧化反应器原型,采用 solidworks 绘图软件建立氧化反应器三维物理模型。

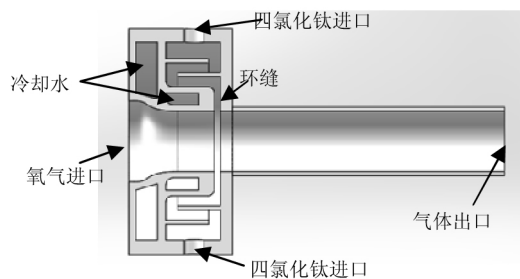


图 4 氧化反应区三维模型

Fig.4 Model of oxidation reactor

2.2 数学模型

质量守恒方程^[8-9],也称连续性方程,表述为:单位时间内流入、流出控制体的总质量等于控制体内质量随时间的变化量。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left[\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} \right] = 0 \quad (2)$$

式中 μ, v, w 分别为 x, y, z 方向的速度分量,单位为 m/s 。

动量守恒方程,其物理学原理为牛顿第二定律,表述为:系统中动量随时间的变化率等于系统中各作用力的合力。

x 方向

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u V) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + \rho f_x \quad (3)$$

y 方向

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v V) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + \rho f_y \quad (4)$$

z 方向

$$\frac{\partial(\rho w)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho w V) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + \rho f_z \quad (5)$$

式中, f_x, f_y, f_z 分别为 x, y, z 方向上的单位质量力,单位为 m/s^2 。 V 为速度, m/s ; p 为压力, N ; ρ 为密度, kg/m^3 。

能量方程是分析计算热量传递过程的基本方程之一,其物理学原理为热力学第一定律,通常表述为:流体微元内能量的变化率等于流入微元内的净热量、体积力和表面力对微元做功的功率之和。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho \left(e + \frac{V^2}{2} \right) V \right] = \rho \dot{q} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \\ \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial(u p)}{\partial x} - \frac{\partial(v p)}{\partial y} - \frac{\partial(w p)}{\partial z} + \frac{\partial(u \tau_{xx})}{\partial x} + \\ \frac{\partial(u \tau_{yx})}{\partial y} + \frac{\partial(u \tau_{zx})}{\partial z} + \frac{\partial(v \tau_{xy})}{\partial x} + \frac{\partial(v \tau_{yy})}{\partial y} + \frac{\partial(v \tau_{zy})}{\partial z} + \frac{\partial(w \tau_{xz})}{\partial x} + \\ \frac{\partial(w \tau_{yz})}{\partial y} + \frac{\partial(w \tau_{zx})}{\partial z} \rho f \cdot V \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $\dot{q}$ 为单位质量的体积加热率, J/m^3 ; k 为热导率, $\text{W/(m} \cdot \text{K)}$; T 为温度, K ; e 为单位质量内能, J 。

将三维模型导入 ANSYS 软件中进行网格划分,根据表 1 参数进行边界条件设置,采用标准的 $\kappa-\epsilon$ 湍流模型、组分输运模型和 SIMPLE 算法进行求解。

表 1 氧化反应器边界条件

Table 1 Boundary conditions of oxidation reactor

	流量/($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$
氧气进口	1 000	1 600
四氯化钛进口	5 240	450
冷却水入口	250~2 000	25~35

3 模拟结果分析

3.1 不同冷却水条件对壁面温度场的影响

相同的冷却水流量下,冷却水进口温度越高,环缝前壁面温度越高,越有利于预防结垢的产生。由于冷却水在加热过程中易结垢,因此,必须保证冷却水出口温度不大于 45 °C。根据模拟结果,冷却水进口温度为 35 °C 时,流量须大于 1 000 kg/h,对应环缝前壁面温度小于 420 °C。冷却水进口温度为 25 °C 时,流量须大于 500 kg/h,对应壁面温度小于 430 °C。为得到较高的壁面温度,应选择冷却水进口温度为 25 °C,流量为 500 kg/h。在此条件下壁面温度

及流体温度分布如图 6 所示。

通过计算发现,由于低温四氯化钛和冷却水的作用,环缝前器壁最高温度为 704 K (431 °C),而靠近壁面流体最低温度为 1 359 K (1 086 °C),远低于流体中添加剂沸点 1 573 K (1 300 °C),因此,气态添加剂受低温的氧化反应器壁面的影响而在内壁上冷凝成液体,同时粘附氧化反应新生成的 TiO_2 晶粒,在冷壁面上的凝固、沉积,被高温气体烧结形成疤料。

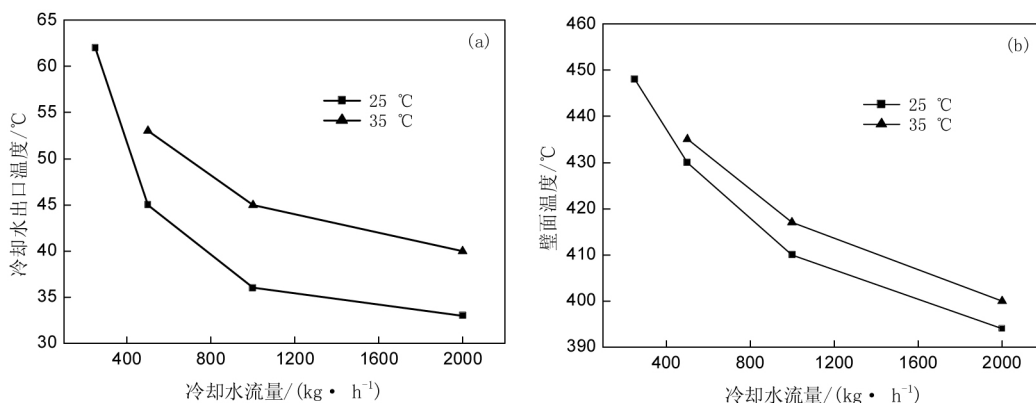


图 5 不同冷却水进口温度对反应区壁面温度场的影响

Fig.5 Effect of inlet temperature of cooling water on wall temperature of reaction zone

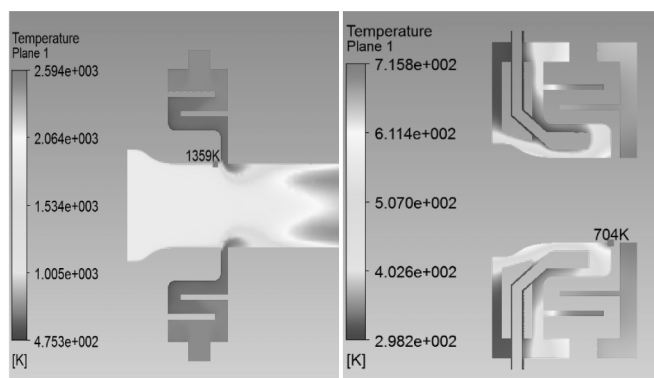


图 6 Inconel 合金氧化反应器内温度分布

Fig.6 Temperature distribution in oxidation reactor of Inconel

因此,环缝前结垢的预防关键在于提高此处壁面温度和流体最低温度,减少或阻止气体在壁面冷凝。由于冷却水出口温度受限,而若不用冷却,壁面温度会超过 Inconel 合金的规定使用温度,因此,考虑将反应区材质改为耐高温陶瓷 Cerox-700,同时取消冷却水加入,温度分布模拟结果如图 7 所示。

根据模拟结果,由于环缝前耐高温陶瓷壁面最高温度为 1 091 K (818 °C),而靠近壁面流体最低温度为 1 613 K (1 340 °C),接近添加剂沸点,壁面和流体温度的升高缓解了气体的液化现象,减弱了因

冷凝附着于壁面引起的结垢,能有效延长反应器运行周期。

3.2 动量比对流场的影响

在相同的物料流量条件下,改变四氯化钛进料环缝宽度(表 2),以控制四氯化钛与氧气混合的动量比,研究不同动量比对内部流场的影响,有助于分析氧化反应器内结垢的原因。

由于新生的二氧化钛细小晶粒在高温条件下,容易相互碰撞并迅速团聚长大,因此环缝后应当快速降低流体温度,并以高的流速通过高温区域。

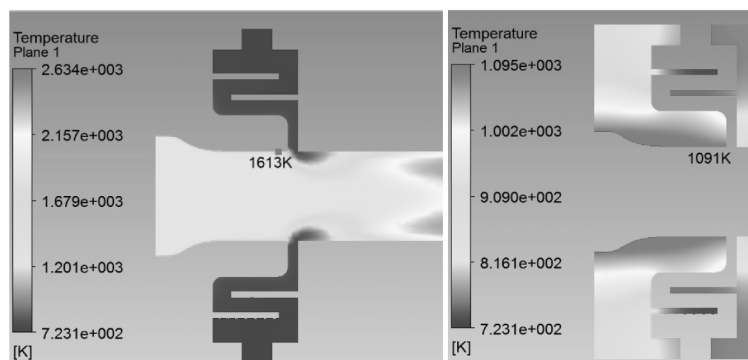


图 7 耐高温陶瓷氧化反应器内温度分布

Fig.7 Temperature distribution in oxidation reactor of high temperature ceramics

在实际生产中发现,图 8 中环缝后红色标记区域会出现结疤现象,分析其原因与此处流体出现回流漩涡有关。由氧化炉仿真模拟结果(图 8)分析,环缝为 14 mm,即动量比为 3.75 时,标记处速度较小,且出现了较明显的回流漩涡;随着环缝的增大,流体混合动量比减小,当环缝为 25 mm,即动量比为 2.1 时,靠近壁面的流体流线基本平行于轴向方向,消除了漩涡等死区的存在,大大改善了流场效果。新生的二氧化钛晶粒能顺利通过易结疤区,有助于减

轻或消除结疤的产生。

表 2 动量比与环缝宽度对应关系表
Table 2 Correspondence of momentum ratio and feeding gap width

环缝宽度/mm	四氯化钛与氧气动量比
14	3.75
17	3.1
20	2.63
25	2.1

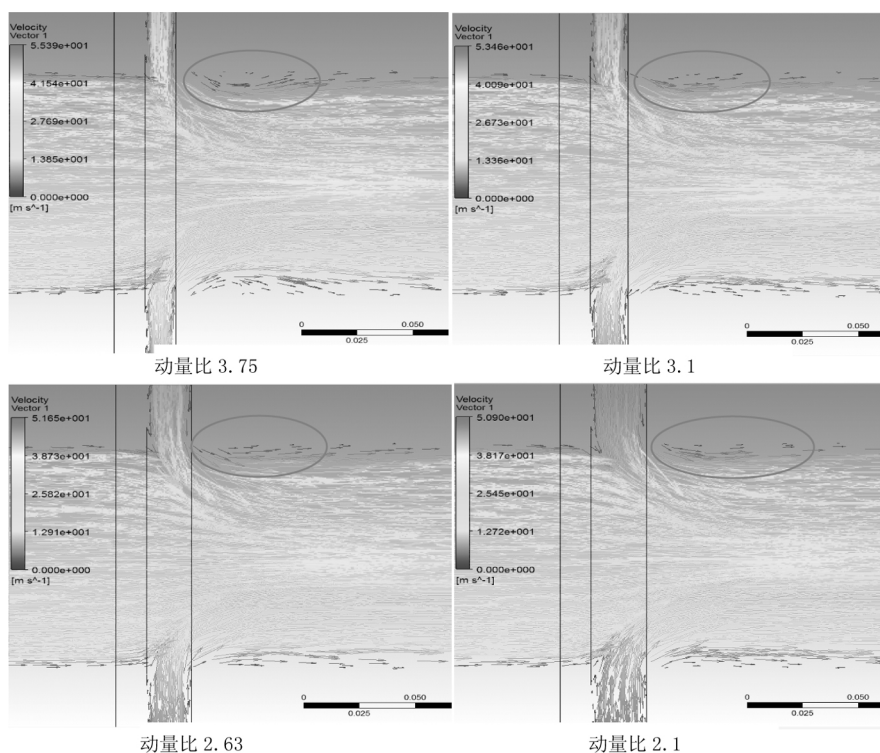


图 8 不同动量比对流场的影响

Fig.8 Effect of momentum ratio on flow field

3.3 氧化反应器结疤对流场的影响

氧化反应炉内压差是反应器内结疤的一个反应指标,由于炉内结疤状况无法直观地进行观察,从而不能实时地与炉内压差进行关联,通常的做法是经过几轮停炉后,找到结疤最严重时对应的压差,作为生产停炉的参考。其缺点在于研究初期,氧化反应器系统复杂,导致停炉的因素较多,要确定结疤最严重时对应的压差,需经过较长时间的试验,而利用仿真软件,可以大大缩短研究周期,及时得到不同结疤程度所对应的氧化炉压差,用于指导氧化反应器生产实践。图 9 为氧化炉压差与反应器内结疤率的关系曲线,图 10 为不同结疤程度对应流场分布。

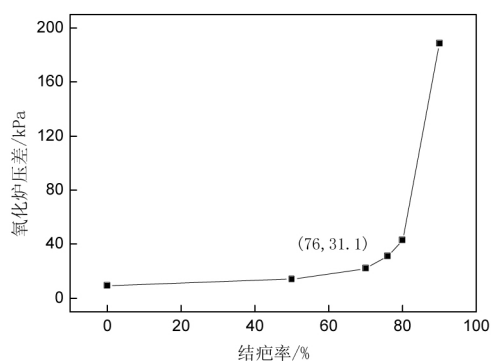


图 9 氧化炉压差与结疤率关系
Fig.9 Relationship between scarring ratio and pressure difference of oxidation reactor

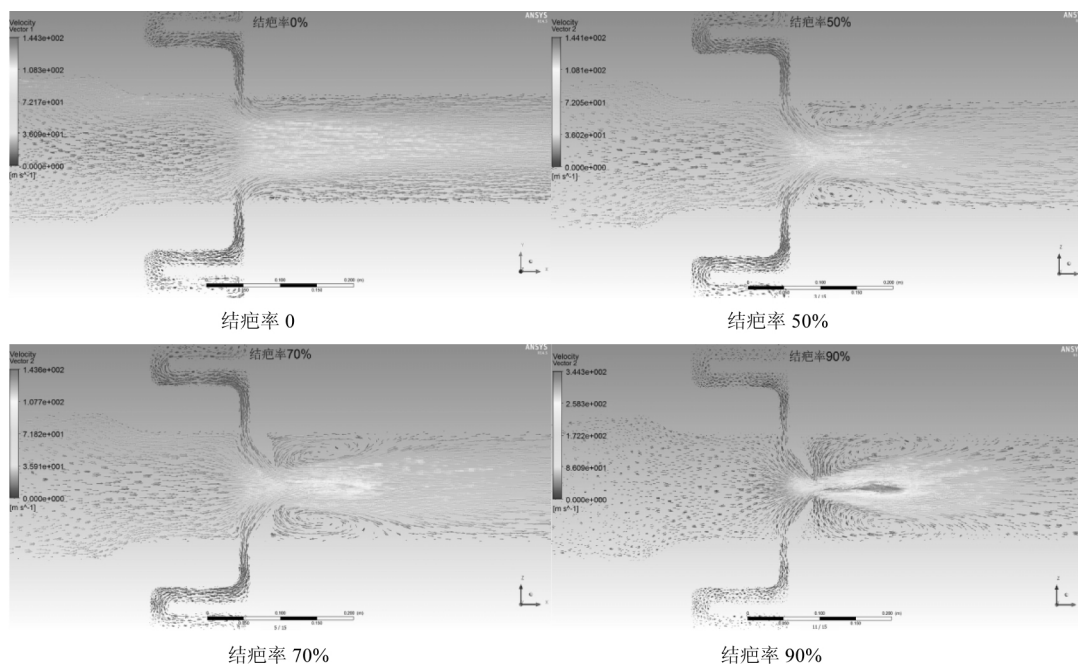


图 10 不同结疤程度对流场的影响
Fig.10 Effect of scarring on flow field

由图 7 可以看出,当结疤率小于 76% 时,氧化炉内压差升高缓慢,当结疤率大于 80% 后,炉内压差急剧增加。从流场结果(图 8)来看:当无结疤时,在环缝出口附近,基本无旋流现象;当结疤程度为 50% 时,氧化反应器管道横切面堵塞一半,环缝后出现较大旋流,更加剧了结疤的进一步生成。当结疤程度为 70% 时,形成的旋流增大,中心流体速度随之增加,且流向紊乱。当结疤程度达到 90% 时,流体中心速度超过 300 m/s,与边缘流体速度差较大,旋流严重,流场不稳定,影响产品粒度及质量。

根据模拟结果中氧化炉压差与结疤率关系,结疤率小于 76% (压差小于 31.1 kPa) 时,压差变化较小,实际生产中,为保证氧化炉安全生产,以氧化炉压差大于 30 kPa 作为生产停炉指导标准。

4 结论

氧化反应器内结疤直接影响系统运行周期,通过对结疤物料的烧结试验现象及三维数值仿真计算结果分析,得到以下结论:

1) 在氧化反应器四氯化钛进料环缝前,结疤主

要原因在于流体受低温壁面影响而附着停留,增加反应器壁面温度,减少气体的液化是解决环缝前结疤的关键措施。

2) 氧化反应器的结构直接影响着混合流体的流动状态,氧化反应器四氯化钛进料环宽度的增加,优化了四氯化钛与氧气混合动量比。动量比为 2.1 时能有效

地缓解氧化反应器四氯化钛进料环缝后结疤问题。

3) 氧化反应器内结疤扰乱了四氯化钛与氧气的混合流场,出现回流区,加快结疤的产生;同时,疤料的形成减小了管道内径,使系统压力急剧升高,直接导致停炉,缩短系统运行周期。根据模拟结果,实际生产中以氧化炉压差大于 30 kPa 为生产停炉指导标准。

参考文献

- [1] Wu You. Summary on characteristics of oxidation reactor for titanium dioxide production by chloride process [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(2): 92-96.
(吴优. 国外氯化法钛白氧化反应器特点及分析 [J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(2): 92-96.)
- [2] Jiang Haibo, Li Chunzhong, Lü Zhimin, *et al.* Sclering mechanism on the oxidation reactor wall in TiO_2 synthesis with chloride process [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2001(2): 152.
(姜海波, 李春忠, 吕志敏, 等. 氯化钛白氧化反应器壁结疤机理 [J]. 华东理工大学学报, 2001(2): 152.)
- [3] Wang Yafeng, Li Junfeng, Zhang Bingbing, *et al.* Anti-scarring technical status and evaluation of titanium white oxidation reactor [J]. Journal of Henan Science and Technology, 2015, 16: 124-126.
(王亚锋, 李俊峰, 张兵兵, 等. 氯化钛白氧化反应器防结疤技术现状及评价 [J]. 河南科技, 2015, 16: 124-126.)
- [4] Jiang Zhigang, Qian Jianhua. Study on scar factors in oxidation reactor [J]. Journal of Bohai University, 2014, 35(1): 84-87.
(姜志刚, 钱建华. 氧化反应器结疤因素研究 [J]. 渤海大学学报, 2014, 35(1): 84-87.)
- [5] Zhang Bingbing, Li Junfeng, Liu Shaojun, *et al.* Study on factors of reducing scarring in oxidation reactor of titanium dioxide by chlorination [J]. Henan Chemical Industry, 2014, 31: 54-55.
(张兵兵, 李俊峰, 柳少军, 等. 氯化法钛白粉氧化反应器降低结疤因素研究 [J]. 河南化工, 2014, 31: 54-55.)
- [6] Lü Zhimin, Li Chunzhong, Cong Dezi, *et al.* Study on hybrid characteristics of jet in oxidation reactor of titanium dioxide by chlorination [J]. Chemical Engineering, 2001, 29(3): 25-28.
(吕志敏, 李春忠, 丛德滋, 等. 氯化法制备钛白氧化反应器内射流混合特性研究 [J]. 化学工程, 2001, 29(3): 25-28.)
- [7] Xie Rong, Sun Min, Huang Zhongyue, *et al.* Numerical simulation of alternating flow field in tubular reactor [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2000, 40(3): 313-316.
(谢蓉, 孙民, 黄钟岳, 等. 管式反应器中交混流场的数值模拟 [J]. 大连理工大学学报, 2000, 40(3): 313-316.)
- [8] Chen Changzhi. Engineering fluid mechanics [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
(陈长植. 工程流体力学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.)
- [9] Anderson John D. Computational fluid dynamics [M]. Wu Songping, Liu Zhaomiao. Beijing: China Machine Press, 2007: 6.
((美) 约翰 D. 安德森. 计算流体力学基础及其应用 [M]. 吴颂平, 刘赵淼 译. 北京: 机械工业出版社, 2007: 6.)

编辑 杨冬梅

攀枝花进入管道天然气时代

2018 年 11 月 23 日,来自缅甸的天然气通过攀枝花输气站,输送到攀枝花钒钛高新区的工业用户。这标志着中缅油气楚雄至攀枝花天然气管道正式投产通气,攀枝花由此进入管道天然气时代。

中缅油气楚雄至攀枝花天然气管道工程是国家重点建设项目。该管道始于中缅天然气楚雄分输站,途经云南省楚雄州、牟定县、大姚县、元谋县、永仁县以及四川省攀枝花市仁和区,止于攀枝花输气站。管道线路长度 190.96 km,管径 610 mm,设计压力 6.3 MPa,设计输气量 20 亿 m^3/d ,总投资 10.4 亿元。楚攀天然气管道的投运,将为我市能源结构调整、产业转型升级增添新动能。将有利于我市发展低碳经济、改善投资环境、推进经济高质量发展,进一步提升人民群众生活品质。

随着管道建设推进,覆盖面提升,这条管道的民生效益、战略效益、生态环境效益、资源效益、经济效益将得到更大的体现。

<http://www.pzhhol.com/a/2018/1124/152958.html>