

海绵钛中杂质元素 Al 来源及控制技术研究

朵云霞, 王丽娟, 李 仪, 魏治中

(洛阳双瑞万基钛业有限公司, 河南 洛阳 471003)

摘 要: 对克劳尔法生产过程海绵钛中 Al 杂质的来源进行了分析, 主要为原料四氯化钛以及原料镁所引入。随后主要对四氯化钛的 Al 杂质元素的来源进行分析, 采取在氯化工序中通水蒸气的措施进行除铝, 当通水量在 10 kg/h 时, 就能达到 84.22% 的除铝效果; 同时对原料镁中带入的 Al 的来源进行分析, 并通过加入精炼剂来进行除杂, 当精炼剂加入量达到 20 kg/t 时, 除杂效果优异。又因为海绵钛钛坨在生成期间, 受反应过程影响, 杂质元素 Al 在海绵钛中分布并不均匀, 因此要生产高质量海绵钛, 需要从源头进行 Al 元素的除杂。

关键词: 海绵钛; Al 含量; 四氯化钛; 粗镁; 精制

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)01-0036-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.01.006

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Source analysis and control technology of impurity Al in titanium sponge

Duo Yunxia, Wang Lijuan, Li Yi, Wei Zhizhong

(Luoyang Sunrui Wanji Titanium Industry Co., Ltd., Luoyang 471003, Henan, China)

Abstract: The sources of impurity Al in titanium sponge produced by the Kroll process were analyzed. The impurity Al is mainly derived from titanium tetrachloride and magnesium. Based on the source analysis of Al in titanium tetrachloride, water vapor was introduced for Al removal from titanium tetrachloride during the chlorination process, where 84.22% of Al removal ratio can be obtained at 10 kg/h of water dosage. At the same time, Al in magnesium was removed by adding refining agent, and a favorable effect can be obtained at 20 kg/t of refining agent amount. Influenced by the reaction process for titanium sponge formation, Al is not evenly distributed in titanium sponge. Therefore, it is necessary to carry out Al removal measures from the source materials to produce high-quality titanium sponge.

Key words: titanium sponge, aluminum, titanium tetrachloride, coarse magnesium, refining

0 引言

钛及其合金具有耐腐蚀性能好、耐热性能优良、密度小、比强度高、无磁等一系列优良特性, 主要应用于航空工业、国防军工以及其他工业。其中, 在航空工业的应用需求最大, 约占 50%, 主要用于飞机和发动机的制造。而在我国钛材主要应用于化工领域, 与全球相比最主要的差别在航空领域, 全球范围内航空用钛材始终占据钛材总需求的 53% 左右,

而国内航空航天用钛材的比例仅为 20%, 说明我国航空用钛材市场还存在较大潜力。作为航空用材的上游产品海绵钛, 对其品质的要求也越来越高。

海绵钛生产工艺流程复杂、技术难度大, 目前仅有中国、俄罗斯、美国、日本等少数几个国家具备生产能力, 主要采用镁还原法进行生产。将原料金属镁及四氯化钛进行还原反应, 生成海绵钛^[1-2]。海绵钛中杂质元素较多, 有铁、铝、氧、氮等, 杂质

收稿日期: 2021-07-29

作者简介: 朵云霞 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要从事海绵钛冶炼工艺技术研究, E-mail: duoyunxia949@163.com。

元素的存在影响海绵钛的硬度^[3],杂质元素含量越高,布氏硬度越大,质量越差。其中铁、氧等杂质元素的控制手段已经非常成熟,氮元素主要为空气带入,提升反应器密封性就能有效降低海绵钛氮含量,杂质铝元素的控制手段虽有报道,但并未进行具体的研究。一般海绵钛中含有的杂质元素 Al 是从原料带入的,在反应过程中存在 Al 杂质元素,易生成氯化铝,与原料四氯化钛协同作用,加速对设备的腐蚀,同时影响海绵钛的质量。因此弄清海绵钛产品 Al 杂质来源,提出其降低措施,解决铝杂质对产品质量的影响,具有很重要的意义。笔者主要从海绵钛杂质铝元素的来源及具体控制手段来进行分析。

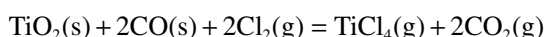
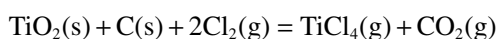
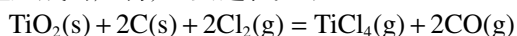
1 海绵钛 Al 元素来源及分析

目前国内大多用镁热法生产海绵钛,主要原料为四氯化钛和金属镁,而四氯化钛则由金红石或高钛渣与氯气进行氯化反应生产,原料金红石或高钛渣中含有大量的 Al_2O_3 ,而金属镁则是由氯化镁电解得来,电解槽炉砖一般是由氧化铝砖构成,加上电解槽冲刷等,电解质中也含有 Al,在生产海绵钛过程中,都会将 Al 杂质元素带入到钛坨中,从而影响钛坨的质量。

1.1 四氯化钛中 Al 元素来源及控制

1.1.1 四氯化钛 Al 元素来源分析

原料四氯化钛是金红石或高钛渣经过沸腾氯化反应生成的产物,主要过程如下:

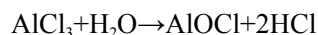


金红石或高钛渣中都含有大量的氧化铝颗粒,在 TiO_2 颗粒进行氯化反应时,氧化铝颗粒也会发生反应,生成氯化铝溶解在四氯化钛中, AlCl_3 在四氯化钛中的溶解度受温度的影响比较大,如在 25 ℃ 常温下的溶解度仅为 0.07%,而在 125 ℃ 时溶解度上升到 4.8%^[4]。因此,四氯化钛中的 AlCl_3 在低温下很容易饱和结晶析出,沉积粘附在热交换器的管道内壁,一方面会使热交换器换热效果大大降低,另一方面有可能堵塞管道,严重影响生产,因此要对四氯化钛进行除铝。

1.1.2 四氯化钛 Al 元素控制

通常采用通水蒸气来进行四氯化钛中 Al 元素的去除,原理为氯化铝与水蒸气发生水解反应,生成 AlOCl 沉淀,在后续工序中可以将其除去。用反

应式表达为:



为确定水蒸气除四氯化钛 Al 杂质元素的最佳效果,进行了不同量的加水蒸气除 Al 效果试验,结果如表 1 所示。

表 1 不同通水量对四氯化钛中 Al 含量的影响
Table 1 Effect of water dosage on Al content in titanium tetrachloride

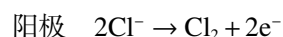
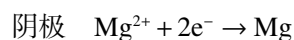
通水量/(kg·h ⁻¹)	粗四氯化钛罐杂质元素含量/%		
	Al	Zr	Nb
4	0.003 823	0.000 64	0.002 99
8	0.001 557	0.000 21	0.001 53
10	0.000 603	0.000 03	0.000 80
12	0.000 435	0.000 01	0.000 74
15	0.000 366	0.000 02	0.000 65

从表 1 可以看出,在四氯化钛中加入水蒸气确实能够起到除 Al 的效果,当加入量从 4 kg/h 提升到 8 kg/h,四氯化钛中 Al 元素含量下降了 60%、Zr 元素含量下降了 67.18%、Nb 元素含量下降了 48.8%,当加入量提升至 10 kg/h,四氯化钛中 Al 元素降低了 84.22%、Zr 元素含量下降了 98.45%、Nb 元素含量下降了 73.24%,当加入量提升至 12~15 kg/h 时,四氯化钛中 Al、Zr、Nb 元素依然有所下降,但同时面临一个问题,四氯化钛中氧含量上升,对海绵钛中的氧有较大的影响。因此综合各方面因素结果,当水加入量在 10 kg/h 时,就能达到很好的降 Al 效果。

1.2 精镁中 Al 元素来源及控制

1.2.1 精镁中 Al 元素来源

目前一些海绵钛厂采用全流程克劳尔法生产海绵钛,因此反应过后所产生的 MgCl_2 均送往电解槽进行电解,得到生产海绵钛所需的原料镁。镁电解采用多组分氯盐作为电解质,如 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 等。向氯化镁的电解质中加入其他组分氯盐的目的是为了降低熔点和粘度,提高熔体的导电率以及降低氯化镁的挥发度与水解作用等。电解过程的两极反应为:



阴极产生的液态镁因比电解质的密度小而浮在电解质表面,生成的氯气则又送往另一车间进行循环使用。一般电解法所制得的粗镁中杂质很多,多

为铁、钾、钙、铝和氯化钾、氯化镁、氧化镁等,铁、钾、钙、铝主要由设备析出引入,氯化钾、氯化镁、氧化镁多为电解质引入,因此在使用原料镁时,必须要对其进行精制。

1.2.2 精镁中 Al 元素控制

精制镁的工业方法主要有两种^[5-6],即溶剂再熔法和蒸馏法。溶剂再熔法工艺简单,应用最广泛,该方法添加熔剂的目的在于再熔时防止金属氧化和使

液镁中的杂质转换为炉渣,在澄清净化中使镁和杂质分离。熔剂一般用碱金属和碱土金属氯化物的混合物。添加 MgCl_2 是由于它能和杂质氧化镁生成化合物,并能吸收氮化物和其他非金属杂质,沉积于坩埚底部。添加氯化钾是为了降低溶剂的熔点并提高它的表面张力。常用的精炼剂有钙溶剂(成分见表 2)、钙溶剂(占比 90%~94%)+ CaF_2 (占比 6%~10%)、钙溶剂(占比 70%~80%)+硫磺粉(占比 20%~25%,粒度不超过 0.4 mm)几类。

表 2 常用的精炼剂(钙溶剂)成分
Table 2 Chemical compositions of the refining agent

%

MgCl_2	KCl	NaCl	CaCl_2	BaCl_2	MgO
38±3	37±3	8±3	8±3	9±3	≤2

精炼剂用量一般约 15~17 kg/t,机械搅拌 5~10 min,然后取出搅拌器,待澄清 20~30 min 后,液镁便浮至液面上,温度达 700~720 °C 时,用抬包将液镁取出便得到工业精镁,但普通精炼剂大部分能与粗镁部分中杂质发生置换反应或只做吸附作用,将氧化物杂质通过化学吸附而除去,因此需要外加添加剂来进行除杂,工序比较复杂,因此根据实际情况,公司采用 92% 钙溶剂+8% CaF_2 作为精炼剂进行除杂,将杂质元素 Al 置换出来,吸附在其表面,生成较大的密度结合体,然后沉至液镁底部。精镁中杂质 Al 含量随精炼剂加入量变化如图 1 所示,加入精炼剂前后精镁中其他杂质元素含量的变化情况见表 3。

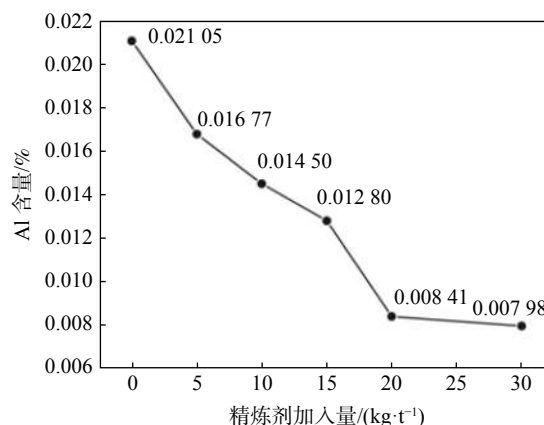


图 1 精镁中杂质 Al 含量随精炼剂加入量变化
Fig. 1 Variation of Al content in crude magnesium with the addition of refining agent

表 3 加入精炼剂前后精镁中其他杂质元素含量的变化
Table 3 Content of other impurities in crude magnesium before and after adding refining agent

%

	Fe	Si	V	Ni	Na	Cr	Sn
添加精炼剂前	0.009 87	0.003 68	0.000 20	0.001 74	0.000 462	0.001 02	0.000 116
添加精炼剂后	0.007 20	0.002 38	0.000 21	0.001 47	0.000 205	0.001 04	0.000 114

结果显示当精炼剂加入量为 20 kg/t 时,效果最好,铝含量大大降低,而其他影响精镁纯度的主要金属元素 Fe 含量下降了约 27%、Si 含量下降约 33.2%,原因是液镁中添加的精炼剂对 Fe、Al、Si 元素有很强的吸附作用,使其在液镁中置换出来。其他金属元素如 Ni、Na、Sn 含量也有所下降,V 和 Cr 元素趋势变化不明显,可能存在仪器测量误差,且所得到的精镁含量达到 99.96%,为后续高品质海绵钛生产奠定了基础。

2 海绵钛 Al 元素分布规律

海绵钛钛坨在生成过程中,受反应过程及工艺条件的影响,其杂质元素分布可能也会产生变化,为探究杂质金属元素 Al 在海绵钛中的分布情况,更好地控制 Al 元素含量,提高海绵钛品质,同时进行了三组试验,对各海绵钛钛坨不同部位的 Al 值进行取样检测,观察铝含量分布情况,结果如表 4 所示。

表 4 海绵钛坨不同位置 Al 含量

Table 4 Al content in different positions of titanium sponge

取样位置	Al含量/%		
	1 [#] 样	2 [#] 样	3 [#] 样
平均值	0.009 3	0.015 8	0.012 2
PBT ①	0.005 6	0.011 4	0.013 4
PBT ②	0.005 4	0.013 0	0.031 8
顶部	0.004 5	0.023 8	0.019 3
上左	0.005 1	0.014 3	0.016 4
上中	0.003 7	0.006 9	0.005 5
上右	0.003 5	0.015 8	0.010 1
上部均值	0.004 1	0.012 3	0.010 7
中左	0.003 5	0.007 1	0.012 6
中中	0.001 5	0.005 5	0.009 7
中右	0.005 6	0.006 3	0.012 4
中部均值	0.003 5	0.006 3	0.011 6
下左	0.005 7	0.178 7	0.006 5
下中	0.006 3	0.028	0.010 8
下右	0.022 6	0.037	0.020 3
下部均值	0.011 5	0.081 2	0.012 5
底部1	0.011	0.083 6	0.061 5
底部2	0.008 6	0.241 2	0.059 6

注: PBT表示爬壁钛。

从表 4 数据得知, 杂质金属元素 Al 在海绵钛中分布不均匀, 上部含量较高, 底部最高, 中部最低。海绵钛在生长过程中, 经历还原前中后时期, 在还原

初期滴入反应器的四氯化钛落入液镁中并发生汽化, 在液镁表面和反应器钢罐壁处反应, 生成的一部分海绵钛会夺取附近液镁中的杂质附着在反应器壁上, 而另一部分海绵钛则会沉入底部, 在还原中期, 反应速度越来越快, 温度逐渐升高, 生成的海绵钛慢慢长大, 一层层往下部沉积, 海绵钛具有吸附作用, 能将液镁中的杂质 Al、Fe 等元素吸附, 沉积在海绵钛底部, 因此生成的海绵钛底部杂质元素含量最高, 中部低, 所以杂质金属元素 Al 在海绵钛坨中分布是不均匀的, 因此要从原料源头进行控制, 减少原料四氯化钛以及原料镁中 Al 元素的含量, 从而提升海绵钛的品质。

3 结论

在克劳尔法海绵钛生产中, 海绵钛中的铝元素杂质主要来自于原料液镁、精制 TiCl_4 。精制 TiCl_4 中的 AlCl_3 通过液镁还原而分布于海绵钛坨中, 液镁中 Al 杂质也通过与被还原期间产生的钛颗粒吸附而主要富集于海绵钛坨底部, 而钛坨内 Al 元素分布不均匀, 无法进行控制, 因此从源头原料上进行杂质元素 Al 含量的控制, 生产四氯化钛时通入水蒸汽量增加至 10 kg/h, 可大大降低四氯化钛中的 Al-Cl_3 的含量, 同时将原料镁中精炼剂 (92% 钙溶剂+8% CaF_2) 加入量控制在 20 kg/t, 可将粗镁中杂质 Al 元素很好地置换出来达到降铝的效果。

参考文献

- [1] Deng Guozhu, Wang Wuyu. Titanium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
(邓国珠, 王武育. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.)
- [2] Tong Chengcheng. The source of impurity and control measure in the combined process of sponge titanium production[D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.
(佟程程. 联合法海绵钛生产中杂质来源及控制办法[D]. 沈阳: 东北大学, 2016.)
- [3] Song Guanglin. Analysis and control of main impurities in refined titanium tetrachloride[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2017.
(宋光林. 精四氯化钛中主要杂质的分析及其工艺控制技术研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2017.)
- [4] Shi Yuying, Zhou Yunying, Chen Yinzi, et al. Source and harm of aluminum trichloride in titanium tetrachloride[J]. *Sichuan Metallurgy*, 2015, 37(2): 20–23,40.
(石玉英, 周云英, 陈映志, 等. 四氯化钛中三氯化铝的来源及其危害[J]. *四川冶金*, 2015, 37(2): 20–23,40.)
- [5] Zhang Wencheng. Refining method of magnesium[J]. *Light Metal*, 1991, (2): 47–49.
(张文成. 镁的精炼方法[J]. *轻金属*, 1991, (2): 47–49.)
- [6] Chen Jianli, Liu Hongbin, Shi Sensen, et al. A device for removing aluminum trichloride from titanium tetrachloride gas phase: China, 202021182479[P]. 2021-03-16.
(陈建立, 刘红斌, 石森森, 等. 一种四氯化钛气相中去除三氯化铝的装置: 中国, CN202021182479.2[P].2021-03-16.)