

海绵钛生产过程的能耗分析及新技术的提出^{*}

郭胜惠, 彭金辉, 张利波, 范兴祥, 张世敏, 杨显万

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 对传统的镁热还原法和 $TiCl_4$ 熔盐电解法生产海绵钛工艺流程中的能源分配及消耗情况进行了总结分析, 重点提出了一种在熔融 $CaCl_2$ 体系中直接电解还原 TiO_2 制取海绵钛的低能耗、无污染绿色新工艺。

关键词: 海绵钛; 能耗; 分析; 新技术

中图分类号: TF823 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-0308 (2002) 03-0114-04

An Analysis on Energy Consumption in Sponge Titanium Production and a Suggested New Technology

GUO Sheng-hui, PENG Jin-hui; ZHANG Li-bo, FAN Xing-xiang, ZHANG Shi-ming, YANG Xian-wan
(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China)

ABSTRACT: The energy distribution and consumption in conventional magnesiothermic reduction and $TiCl_4$ molten salt electrolysis processes for sponge titanium production is reviewed and analyzed. A new process with low energy consumption and non-pollution is suggested. With the new process, the titanium is recovered by direct electrolysis reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride medium.

KEY WORDS: sponge titanium; energy consumption; analysis; new process

1 前言

钛于 1791 年由英国人 W. Gregor 发现, 经过二百余年的研究开发, 这种银白色的金属, 已经成为 20 世纪最引人注目的新型结构材料。1990 年, 金属钛的年产量达 14.5 万 t^[1], 在稀有金属的生产中排第一位。钛具有密度小 (比钢轻 43%)、比强度高、耐腐蚀性优异和无毒等优点, 其合金具有更加优良的特性。目前, 钛金属已经成为优异的轻型的结构材料、新型的功能材料和重要的医学生物材料, 广泛应用于航空航天工业, 并逐步开拓民用钛应用领域, 如化工、船舶、汽车、体育娱乐器材、医疗器械、轻工业、建筑业等, 显示出巨大的发展潜力, 被誉为“未来的金属”、“第三金属”^[2]。

海绵钛的工业生产始于 1948 年, 当时美国杜邦公司 (Du Pont) 利用镁法 (Kroll 法) 制造出了数吨的海绵钛, 开始了钛的工业规模生产。由于 Mg 比 Na 更安全, 且还原产物 (海绵钛) 经过破碎后的粒度更适合于熔炼, Cl^- 含量较低, 因此镁法逐渐取代先行开发的纳法 (Hunter 法), 成为当前海绵钛的主导工业生产方法。从生产优质与低成本海绵钛的愿望出发, 人们进行了冶炼新工艺的广泛研究和探索。在 $TiCl_4$ 熔盐电解法、流动式气相连续法、液态高温高压法、等离子束熔炼法、电渣熔炼法、氢碳和其它还原法等方法上进行了不同程度的尝试, 其中 $TiCl_4$ 熔盐电解法曾接近工业化生产。

随着工业进步和科技发展, 钛的军用和民用领域必将越来越广泛。目前, 高昂的钛金属价格, 是

* 收稿日期: 2001-12-10

作者简介: 郭胜惠 (1978-), 男, 浙江金华人, 硕士研究生。

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目, 项目编号: 2001E0014M。

限制钛的广泛应用的重要因素之一。因此,降低海绵钛的生产成本是拓宽钛金属应用的关键之一,其中必然涉及生产过程的节能降耗问题。

本文主要针对传统海绵钛生产工艺过程中的能源分配及消耗情况进行了总结分析,并提出了一种在熔融 CaCl_2 中直接电解还原 TiO_2 生产海绵钛的低能耗、无污染绿色新技术。

2 传统方法提取海绵钛的能耗

2.1 Kroll 法

目前,世界各国的钛公司主要采用镁热还原法处理 TiCl_4 ,最后两个用钠热还原法生产海绵钛的企业已关闭。钛提取冶金过程的工业原料是钛铁矿、金红石及高钛渣等。由于储量的原因,又以钛铁矿为主要原料,另外,矿砂型钛矿物也是提取钛的重要原料。从钛铁矿制取海绵钛的传统工艺过程和设备是极其繁杂的,以 Kroll 法为例,首先用电弧熔炼法或湿法浸出处理钛铁矿得到 TiO_2 含量高的富钛物料,然后将富钛物料和焦碳粉送入液态化的沸腾炉,氯化后得到粗 TiCl_4 ,后采用化学精馏法净化提纯以去除杂质得精制 TiCl_4 ,再用 Mg 热还原,经真空蒸馏除去反应中过剩的 Mg 和 MgCl_2 ,得到海绵状金属钛。该法有非联合法和联合法之分,其中非联合法从 TiCl_4 中还原得到海绵钛的流

程见图 1。

流程中镁的消耗量可根据平衡反应计算得到,但实际上镁的投入量要远大于平衡镁量,这与镁的利用率低(约 70%)等因素有关。所以,电解 MgCl_2 消耗的能源很大,约占总能耗的 28%~34%。

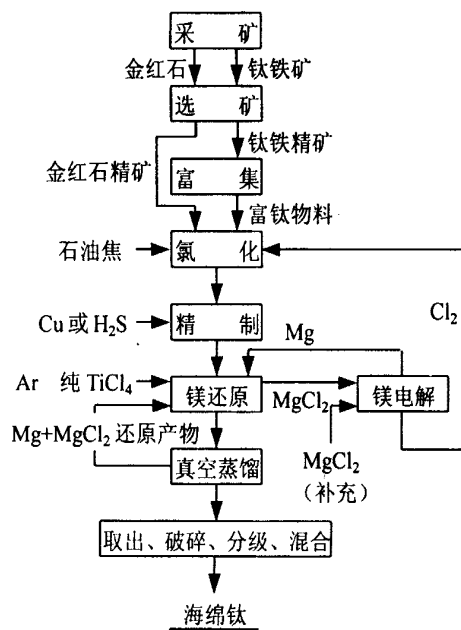


图 1 TiCl_4 镁热还原法流程图

Fig. 1 Flow sheet for the production of titanium by magnesiothermic reduction

表 1 镁热法生产 1 t 金属钛所需的总能耗

Tab. 1 The energy consumption of producing 1 ton sponge titanium by magnesiothermic reduction

原 矿	海岸砂矿				岩状钛铁矿			
	(24% TiO_2)		(1.4% TiO_2)		(20% TiO_2)		(30% TiO_2)	
富钛原料	人造金红石		高钛渣 (90% TiO_2)		高钛渣 (90% TiO_2)		高钛渣 (90% TiO_2)	
	kW h/tTi	G/tTi	kW h/tTi	G/tTi	kW h/tTi	G/tTi	kW h/tTi	G/tTi
采矿与选矿	230		1 898		246		95	
熔炼钛渣			5 194		5 400		6 900	
氯化	600		1 020		1 020		1 020	
TiCl_4 精制	2 000		2 200		2 200		2 200	
镁还原反应		38.474		38.934		38.934		38.934
干燥室用燃料		48.093		48.093		48.093		48.093
海绵钛精制	5 000		6 500		6 500		6 500	
MgCl_2 电解	16 500		16 500		16 500		16 500	
原料(镁、氯、碳) 消耗的当量能耗	3 500	79.843	5 250	79.834	5 250	79.834	5 250	79.834
自耗电熔炼	5 500		5 500		5 500		5 500	
其它(加热、惰性 气体等)		12.546		12.546		12.546		12.546
合 计	33 330	178.947	44 062	179.407	42 616	179.407	17 762	179.407
折算成标煤 (tce/tTi)	13.465	6.113	17.801	6.129	17.217	6.129	17.762	6.129
共 计	19.578		23.93		23.346		23.891	

表1列出了国外利用镁热生产1t金属钛锭所需的总能耗。可以看出,从钛铁矿或其他原料中提取钛过程的能源消耗很高,这与生产过程中高温下多次不连续操作及镁耗高有关^[2]。

我国于1989年实现用还原——蒸馏联合法生产海绵钛,吨钛镁耗从260~350m/kg降至50~100m/kg,吨钛电耗从约11000W/kW·h降至5000~6000W/kW·h。日本的联合法工艺中镁耗仅为20m/kg,吨钛电耗<3000W/kW·h^[3],前苏联的半联合法也体现了相同的规律,即镁耗的降低可大幅度降低总流程的能耗。

2.2 TiCl₄ 熔盐电解法

由于热还原法中还原金属镁(或钠)的循环生产引起的能耗大且工艺及设备复杂,人们不断地进行新方法的探索,希望能像镁一样从氯化物中通过电解得到金属钛。

40多年来,世界各国对TiCl₄熔盐电解生产海绵钛的试验研究几起几落,都未能实现工业化。目前美、法、日、意、俄、印等国还一直在进行研究。意大利马科尔吉纳塔电化学公司(Electrochemical Marco Gnalta),通过10年的研究和中间实验成功研究出能生产高质量海绵钛和钛粉的新电解法。它的主要特点是采用异质双电极电解槽,槽温900,电流强度50000A,以氯化物和氟化物为电解质。据报道,该法的生产成本比传统镁法低30%~40%^[45]。美国活性金属公司(RMI corp)曾引进EMG电解工艺,建立了年产150t的海绵钛试验生产厂。吉纳塔公司于1988年曾集资在特尔尼建立了采用EMG法的钛公司(Titania),设计生产能力5000t/a。美国吉尔麦吉化学公司也拟引进EMG工艺在澳大利亚合作建立同样规模的海绵钛综合工厂。虽然到1992年初吉纳塔公司宣布破产,但各国对电解法的研究仍在进行,并希望其成为第三种工业生产海绵钛的方法。

TiCl₄熔盐电解法之所以吸引了各国的关注,主要原因是其省去了镁(钠)热还原和真空蒸馏等复杂的工序,而直接进行精制TiCl₄的熔盐电解。美国钛金属公司采用篮筐式中心阴极电解槽生产,其电流强度12KA,阴极电流密度0.44A/cm²,电解温度850,电流效益70%,总能耗约为26000kW·h/tTi;美国道屋化学公司(Dow Homet titanium Co)和蒂梅特公司(Timet)采用D.H型电解槽生产,其电流强度22.5kA,阴极电流密度0.5~2.0A/cm²,电流效率80%,总能耗约为17400kW·h/tTi^[2]。可见,该法缩短了流程,降低了能耗和生产成本。

TiCl₄熔盐电解法最终未能代替镁法的原因有很多,如电解质吸水性较强,在电解进行的过程中,易吸水分解产生HCl气体、电解质的组成波动很大、所生长的钛层不断的致密化,影响后期金属钛的析出^[6]、电解槽的密封困难及腐蚀严重等。

3 TiO₂ 直接电解法

海绵钛的传统冶炼方法都要涉及制取具有挥发、腐蚀性的TiCl₄液体,氯化本身是一个比较复杂的过程,所使用的氯和氯化物都是强腐蚀性物质,除了腐蚀沸腾炉等设备外,还易污染环境,恶化劳动条件,同时还要延长高温蒸馏产品以除去钛金属中的过量碱性金属及氯化物,增加能耗和生产成本。最近,英国著名的Nature杂志报道了一种新的提取海绵钛的方法,该法的原则流程如图2。新方法省去了TiO₂的氯化、粗TiCl₄的精制、原料镁(钠)的循环生产、真空蒸馏等过程,而直接进行TiO₂的电解,得到海绵钛。

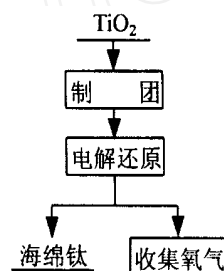
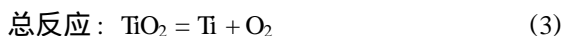
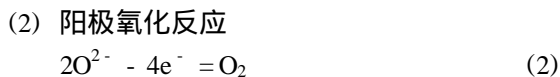
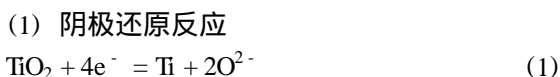


图2 新法的工艺流程图

Fig. 2 New process of direct electrolysis reduction of titanium dioxide to titanium

George Zheng Chen 和 Derek J. Fray 等研究者认为,在熔融CaCl₂体系中直接电解还原固体TiO₂制取金属钛是可行的。他们认为,在阴极上,TiO₂电离出氧离子,发生还原反应,而在阳极上,发生氧化反应,产生氧气和碳氧化物,还原出的固体钛就留在电解槽的底部。通过控制阴极电极电势,可以脱去氧,得到高质量的海绵钛产品。他们最后所得到的钛组织结构与Kroll法生产的粒状、多孔的海绵钛一样^[7,8]。电解发生的反应如下:



试验所设计的电解槽示意图如图 3:

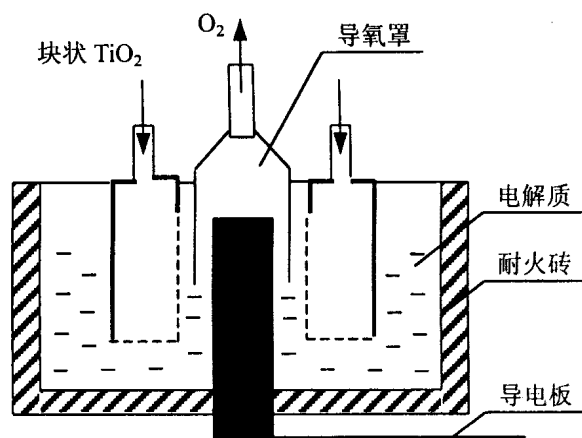


图 3 电解槽示意图

Fig. 3 Schematic representation of electrolytic cell

TiO_2 直接电解法在海绵钛的新型生产方法的研究中开辟了新方向, George Zheng Chen, Derek J. Fray 等已经在实验室中以公斤级生产, 目的是希望把该技术的规模扩大。由于该法直接从 TiO_2 直接电解得到海绵钛, 极大地简化了工艺流程及设备, 必将有效地缩短生产周期、能耗和生产成本。该法的节能措施有: 采用合适的电解槽结构; 选用适当的电解质组成; 采用适当的电解温度和阴极电流密度; 保持较高的电流效率(减少副反应和短路损失, 适当提高电解质中低价钛的浓度, 合适的加料速度等)等。

4 结 语

传统的镁(钠)热还原法的技术改进主要集中在生产工序趋于一体化、设备趋于大型化、操作更

趋机械化和自动化; 以大型还原——蒸馏联合工艺或半联合工艺取代传统的还原——蒸馏分离工艺; 发展镁的多级电解槽, 降低原料镁(钠)的循环生产的能耗和成本; 应用钠的特性, 发展连续生产钛粉工艺等。

海绵钛的熔盐电解法为钛的生产开辟了新的思路, 特别是 TiO_2 直接电解法。当然, 要把实验研究转化为工业化生产, 必然会遇到诸如原料处理、大电解槽的设计和操作、电解参数的确定等许多问题。由于该法工艺简单、快速, 预计可大幅度降低海绵钛的生产能耗及成本, 又由于 TiO_2 容易获得、存储和运输, 如能以此为原料, 像电解铝那样直接用熔盐电解法生产海绵钛, 将对钛金属的生产带来巨大变革, 极大地促进钛工业的发展。

参考文献:

- [1] 刘洪贵. 21 世纪我国海绵钛工业面临的形势和对策 [J]. 世界有色金属, 2000, (11): 7-14.
- [2] 唐帛铭. 有色金属提取冶金手册(能源与节能) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [3] 卿启云. 中国冶金百科全书(有色金属冶金) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [4] 孙洪志, 等. 海绵钛生产现状及技术开发 [J]. 有色金属, 1999, 51 (1): 92-96.
- [5] 邓 炬. 钛——世纪回眸与展望 [J]. 金属世界, 2000, (4): 2-4.
- [6] 上海 422 协作组. 双层网篮筐阴极电解 TiCl_4 试验 [M]. 上海: 上海 422 工厂, 1976.
- [7] Harvey M. Flower, A Moving oxygen story [J]. Nature, 2000, 407 (9), 305-306.
- [8] George Zheng Chen, Derek J. Fray & Tom W. Farthing, Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride [J]. Nature, 2000, 407 (9), 361-363.

向长期关心、支持我们的作者、读者及一切相关人员表示衷心感谢! 并欢迎投稿、订阅。

《云南冶金》编辑部全体人员