

粗四氯化钛除钒工艺现状及发展趋势

李亚军, 孙虎民, 许伟春

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所洛阳双瑞万基钛业有限公司, 河南 洛阳 471039)

摘要: 概述了使用铜丝、有机物、硫化氢和铝粉4种物质除去粗四氯化钛中的杂质钒方法的优缺点, 通过比较指出有机物除钒法和铝粉除钒法是较理想的粗四氯化钛除钒方法。最后, 对有机物除钒法目前存在的问题及解决方案进行了分析。

关键词: 四氯化钛; 除钒; 工艺

中图分类号: TQ134.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)06-0024-03

Status of process for removing vanadium from tetrachloride titanium and its development trends

LI Ya-jun, SUN Hu-min, XU Wei-chun

(Luoyang Shuangrui Wanji Titanium Industry Co., Ltd., The 725th Research Institute, China Shipbuilding Industry Corporation, Luoyang 471039, China)

Abstract: The advantages and shortcomings of four processes for the removal of vanadium from tetrachloride titanium by virtue of copper wire, organic compounds, sulfide hydrogen and aluminium powder are reviewed. It is pointed out that the methods for vanadium removal by use of organic compounds and aluminium powder are more efficient ones by comparison. At last, the current problems in the above-mentioned method and their schemes for solution are analyzed.

Key words: tetrachloride titanium; vanadium removal; process

四氯化钛是克劳尔法生产海绵钛和氯化氧化法生产钛白的原料, 随着海绵钛和氯化氧化法钛白生产的不断发展, 市场需要大量的四氯化钛产品, 而经氯化工序制造的粗四氯化钛(未经提纯的 TiCl_4) 含有许多有害杂质, 且成分十分复杂, 其颜色呈黄绿色至暗红色。特别是其中的氧、氮、碳、钒、铁、硅、钙、镁等杂质, 直接影响到海绵钛和钛白的质量, 因此必须将粗四氯化钛加以提纯精制才能用于海绵钛和钛白的生产^[1-3]。

钒是粗四氯化钛中的一种主要有害杂质, 主要以 VOCl_3 形式存在。用含 VOCl_3 的 TiCl_4 生产海绵钛, 将增加产品中的氧含量; 而且, 钒是一种有色杂质, 用含钒的 TiCl_4 生产钛白粉, 产品也会带上颜色。可见, 无论是用于生产海绵钛还是用于生产钛白的四氯化钛都必须预先经过除钒净化处理^[3-4]。各国对精 TiCl_4 (提纯的 TiCl_4) 中的钒含量都有严格的质量控制标准。一般要求含钒量小于 $7 \mu\text{g/g}$, 色度小于 $5 \text{ mg}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/\text{L}$ 。由于 VOCl_3 的沸点 (127°C) 与四氯化钛沸点 (136°C) 十分相近, 采用精馏方法因两物质分离系数相差小, 而很难将 VOCl_3 从四氯化钛中分离除去, 所以在工业生产中常采用化学方法

除钒^[3-5]。

目前工业生产中应用的粗四氯化钛精制除钒方法有铜丝除钒法、硫化氢除钒法、铝粉除钒法、有机物除钒法等。原苏联几家海绵钛厂使用铝粉除钒法; 日本东邦钛(Toho Titanium)公司曾采用 H_2S 除钒法; 大阪钛(Osaka Titanium)公司采用有机物除钒法; 美国及西方其他国家广泛采用有机物除钒法; 我国遵义钛厂采用铜丝除钒法。每一种除钒方法都有各自的优缺点, 而有机物和铝粉除钒法将发展成为今后除钒的主要方法^[1,3-4]。

1 除钒方法

1.1 铜法^[1-3]

该法是以铜作还原剂, 在一定温度下, 将与 TiCl_4 沸点相近的 VOCl_3 选择还原为 VOCl_2 。生成的 VOCl_2 是沸点较高又不溶于 TiCl_4 的固体物质, 黏附在金属铜上, 从而与 TiCl_4 分离。同时, 也可使 VCl_4 生成 CuVCl_4 沉淀。我国粗 TiCl_4 除钒工艺最早是将铜粉直接加入 $90 \sim 130^\circ\text{C}$ 的 TiCl_4 溶液中, 此过程为间歇操作, 铜粉消耗量大, 劳动条件差, 对失效铜粉的再生以及从失效铜粉中回收 TiCl_4 都比较困难, 而

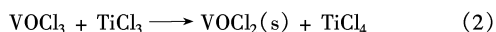
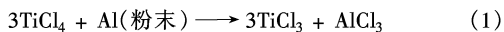
且当 AlCl_3 在 TiCl_4 中的质量分数大于 0.01% 时要先除去 AlCl_3 , 以免使铜粉表面钝化, 造成除钒效果降低。

针对上述缺点, 我国在 20 世纪 60 年代对铜粉除钒法进行了改进, 研究成功了铜丝球气相除钒法, 后来在工厂中得以应用。具体操作为: 将铜丝卷成铜丝球装入除钒铜丝塔中, 让粗 TiCl_4 气体 (温度 $136 \sim 140^\circ\text{C}$) 连续通过除钒铜丝塔与铜丝球接触, 使钒杂质沉淀在铜丝表面上。当铜丝表面失效后, 从塔中取出铜丝球用水冲洗, 然后放入盐酸中浸泡, 待其呈现金属光泽后, 再用清水将酸洗净, 随即进行干燥。干燥温度 $\leq 100^\circ\text{C}$, 以免被氧化。干燥后的铜丝球即可装入塔内, 并补充一定数量的新铜丝球。

采用铜丝除钒工艺, 随着粗 TiCl_4 中钒含量与铝含量的增加, 铜丝的消耗也迅速增加。净化 1 t TiCl_4 一般耗铜丝 2 ~ 4 kg。铜丝除钒效果好, 可获得高质量的四氯化钛, 而且工艺设备简单。但失效铜丝的再生洗涤操作麻烦, 劳动强度大、条件差, 并且产生含铜废水污染, 不便于回收钒, 除钒成本高, 生产不连续。因此, 铜丝除钒法仅适用于处理钒含量低的 TiCl_4 原料和小规模海绵钛厂及氯化法钛白粉厂。

1.2 铝粉除钒法^[1,3]

20 世纪 70 年代中期, 前苏联钛厂将铜粉除钒法改为铝粉除钒法。铝粉除钒法设备简单, 并可回收钒, 其实质是 TiCl_3 除钒。具体操作为: 在以 AlCl_3 为催化剂的条件下, 细铝粉可将 TiCl_4 还原为 TiCl_3 , 制备成 $\text{TiCl}_3 - \text{AlCl}_3 - \text{TiCl}_4$ 除钒浆液, 将这种浆液加入到被净化的 TiCl_4 中, TiCl_3 与溶于 TiCl_4 的 VOCl_3 反应生成 VOCl_2 沉淀物。即:



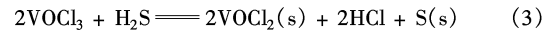
除制造 TiCl_3 的 TiCl_4 浆液过程为间歇操作外, 其他除钒过程可实现连续操作。这种方法产生的除钒残渣量少, 且残渣易从 TiCl_4 中分离出来, 也易从除钒产生的钒渣中回收钒, 除钒成本低, 是一种适合于海绵钛生产的除钒方法。铝粉除钒法已在独联体国家海绵钛生产中成功使用多年, 但他们使用的超细活性铝粉价格昂贵, 并具有可爆性, 需要研究改进。

北京有色金属研究总院铝粉除钒法的试验研究已取得重大进展, 可使用廉价的铝粉进行除钒, 除钒成本大约是铜丝除钒法的 1/10, 这说明铝粉除钒法是可行的工艺技术, 目前正在推进铝粉除钒法的工

业应用。

1.3 硫化氢除钒法^[1,3-4]

硫化氢除钒法曾在美国和日本等西方国家广泛应用, 现已被淘汰。硫化氢除钒的原理也是基于 H_2S 将 VOCl_3 选择性还原为 VOCl_2 , 使其沉淀析出。即:



日本东邦钛公司硫化氢除钒法是采用过热蒸汽将反应罐内的粗 TiCl_4 加热到 $100 \sim 120^\circ\text{C}$, 并进行搅拌, 反应完毕后, 进行沉淀过滤分离, 除去含钒残渣。硫化氢与溶于 TiCl_4 中的自由氧反应生成硫化物, 为避免此反应的发生, 在除钒前先对粗 TiCl_4 进行脱气处理以除去自由氯。经脱气的粗 TiCl_4 预热至 $80 \sim 110^\circ\text{C}$, 在搅拌下通入硫化氢气体进行除钒反应, 并严格控制硫化氢的通入速度和通入量, 以提高硫化氢的有效利用率和减少它与 TiCl_4 的副反应。硫化氢除钒效果好, 并可同时除去 TiCl_4 中的 Fe、Cr、Al 等有色金属杂质和细分散的悬浮固体物。除钒残渣可用过滤或沉淀方法从 TiCl_4 中分离出来, 不过这种残渣的粒度极细, 沉降速度小, 沉降后的底液中液固比较大, 除钒干残渣量一般是原料 TiCl_4 质量的 0.30% ~ 0.35%, 其中含钒质量分数可达 4.00%, 残渣中的钛占原料 TiCl_4 中钛质量的 0.25% ~ 0.30%。

硫化氢除钒法成本低, 但硫化氢是一种具有恶臭味、剧毒、易爆的气体, 可恶化劳动条件; 除钒后的 TiCl_4 饱和了硫化氢, 必须进行脱气操作以除去溶于 TiCl_4 中的硫化氢, 否则在其后的精馏过程中硫化氢会腐蚀设备, 并与 TiCl_4 反应生成钛硫氯化物沉淀, 引起管道和塔板的堵塞, 并降低 TiCl_4 的回收率。该法劳动条件差, 工艺也较复杂。但 H_2S 除钒效果好, 成本低。硫化氢的消耗与被处理的 TiCl_4 中杂质含量和除钒条件有关, 一般净化 1 t TiCl_4 消耗 H_2S 气体的质量为 1 ~ 2 kg。对于粗 TiCl_4 中钒含量较高、生产规模大的企业, 采用此法除钒比较合适。

1.4 有机物除钒法^[1,3-5]

日本大坂钛公司和美国钛 (Timet) 公司都已采用有机物除钒法。可用于除钒的有机物种类很多, 一般选用油类物质, 如矿物油或植物油等。试剂用量与选用的有机试剂种类和钒杂质含量有关, 一般为 TiCl_4 质量的 0.2% ~ 0.5%。具体操作为: 在粗 TiCl_4 液体中加入某种有机物, 搅拌均匀, 将混合液加热至使有机物碳化的温度 (一般为 $120 \sim 140^\circ\text{C}$),

使其碳化,分解出细而分散的新生态碳颗粒。这些新生态碳颗粒具有较高的活性,新生的活性炭将 VOCl_3 还原为 VOCl_2 沉淀,或认为活性炭吸附钒杂质而达到除钒目的。

有机物除钒法分离出来的钒渣可进行回收钒处理。粗 TiCl_4 与适量有机物的混合物连续加入除钒罐进行除钒反应,并连续从除钒罐中取出除钒后的 TiCl_4 (含有除钒残渣),将其加入高沸点塔的蒸馏釜中进行蒸馏。定期从釜中取出残液进行过滤,过滤的滤液返回除钒罐进行除钒处理,分离出来的除钒残渣(含高沸点物)进行钒处理回收。

有机物除钒法的优点是:有机物来源丰富、价格低、劳动条件好、无毒,而且除钒效果好,在除钒的同时还可除去铬、铁和铝等金属的氯化物;除钒操作简便,可实现连续化作业。有机物除钒法已在工业生产中获得较为广泛的应用,是一种比较理想的除钒方法。但有机物除钒法还有如下问题需要研究解决:

(1) 除钒残渣易在容器壁上结疤。试验发现用于除钒的有机物种类不同,所生成的除钒残渣的性质也不相同。某些有机物(如液体石蜡油)作为除钒试剂时,尽管它的加入量只有被处理 TiCl_4 质量的 0.1%,但在除钒时却生成大量体积庞大的沉淀物。这种沉淀物呈悬浮状态,很难沉淀和过滤,将其蒸发浓缩后的残液呈黏稠状,易在容器壁上黏结成疤。这种疤不仅严重影响传热效果,而且难以清除,这是因为这类有机物与 TiCl_4 反应生成了聚合性残渣。使用这类有机物除钒,不仅会给操作带来许多困难,并因生成渣量多而使 TiCl_4 的回收率降低。因此应选择合适的有机物作为除钒试剂以生成不易结疤的除钒残渣,并采用在外部预热粗 TiCl_4 然后再加入除钒罐中进行除钒的加热方式,从而使除钒罐本身不加热,则可以解决这个问题。试验发现,选用某些植物油和类似植物油的其他有机油类(如花生油)作为除钒试剂时,生成细分散的颗粒状非聚合性残渣,这种残渣不黏稠,不易在容器壁上结疤,可用过滤方法将其从 TiCl_4 中分离出来。除钒残渣量是原料 TiCl_4 质量的 0.4% ~ 0.6%,残渣中的钛含量是原料钛质量的 0.3% ~ 0.5%,残渣中钒质量分数为 2.0% 左右。

(2) 除钒后的 TiCl_4 在冷却时有时会析出沉淀物,使冷凝器和管道发生堵塞。这是由于在除钒过程中生成的氧氯碳氢化合物 (CHCl_2COCl 、

CH_2ClCOCl)、光气 (COCl_2) 与 TiCl_4 反应生成一种固体加成物的缘故。在工艺和设备方面采取适当措施,便可防止这种固体加成物的生成。

(3) 在除钒过程中会有少量有机物溶于 TiCl_4 中,这些有机物均是低沸点物,需在其后的精馏过程中加以除去。

2 工艺评价及发展趋势

从除钒工艺设备、除钒成本、产品质量、连续作业性、安全防护、环境保护、劳动条件、综合回收钒等因素综合考虑,目前铜丝除钒、铝粉除钒、硫化氢除钒和有机物除钒法 4 种主要的粗 TiCl_4 除钒方法中,有机物和铝粉除钒法是目前比较好的工艺方法。国外早已对这 2 种工艺进行了深入的研究和试验,并广泛应用于工业生产中。

我国对有机物除钒和铝粉除钒法做过长期的研究工作,北京有色金属研究总院做过小型试验。如果这 2 种工艺方法要用在工业生产上,还有许多问题需在放大试验中去发现及解决。因此,建议我国有关科研、设计单位和生产厂家联合起来,借鉴国外的先进经验进一步完善其工艺和设备,尽快将这 2 种比较先进的工艺方法应用在我国粗 TiCl_4 除钒工业上。

如果上述问题得不到解决,该工艺生产流程不成熟,试验结果不能成为新建钒厂采用该工艺的依据,大型新钒厂的 TiCl_4 除钒还将采用陈旧的铜丝除钒工艺。如果大型的新钒厂一旦建成,以后要在工艺上、设备上做大的变更,比较麻烦,且二次投资也大。

另外,北京有色金属研究总院目前成功创新的铝粉除钒法工艺十分简单,铝粉耗量少,釜残液量少,除钒成本大约是独联体铝粉除钒的 1/3 左右,预计它也将在我国海绵钒生产中得到广泛应用。

参考文献

- [1] 莫畏,邓国珠,罗方承. 钒冶金[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社, 1998.
- [2] 孙康. 钒提取冶金物理化学[M]. 北京:冶金工业出版社, 2001.
- [3] 邓国珠. 去除 TiCl_4 中钒杂质各种方法的比较评价[J]. 稀有金属, 1993(3): 218 - 223.
- [4] 张健,吴贤. 国内外海绵钒生产工艺现状[J]. 钒工业进展, 2006(2): 7 - 14.
- [5] 梁德忠. 我国海绵钒生产现状及发展方向[J]. 钒工业进展, 2002(1): 1 - 5. ■