

“一步法”铝粉除钒精制四氯化钛工艺

刘水根¹ 邓国珠¹ 赵海涛²

- 1.北京有色金属研究总院 北京 100088;
- 2.中航天赫(唐山)钛业有限公司 河北 唐山 063305

摘要:分析铝粉除钒精制四氯化钛的过程和机理,对比“两步法”和“一步法”铝粉除钒工艺,介绍“一步法”铝粉除钒精制四氯化钛工艺的优缺点和限制条件。

关键词:精制四氯化钛;铝粉除钒;综述;一步法;两步法

中图分类号:TF823;TF803.12 文献标志码:A 文章编号:2095-1744(2013)06-0056-03

1 铝粉除钒及其机理分析

粗 TiCl_4 中的钒杂质主要是以 VOCl_3 形式存在,使 TiCl_4 呈黄色。除钒的目的,不仅为了脱色,更重要的是因为 VOCl_3 中含有氧原子,因此除钒的主要目的是为了除氧。目前工业生产中采用化学法除钒,有铜丝、铝粉、硫化氢和有机物四种方法。

铝粉除钒反应机理是 TiCl_4 与铝粉在 AlCl_3 催化的作用下发生反应(1),生成的 $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3(\text{s})$ 与 VOCl_3 作用从粗 TiCl_4 中出去钒杂质。

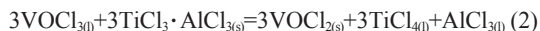


表 1 乌克兰精四氯化钛标准

/%

成分	$\text{TiCl}_4 \geq$	$\text{V} \leq$	$\text{Si} \leq$	$\text{Fe} \leq$	$\text{O}(\text{TiOCl}_2 \text{ 中}) \leq$	光气+氯乙酰氯 $\leq$	$\text{CS}_2 \leq$	$\text{CCl}_4 \leq$	$\Sigma \text{C} \leq$	$\text{Al} \leq$	色度
OTT-0	99.9	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0002	0.00004	0.0005	0.001	0.002	无色
OTT-1	99.9	0.0006	0.001	0.001	0.0005	0.0003	0.00006	0.0020	0.001	0.002	无色

TiCl_4 与铝粉反应必须要有 AlCl_3 作催化剂才能反应生成 TiCl_3 ,而纯 TiCl_3 已有试验证明不能除钒(即纯 TiCl_3 并不能将 VOCl_3 还原为 VOCl_2),即只有与 AlCl_3 化合的 TiCl_3 ,即 $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 才具有除钒作用^[4]。

在除钒反应时, VOCl_3 被 $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 化合物中的 TiCl_3 还原为 VOCl_2 并沉积在 $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 化合物表面,

铝粉除钒过程中,经过强还原剂 TiCl_3 处理,粗 TiCl_4 中的许多杂质(如钒、锰、铁、铜、锡、铬等)均被还原留在釜中,提高精四氯化钛的质量。由于蒸馏釜中有大量 AlCl_3 ,四氯化钛中 TiOCl_2 均被除去, $\text{TiOCl}_2 + \text{AlCl}_3 = \text{TiCl}_4 + \text{AlOCl}_2$,精 TiCl_4 中的氧含量降到 10^{-6} 左右。蒸馏釜中有大量 AlCl_3 , TiCl_4 中的有机物均被分解^[3],所以精四氯化钛中总碳含量 $< 0.001\%$,这是矿物油和植物油等有机物除钒不可能达到的。

可见,铝粉除钒法可以获得低氧含量的高质量四氯化钛,这种四氯化钛是制造低氧含量软海绵钛的优质原料。乌克兰精四氯化钛标准如表 1 所示。

而其内部的 TiCl_3 因被反应产物包裹而不能被利用,这也就是除钒反应时 TiCl_3 必须大量过量的原因。

收稿日期:2013-08-30

作者简介:刘水根(1963-),男,江西吉水市人,教授,主要从事有色金属冶金等方面的研究。

在除钒反应时，部分 $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 化合物中 TiCl_3 被氧化为 TiCl_4 ，与其结合的 AlCl_3 被释放出来，并溶解在 TiCl_4 中成为游离的 AlCl_3 。溶解在 TiCl_4 中的 AlCl_3 (称为游离 AlCl_3) 才对反应(1)具有催化作用，而与 TiCl_3 相化合的 AlCl_3 (称为化合的 AlCl_3) 对反应(1)不具有催化作用。

工业生产釜残渣液($3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$)命名为除钒剂 1[#]，工业生产釜残渣液经活性化处理使得活性釜残渣液

($3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$)颗粒变细，命名为除钒剂 2[#]，分别用于除钒试验。除钒试验的操作过程：在 500 mL 烧瓶上安装回流冷凝器，在烧瓶中分别加入粗 TiCl_4 (VOCl_3 含量为 0.21%) 和除钒剂 1[#](或除钒剂 2[#])，在电炉上加热烧瓶使其中反应物混合物沸腾(136 ℃)，挥发物在冷凝器中冷凝并回流到烧瓶中，保持沸腾状态一定时间完成除钒反应。除钒反应完成后，蒸出四氯化钛获得产品，分析其中钒含量。除钒试验结果如表 2 和表 3 所示。

表 2 1[#] 除钒剂除钒试验结果

试验	粗 TiCl_4 量/g	1 [#] 除钒剂用量/g	除钒时间/min	除钒温度/℃	釜中游离的 AlCl_3 量/%	蒸馏物 TiCl_4 中 VOCl_3 含量/%
1	500	51.2	240	136	0.08	0.14
2	500	109.7	240	136	0.15	0.10

虽然试验数据不是很系统完整，但从试验结果可以看出，粒度细的 2[#] 除钒剂的除钒效果更好。除钒是在除钒剂($3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$)表面进行，除钒时 AlCl_3 被释放出来，釜中游离的 AlCl_3 浓度增加。在除钒反应时， VOCl_3 被 $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 化合物中的 TiCl_3 还原为 VOCl_2 并沉积在

$3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 化合物表面，而其内部的 TiCl_3 因被反应产物包裹而不能被利用。因此，比表面积越大，除钒效果越好。同时，除钒反应 TiCl_3 必须大量过剩。经过活化处理的除钒剂，不但除钒速度快，而且能大幅度减少铝粉耗量和除钒残渣量，提高生产效率和经济效益。

表 3 2[#] 除钒剂除钒试验结果

试验	粗 TiCl_4 量/g	2 [#] 除钒剂用量/g	除钒时间/min	除钒温度/℃	釜中游离的 AlCl_3 量/%	蒸馏物 TiCl_4 中 VOCl_3 含量/%
1	500	10.3	240	136	0.043	0.11
2	500	19.2	240	136	0.071	0.070
3	500	31.4	240	136	0.099	0.0011
4	500	37.5	6	136	0.12	<0.001
5	500	50.3	2	136	0.14	<0.001

2 “两步法”铝粉除钒

使用“两步法”铝粉除钒工艺的典型代表是乌克兰国家海绵钛厂，工艺流程如图 1 所示，除钒过程分三氯化钛浆液制备和浆液除钒两步骤完成，因而被称为“两步法”。

制造三氯化钛浆液，将铝粉加入精四氯化钛中，在氮气保护下加热至一定温度，通入氯气使部分铝粉氯化生

成三氯化铝溶解在四氯化钛中。在游离的三氯化铝的催化作用下，铝粉与四氯化钛反应生成三氯化钛与三氯化铝的化合物沉淀，与剩余的三氯化钛形成浆液。化学反应为： $2\text{Al}_{(s)} + 3\text{Cl}_{2(g)} = 2\text{AlCl}_{3(l)}; 3\text{TiCl}_{4(l)} + \text{Al}_{(s)} = 3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_{3(s)}$ 。

三氯化钛浆液除钒，将三氯化钛浆液加入粗四氯化钛中，发生反应 $3\text{VOCl}_{3(l)} + 3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_{3(s)} = 3\text{VOCl}_{2(s)} + 3\text{TiCl}_{4(l)} + \text{AlCl}_{3(l)}$ ，将钒从粗四氯化钛中去除。

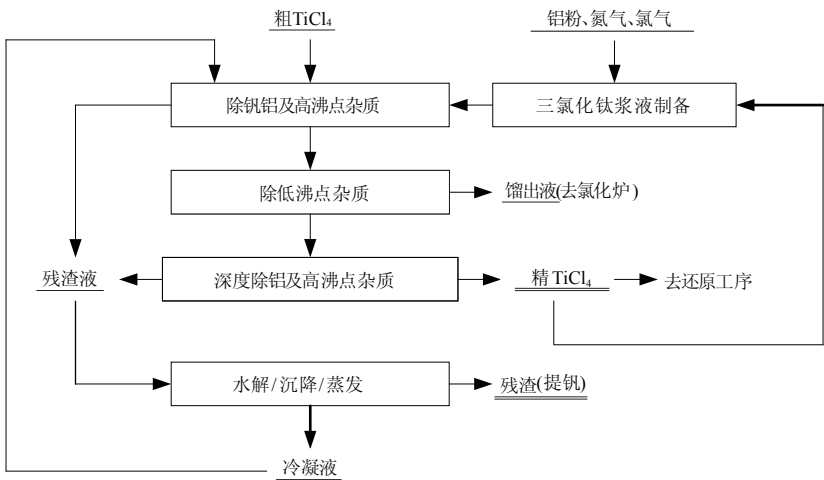


图 1 “两步法”铝粉除钒精制 TiCl_4 流程

“两步法”铝粉除钒工艺用精四氯化钛制造浆液的优点是可以避免杂质对相应化学反应的干扰，但浆液除钒反应释放出来的 AlCl_3 不能直接作为浆液制造的催化剂。

3 “一步法”铝粉除钒的特点

“一步法”铝粉除钒精制四氯化钛的工艺流程如图 2 所示，是将铝粉除钒的两个步骤在一个反应器中完成。四氯化钛与铝粉反应生成满足四个方面的条件：1) 四氯化钛中不存在干扰反应的杂质；2) 温度 $> 130\text{ }^\circ\text{C}$ ；3) 四氯化钛中游离的 AlCl_3 达到一定浓度作为反应的催化剂；4) 四氯化钛中的铝粉达到一定含量。 $3\text{TiCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ 除钒要满足三个条件：1) 温度 $> 130\text{ }^\circ\text{C}$ ；2) 四氯化钛中存在游离的 AlCl_3 作为反应的催化剂；3) 四氯化钛中 $3\text{TiCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ 达到一定含量。

这两个步骤反应要求的条件中，必须有游离的 AlCl_3

作为反应的催化剂和温度 $> 130\text{ }^\circ\text{C}$ 两个条件是一致的，而且浆液除钒反应释放出来的 AlCl_3 能够直接作为浆液制造的催化剂。在粗四氯化钛中不存在干扰反应的杂质的情况下，只要粗四氯化钛中铝粉达到一定含量，两个步骤的反应条件都可以满足。由此可见，铝粉除钒的两步反应是可在同一反应器中进行的。

“一步法”铝粉除钒精制四氯化钛工艺相对“两步法”在三个方面体现出其优越性，主要技术经济指标见表 4。

1) 两个步骤在同一反应器中进行，缩短流程，省去制造三氯化钛浆液的过程。

2) 取消了氯气的使用和精制四氯化钛的消耗，实现反应催化剂(游离 AlCl_3)的循环使用，不仅减少铝粉消耗，而且提高分离三氯化铝精馏塔的产能和大幅减少除钒残渣液量。“一步法”的铝粉耗量大约是“两步法”的 1/4，产生的残渣液量大约只有“两步法”的 1/5。

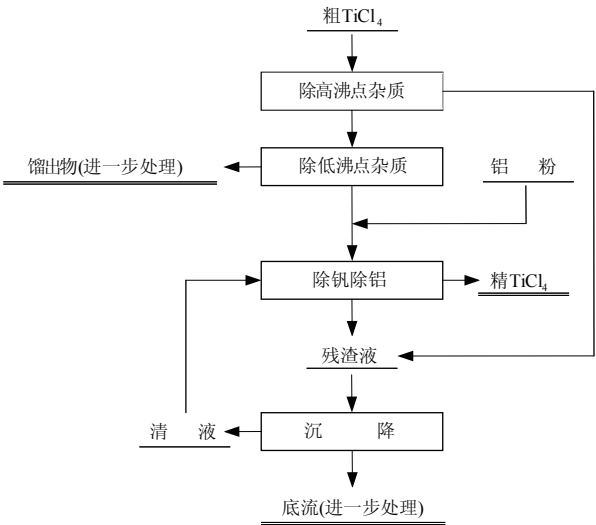


图 2 “一步法”铝粉除钒精制 TiCl_4 工艺流程

表 4 “一步法”和“两步法”除钒主要技术经济指标(以每吨精制 TiCl_4 计)

指标	粗 TiCl_4 中 VOCl_3 含量/%	铝粉耗量/kg	氯气耗量/kg	氯气耗量/ m^3	除钒残渣量/kg	除钒成本/元	回收率/%
“一步法”(工业数据)	0.21	0.45	0	0	4.5	16	99.3
“两步法”(设计数据)	0.18	1.5~2.2	4.5~5.0	5	20~25		98.0

3) 操作安全性提高。“一步法”是在铝粉浓度相对低的情况下进行反应，反应平稳，操作安全，避免了制造三氯化钛浆液时因激烈反应发生冒槽等危险性事故的发生。

然而，“一步法”铝粉除钒精制四氯化钛对粗四氯化钛有一定的要求，粗四氯化钛中不能存在干扰生成 $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 反应的杂质。

4 结论

VOCl_3 和 TiOCl_2 是粗四氯化钛中两个最主要的含氧化合物。铝粉除钒法既能除去 VOCl_3 ，也可有效地除去 TiOCl_2 ，还能彻底除去有机物，可获得含氧含碳极低的高质量四氯化钛，为制取优质海绵钛提供原料保证。

“一步法”铝粉除钒是对“两步法”的重大改进，不仅简化了流程，提高了连续化程度和操作安全性，特别重要

的是大幅度减少了铝粉耗量和除钒残渣液量。然而，“一步法”铝粉除钒要求粗四氯化钛中不存在干扰生成 $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 反应的杂质。

参考文献

[1] 邓国珠. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 261-263.
[2] 邓国珠, 刘水根. 一种以铝粉为直接还原剂除去四氯化钛中钒杂质的方法: 中国, ZL200610012209.5[P]. 2008-09-17.
[3] 邓国珠. 从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法: 中国, ZL98101540.9[P]. 2002-05-29.
[4] Gerhard Winter Krefeld. Purification of vanadium-containing TiCl_4 by heating with $\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$: United States Patent, 3871874[P]. 1975-03-18.
[5] 王志东, 熊绍峰, 谭强强, 等. 粗四氯化钛铝粉除钒工艺及机理研究[J]. 中国氯碱, 2008(8): 26-29.