

# 四氯化钛泥浆真空搅拌蒸发技术与应用

许伟春, 代应杰, 魏治中, 王丽娟

(洛阳双瑞万基钛业有限公司, 河南 洛阳 471800)

**摘要:**为实现泥浆中四氯化钛及有价金属的高效回收利用,进行了四氯化钛泥浆真空旋转蒸发试验,并设计了真空搅拌蒸发系统。利用余热蒸汽加热四氯化钛,螺杆真空泵组提供较高真空度,搅拌桨叶对泥浆进行搅拌,所得四氯化钛干粉含湿率低于 1%,四氯化钛回收率达 99%,有效解决了四氯化钛泥浆难处理及泥浆中有价金属难回收的问题。且该系统运行对环境友好,设备运行效率高,自动化程度高,适用于大规模的四氯化钛生产。

**关键词:**四氯化钛; 泥浆; 真空蒸发; 密闭搅拌; 余热蒸汽

中图分类号: TF823.X757

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0081-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
与作者  
聊科研

## Development and application instances of vacuum stirring evaporation technology of titanium tetrachloride slurry

Xu Weichun, Dai Yingjie, Wei Zhizhong, Wang Lijuan

(Luoyang Sunrui Wanji Titanium Industry Co., Ltd., Luoyang 471800, Henan, China)

**Abstract:** In order to realize the efficient recovery and utilization of titanium tetrachloride and valuable metals in the slurry, a vacuum rotary evaporation experiment and vacuum stirring evaporation system for titanium tetrachloride slurry were designed. This paper, used the waste heat steam to heat the titanium tetrachloride, the screw vacuum pump set provided a higher vacuum degree, and the stirring blade stirred the slurry. The moisture content of the obtained dry titanium tetrachloride powder was less than 1%, and the recovery rate of titanium tetrachloride was 99%, effectively solving the complex treatment problems of titanium tetrachloride slurry and difficult recovery of valuable metals in the slurry. The system was environmentally friendly, with high operation efficiency and automation, and was suitable for large-scale titanium tetrachloride production.

**Key words:** titanium tetrachloride, slurry, vacuum evaporation, airtight stirring, waste heat steam

## 0 引言

沸腾氯化法生产四氯化钛技术可分为有筛板上排渣工艺路线和无筛板下排渣工艺路线<sup>[1-6]</sup>。无筛板下排渣工艺要求每天把氯化炉内炉渣排出炉体,以改善炉床内杂质含量,但需停止供应氯气,造成氯

化炉临时停产,导致生产过程不连续。相比无筛板下排渣工艺,有筛板上排渣工艺有其明显的技术优势,如氯化炉连续运行周期长,四氯化钛连续稳定生产及生产规模大等,但有筛板上排渣过程要求氯化炉压力较高,容易导致大量粉尘进入到后续冷凝系统,且传统旋风分离系统对 5 μm 以下固体颗粒物

收稿日期:2021-12-17

作者简介:代应杰(1988—),男,河南洛阳人,硕士,高级工程师,通讯作者,主要从事钛冶炼技术研发,电话:0379-67325068, E-mail: 15036992575@163.com。

难以实现有效分离,导致粗四氯化钛中包含大量固体颗粒物。目前,传统工艺中采用浓密机对粗四氯化钛进行浓缩,上清液进入精制系统生产,但浓缩后的泥浆含有更高含量的固体颗粒物,通常更加难以处理。

粗四氯化钛除钒是粗四氯化钛精制工艺的重要组成部分,目前行业内比较先进的工艺为油除钒,即油与三氯氧钒反应生成二氯氧钒,二氯氧钒为固体颗粒物,因而精制系统持续运行后易产生高浓度细小颗粒物泥浆,该泥浆中除含有四氯化钛外,还含量大量的钒<sup>[4]</sup>、锆、铌等有价金属。对于该精制四氯化钛泥浆,传统泥浆处理工艺为返回喷淋除尘系统,而经过处理后的泥浆进入压滤渣等废弃物中,使得该部分有价金属无法回收利用,造成了资源浪费。

控制四氯化钛泥浆处理过程中的环境污染,提高四氯化钛回收率及降低固体粉末中四氯化钛含湿率是当前研究重点。新的技术方法不仅要求四氯化钛回收率高、固体含湿率低,还要尽可能减少泥浆处理过程中对环境的污染影响,同时工业化应用过程中还应考虑最低的投入成本,基于以上研究现状,笔者提出了一种能够有效回收钒铌锆等有价金属的新型四氯化钛泥浆处理技术。

## 1 四氯化钛泥浆处理技术综述

### 1.1 多级浓缩水解法<sup>[1]</sup>

国内部分四氯化钛生产企业采用多级浓密机浓缩以提高固体颗粒物浓度,多级浓缩后固体颗粒物浓度(体积分数)可达70%~80%,然后再通过水解的方式进行处理。该方案把大量四氯化钛水解掉,导致产品回收率极低,且四氯化钛水解过程出现大量酸水及烟气,环境污染极大。但由于该工艺处置最为简单,无需投入设备等,在部分环保要求较低区域的四氯化钛生产企业仍采用该方式处置四氯化钛泥浆。

### 1.2 泥浆蒸发法<sup>[2,6]</sup>

该法通过外加热源对泥浆在固定蒸发炉内进行加热蒸发,燃烧甲醇提供较高热量使四氯化钛在蒸发炉内蒸发气化,通过冷凝系统将气态四氯化钛冷凝回收。但在蒸发处理过程中,泥浆蒸发炉温度控制的不合理及冷凝系统运行存在缺陷,蒸发温度控制过高,使得四氯化钛蒸发量过大,并伴有其他氯化物杂质的升华,部分未冷凝的四氯化钛气体进入尾气吸收系统,易导致尾气处理系统频繁堵塞,需系统停运清理疏通,致使蒸发回收效率偏低。

尤其是在泥浆输送到蒸发系统时,操作需由人

工搬运操作,出现四氯化钛曝空,导致现场操作工况恶劣。泥浆并不能完全蒸干,形成泥饼,暴露在空气中持续发烟,仍要进行水冲洗处理,此法虽四氯化钛回收率有所提高,但仍产生大量酸水及烟气污染,环保压力仍然比较大。

### 1.3 泥浆返回利用法<sup>[2]</sup>

部分企业将四氯化钛泥浆返入沸腾氯化炉中回收四氯化钛,在该工艺过程中,浓密机底部的泥浆通过管道泵输送到氯化炉中及管道喷淋清洗,但重新回炉会改变氯化炉的炉况,且会增加阀门控制及其他操作的控制难度。同时,由于泥浆入炉速度快、流量大,在炉内高温下迅速气化,过量的四氯化钛气体超过喷淋冷凝设备的吸收处理能力,致使四氯化钛回收率仍然不高,且系统运行存在隐患。此外,泥浆到管道中喷淋清洗,固体颗粒物含量高,易导致系统堵塞,且固体颗粒物持续循环,部分细微颗粒物始终不能排出氯化系统,一直在系统内循环,造成粗四氯化钛中细小颗粒物含量持续升高,由此带来一系列堵塞、质量恶化等问题。

### 1.4 熔盐蒸馏法<sup>[5]</sup>

该法以氯化物熔盐作为加热介质,利用四氯化钛泥浆中四氯化钛沸点与其他氯化物沸点杂质的差异,通过蒸发回收泥浆中的四氯化钛,将粗四氯化钛泥浆与熔点低于300℃的金属氯化物熔盐搅拌混合,加热使混合物中的四氯化钛在常压或减压的条件下蒸发,最后将粗四氯化钛蒸发后剩余的残渣经100~600℃真空蒸馏,回收其中的氯化物熔盐。此法设备要求较高,回收效率低,运行处理成本高,不适用于大规模的四氯化钛生产。

### 1.5 喷雾干燥法<sup>[3]</sup>

该方案采用空气或氩气作为四氯化钛泥浆的加热介质,利用喷雾的方法使四氯化钛泥浆充分分散在加热的气流中,以增大气—固和气—液的接触面积,强化四氯化钛泥浆干燥过程中的传质和传热效果,达到四氯化钛泥浆快速蒸发的目的,蒸发出来的四氯化钛气体经冷凝后得到有效回收。但该法处理量小,操作温度及压力控制严格,且使用空气作为加热介质时,因空气中含有大量水分,在喷雾干燥过程中导致大量四氯化钛水解,在较高温度条件下生成大量白色的TiO<sub>2</sub>附着在设备表面,严重影响四氯化钛回收率。若使用高纯氩气或高纯氮气作为加热介质时,会造成处理成本的进一步加大。

笔者介绍了一种四氯化钛泥浆真空搅拌干燥蒸

发技术的工业化应用, 在密闭的四氯化钛泥浆真空搅拌蒸发器中利用余热蒸汽或电加热等其他加热手段提供热源, 在真空状态下实现四氯化钛泥浆的快速固—液分离, 收集的四氯化钛液体可返回生产系统再精制, 降低四氯化钛损失。而真空蒸发得到的四氯化钛中固体杂质颗粒物可通过容器或吨包盛装收集, 实现钒、锆、铌等有价值金属的回收。该方法区别于以上几种方式, 可有效解决四氯化钛泥浆处理中的环境暴露、劳动条件差及生产系统性堵塞等问题, 且设备运行效率高、自动化程度高, 适用于大规模的四氯化钛生产。

## 2 四氯化钛泥浆真空搅拌蒸发技术研究

### 2.1 四氯化钛泥浆旋转蒸发试验

以四氯化钛泥浆为原料, 采用真空旋转蒸发方式进行试验, 使用 RE-5003 型旋转蒸发器(图 1)对四氯化钛泥浆进行蒸发。试验所用旋转蒸发仪主要由马达、蒸馏瓶、加热锅、冷凝管等部分组成, 主要用于减压条件下易挥发性溶剂的连续蒸馏。蒸馏烧瓶是一个带有标准磨口接口的茄形或圆底烧瓶, 通过回流蛇形冷凝管与减压泵相连, 回流冷凝管另一开口与带有磨口的接收烧瓶相连, 用于接收被蒸发的溶剂。通过电子控制, 烧瓶在最适合速度下恒速旋转, 以增大蒸发面积。通过真空泵使蒸发烧瓶处于负压状态(-100 ~ -90 kPa), 蒸发烧瓶在旋转同时置于油浴锅中恒温加热, 瓶内溶液在负压下在旋转烧瓶内进行加热扩散蒸发。



图 1 RE-5003 型旋转蒸发器  
Fig. 1 RE-5003 rotary evaporator

图 2 为四氯化钛沸点与饱和蒸气压关系, 由图 2 可知, 常压下四氯化钛沸点为 136 °C, 当减压至 10 kPa(绝对压力, 即表压-90 kPa)时, 四氯化钛沸点

仅为 68 °C, 可以在较低温度下实现四氯化钛的蒸发, 提供更低的热源就可以实现四氯化钛蒸发。且压力越低四氯化钛蒸发速率越快, 相同蒸发时间内可以达到的固体粉末含湿率更低。

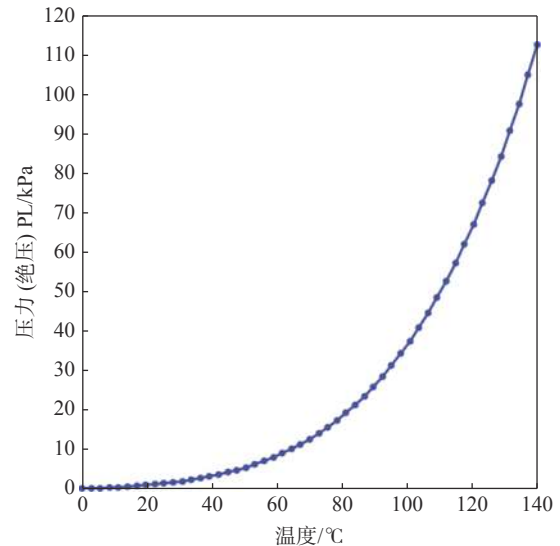


图 2 四氯化钛沸点与蒸气压的关系  
Fig. 2 Relationship between the boiling point of titanium tetrachloride and the vapor pressure

### 2.2 试验结果

试验所用蒸发物料为固体颗粒物体积百分比为 60% 的四氯化钛泥浆, 油浴温度 100 °C, 在真空度为-90 kPa 时, 随蒸发时间的延长, 四氯化钛回收率及固体含湿率如表 1 所示。由表 1 可知, 随真空减压蒸发时间延长, 四氯化钛回收率显著提升, 蒸发时间超过 60 min 后, 四氯化钛回收率可达到 99% 以上, 固体含湿率可达到 2% 以下。

蒸发物料为固体颗粒物体积百分比 60% 的四氯化钛泥浆, 在真空度-90 kPa 时, 四氯化钛回收率与油浴温度的关系如图 3 所示。

从图 3 可知, 60 °C 较低的温度就可以将四氯化钛有效蒸发得到固体粉末。但随着真空蒸发油浴温度提高, 四氯化钛回收率越快达到平衡点, 说明温度越高, 四氯化钛蒸发速率越快。但在油浴温度达到 100 °C 以上时, 随着温度继续升高, 四氯化钛蒸发速率已经很快, 且变化不大, 60 min 可达到 99% 的四氯化钛回收率。工业化生产可以采用 100 °C 为加热蒸发温度, 经济性最高。

从图 4 和图 5 可以看出, 经过旋转蒸发器真空蒸发后, 四氯化钛中泥浆呈固体颗粒物形式存在, 可干态收集, 实现四氯化钛泥浆的固—液分离。

表 1 真空蒸发时间对四氯化钛回收率和固体含湿率的影响  
 Table 1 The effect of vacuum evaporation time on the recovery rate of titanium tetrachloride and solid moisture content

蒸发时间/ min	TiCl <sub>4</sub> 回收率/%	固体含 湿率/%	蒸发时间/ min	TiCl <sub>4</sub> 回收率/%	固体 含湿率/%
0	0	73	50	99	2.9
10	65	48	60	99.2	2
20	90	21	90	99.3	1.1
30	96	11.1	120	99.5	1
40	98	6.2			

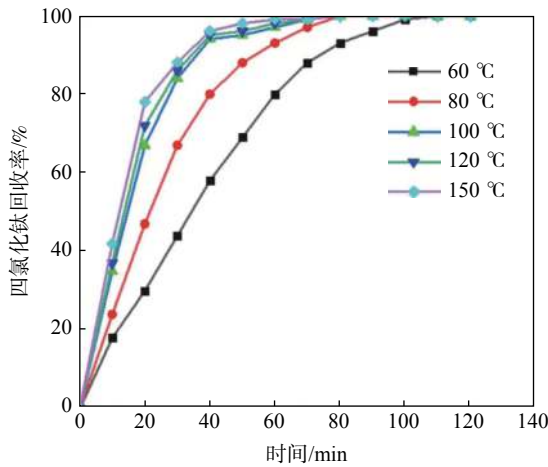


图 3 四氯化钛回收率与油浴温度的关系

Fig. 3 Relationship between the recovery rate of titanium tetrachloride and the temperature of the oil bath

### 2.3 四氯化钛泥浆真空搅拌蒸发系统设计与实施

根据四氯化钛泥浆真空蒸发试验,设计专用四氯化钛泥浆蒸发器,蒸发器内设置专用搅拌装置持续不断对物料进行搅拌,通过螺杆真空泵组设定较

高真空度(-100~-90 kPa),利用余热蒸汽(100 °C, 0.2 MPa)提供热源,降低生产成本。

该生产线由某公司自主研发设计,在现有年产 100 000 t 四氯化钛生产线的基础上建立,由某泵业提供螺杆真空泵组及技术支持,某制造有限公司制作真空搅拌蒸发器及换热器、储罐等配套设施,四氯化钛泥浆真空搅拌蒸发技术方案如图 6 所示。



图 4 真空蒸发试验清液分离效果

Fig. 4 The separation effect of clear liquid in the vacuum evaporation experiment



图 5 真空蒸发试验固体颗粒分离效果

Fig. 5 The separation effect of solid particles in the vacuum evaporation experiment

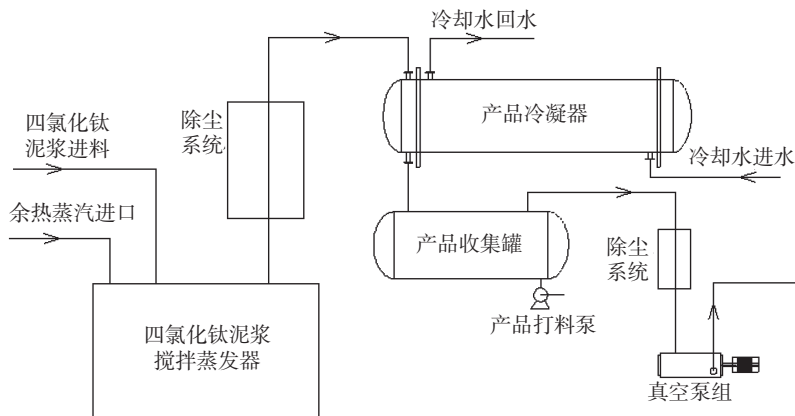


图 6 四氯化钛泥浆真空搅拌蒸发技术方案

Fig. 6 Technical scheme of titanium tetrachloride slurry vacuum stirring and evaporation

按照设计架构进行主要设备设计制造,包含泥浆搅拌蒸发器、换热器、真空储罐设计及螺杆真空

泵组选型等。

四氯化钛泥浆真空搅拌蒸发器必须保证密封性,

否则负压不足, 导致烘干时间过长甚至得不到固体粉末。设备内部设置搅拌叶片必须持续不断进行搅拌, 防止形成饼状泥块。余热蒸汽采用现场换热器使用后的二次蒸汽进行加热生产, 热量再利用, 降低泥浆处理成本。必须保证气路畅通, 防止蒸发器内负压过小导致蒸发器失效, 适当增加多路过滤系统进行拦截固体粉末颗粒物。冷凝器的换热面积设计足够大, 保证蒸发四氯化钛气体全部冷凝收集, 保证四氯化钛收率。尾气与生产尾气处理系统连接, 保证尾气不泄露, 控制处理过程环境污染问题。

现场阀门、仪表、泵类启动实现远程 DCS 控制, 人员操作简单, 工作效率高。真空搅拌蒸发器在蒸发结束后自动卸料, 人员仅需更换吨包和吨包扎口作业, 卸料时系统呈现微负压状态, 避免烟气泄漏造成环保事故。

#### 2.4 实施效果

通过上述四氯化钛泥浆真空搅拌蒸发技术的突破, 利用工艺创新和自动化手段, 解决了实施过程中设备密封不严、四氯化钛蒸发不完全、螺杆真空泵组易堵塞、尾气四氯化钛冷凝堵塞等十余项技术难点, 优化了四氯化钛泥浆处理技术, 取得了显著的应用效果, 具体阐述如下:

##### 1) 四氯化钛回收率高

四氯化钛泥浆真空搅拌蒸发得到的固体颗粒物为粉末状, 如图 7 所示, 含湿率小于 1%, 99% 以上四氯化钛得到有效回收, 如图 8 所示, 且回收四氯化钛中固体颗粒物含量体积百分比小于 0.5%, 单套系统 8 h 可以处理 5 t 四氯化钛泥浆, 处理效率高。



图 7 四氯化钛泥浆蒸发得到固体粉末样品

Fig. 7 Titanium tetrachloride slurry evaporates to produce a sample of solid powder



图 8 泥浆蒸发回收得到四氯化钛样品

Fig. 8 The mud evaporates and is recovered to produce a titanium tetrachloride sample

##### 2) 细粉颗粒有效从生产系统中除去

对四氯化钛泥浆处理得到的固体粉末进行激光粒度分析仪分析, 结果如图 9 所示。

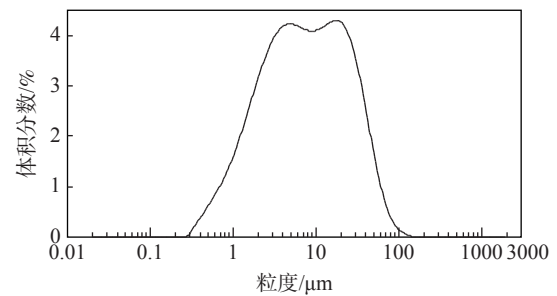


图 9 泥浆真空蒸发试验固体颗粒物粒度分析

Fig. 9 The particle size analysis of solid particles in the mud vacuum evaporation experiment

由图 9 可知, 四氯化钛泥浆真空蒸发后剩余固体颗粒物粒度主要集中在 2 ~ 30  $\mu\text{m}$ , 粒度非常细, 本技术可以有效将四氯化钛生产系统内极小的颗粒物有效分离。解决了现有泥浆返回方法处理泥浆时对细小颗粒物难以分离的难题。

##### 3) 泥浆中有价金属有效回收

实际处理泥浆分为两种, 冷凝系统产生四氯化钛泥浆和精制系统产生泥浆, 分别对两种四氯化钛泥浆进行真空搅拌蒸发, 得到固体颗粒物粉末, 分别对其成分进行化验, 化验数据如表 2 所示。

由表 2 可知, 冷凝泥浆中含量大量的锆和铌等有价金属, 锆含量可达到 30% 以上, 铌含量可达到 8% 以上, 精制泥浆中富含价金属钒, 钒含量可达 5% 以上, 具有极大的回收利用价值。

##### 4) 环保无污染

在整个四氯化钛泥浆处理过程中, 通过泵输送

进料出料,蒸发过程负压系统必须要求严格密闭,四氯化钛不与空气有任何接触,不产生任何废水、废料等废弃物,有效解决了泥浆处理环境污染大问题。

表2 四氯化钛泥浆蒸发后固体颗粒物含量

Table 2 Solid particles content after evaporation of titanium tetrachloride slurry

%

试样	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
冷凝泥浆	3.1	15.1	10	8.84	0.7	36.94	8.9
精制泥浆	5.4	17.1	16.6	12	5.3	21.8	1.6

### 3 结论

1)真空搅拌蒸发法为回收四氯化钛泥浆中的四氯化钛和有价金属提供了一种新的方法和思路,有效解决了四氯化钛泥浆难处理及泥浆中有价金属难回收的问题,应用范围广,常规四氯化钛生产企业均可使用。

2)真空搅拌蒸发法应用在四氯化钛泥浆处理中,避免了环境污染,四氯化钛回收率达99%以上,固体颗粒物含湿率小于1%。

3)该方法可将生产系统内难以分离的细小颗粒物从生产系统清除,极大地改善了生产系统稳定性。

4)该方法利用生产系统余热即可正常运行,极大地降低了泥浆处理成本,工业化生产效果极其显著。

### 参考文献

- [1] Mo Wei, Deng Guozhu, Luo Fangcheng. Titanium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.  
(莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.)
- [2] Wang Juan. Research and application of the method of recovering titanium tetrachloride from mud in the process of sponge titanium smelting[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2015, (5): 35-38.  
(王鹃. 海绵钛冶炼过程中从泥浆回收四氯化钛的方法研究与应用[J]. 有色冶金节能, 2015, (5): 35-38.)
- [3] Wang Xuewen, Wang Mingyu, Xiang Xiaoyan, et al. Spray drying to recover TiCl<sub>4</sub> in sedimentation slurry[J]. Titanium Industry Progress, 2012, 29(5): 36-38.  
(王学文, 王明玉, 向小艳, 等. 喷雾干燥回收沉淀泥浆中的TiCl<sub>4</sub>[J]. 钛工业进展, 2012, 29(5): 36-38.)
- [4] Liu Yunlong, Gui Jinsong. New technology for extracting vanadium from chloride slurry in titanium tetrachloride refining work shop[J]. Titanium Industry Progress, 2013, 30(3): 36-39.  
(柳云龙, 桂劲松. 四氯化钛精制车间氯化物泥浆提钒新工艺[J]. 钛工业进展, 2013, 30(3): 36-39.)
- [5] Xiang Xiaoyan, Wang Xuewen, Wang Mingyu, et al. Recovery of TiCl<sub>4</sub> from crude titanium tetrachloride precipitation slurry by molten salt distillation[J]. Rare Metals, 2016, 40(1): 57-63.  
(向小艳, 王学文, 王明玉, 等. 熔盐蒸馏法回收粗四氯化钛沉淀泥浆中的TiCl<sub>4</sub>[J]. 稀有金属, 2016, 40(1): 57-63.)
- [6] Chen Zuchun, Zhao Jianxing, Tang Xiaolan. Optimization of a titanium tetrachloride slurry evaporation recovery treatment process[J]. Chemical Management, 2017, (2): 35-36.  
(陈祖春, 赵建兴, 唐小兰. 对一种四氯化钛泥浆蒸发回收处理工艺的优化[J]. 化工管理, 2017, (2): 35-36.)

编辑 杨冬梅