海绵钛生产过程中的镁氯循环

刘　昌　华

（遵　义　钛　厂）

镁热还原法生产海绵钛过程中的镁氯循环是降低海绵钛生产能耗和成本的重要措施。它包括还原加液体镁、还原放出的熔体氯化镁加入镁电解槽、电解的氯气直接送入钛渣氯化炉、蒸馏的冷凝物返回还原使用等内容。本文叙述了实现上述内容所采用的试验方法，并介绍了工业生产试验或试生产所使用的设备、操作及能达到的一些经济技术指标。

国外，无论是苏联还是日本，都已经实现了镁氯循环。特别是日本，生产一吨海绵钛仅需补充镁50—65kg。但在我国直到现在还有许多生产厂家未实现镁氯循环，因而生产一吨商品钛需补充镁300—400kg。近年来，遵义钛厂在这方面作了一定的工作，1982年已有一个生产系统全面实现了氯镁循环，进行了一年试生产，生产一吨商品钛的镁耗为150kg。镁氯循环不仅经济效益显著，而且完善了海绵钛生产的工艺流程。实现镁氯循环与未实现镁氯循环工艺流程对比如图 1 、 2 所示。

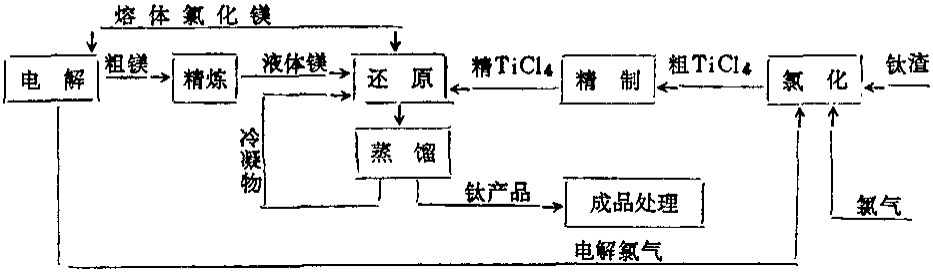


图 1　遵义钛厂实现氯镁循环后的流程

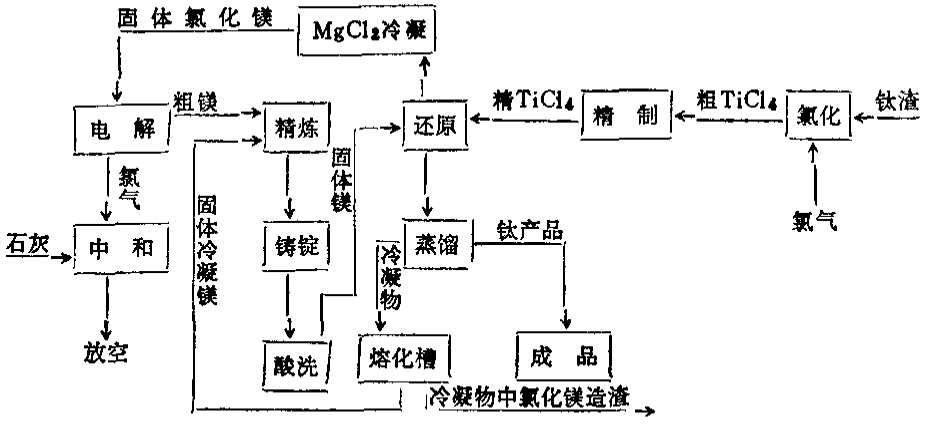


图 2　遵义钛厂实现镁氯循环前的流程

由此可知，镁氯循环在生产工艺上的重要性是显而易见的。

一、还原加液体镁

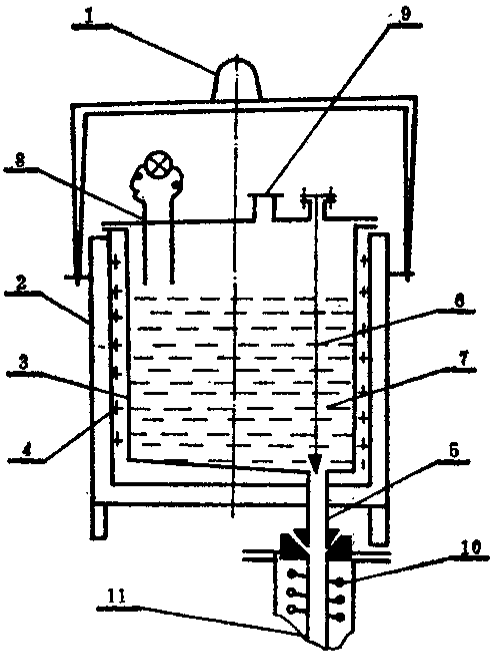
精镁经过铸锭、冷却、酸洗后，又以固体形式加入还原反应器中，这种流程是极为不合理的，必须实现精镁以液体形式直接加入还原反应器中。为此，必须充分注意镁的化学活性，特别是高温下与氧反应容易造成产品气体杂质含量增加的问题。这就要求加液体镁的工业化设备结构合理、操作方便、基本密封，同时还必须根据设备特点制订出严格的操作规程，防止镁氧化，保证产品质量。这样才可发挥加液体镁的表面氧化少、无固体镁的缩孔与夹渣等优点，而得到质量好的海绵钛产品。

（一）加液体镁的方法及工业化设备

方法：用真空台包从精炼坩锅中抽取精镁直接加入还原反应器中。反应器经过300℃低温脱水并充氩气至正压。

设备：主体设备是真空台包。其结构如图3所示。

该设备的特点是结构简单，在放镁、吸镁过程中，管与管用弹簧软接触，给操作带来很大方便。由于台包塞杆可以上下移动，因而真空台包只能基本密封，不能绝对密封；在向反应器加镁时，反应器也不能绝对密封。



1—吊环 2—台包壳 3—台包坩锅 4—电炉丝 5—放、吸镁管 6—塞杆 7—挡镁板 8—液面计 9—抽空管 10—弹簧 11—大盖加镁管

图3 真空台包向反应器加液体镁的示意图

（二）加液体镁的操作方法

根据设备不能绝对密封的特点，其操作方法简介如下：

1.台包送电预热400℃后，抽镁前后要抽取电解液清洗台包在放置过程中产生的少量氧化镁。

2.从精炼坩锅中抽取渣层以上、镁表层以下的坩锅中间的镁，不能抽进空气。

3.抽完液体镁后，要立即向台包内充氩气，使液态镁表面形成氩气保护层。试验过程中曾采用往台包内撒硫磺粉的办法，形成SO_2，消除台包内的氧，保护镁液面免遭氧化。

4.在向反应器加镁的过程中，必须向反应器和台包内充入少量氩气，防止外界气体进入反应器内，保护镁的液面不受氧化。

以上操作方法是利用充氩使气体排出，从而保证在短暂的加镁时间内外界气体不进入加镁的设备中。

（三）还原加液体镁的产品质量

为了充分了解各种不同条件下加液体

镁还原的产品质量情况，进行了三种条件试验。第一，在真空台包内未采取撒硫磺粉脱氧，也未充氩保护，得到的产品质量列于表1；第二，在真空台包内采取撒硫磺粉脱氧，产品质量列于表 2；第三，在真空台包内采用充氩保护，产品质量列于表 3 。

从表 2 、3 的数据充分说明，根据我国自己设计的真空台包的特点，制定合理的操作方法，完全可以实现加液体镁工业化。遵义钛厂加液体镁工业化以后，一级品率最高月份达93%。

第一种试验产品质量分析　　表 1

炉次	平均硬度	杂质平均含量，%						等级
	HB, kg/mm²	Si	Fe	Cl	C	O	N	
试 1	141	0.014	0.037	0.105	0.023	0.11	0.024	3
试 2	133	0.026	0.093	0.050	0.010	0.10	0.021	2

第二种试验产品质量分析　　表 2

项目 / 炉次	平均硬度	杂质平均含量，%						等级
	HB, kg/mm²	Si	Fe	Cl	C	O	N	
试 3	114	0.014	0.094	0.035	0.010	0.068	0.016	1
试 4	109	0.014	0.088	0.050	0.013	0.066	0.014	1
试 5	103	0.010	0.052	0.051	0.011	0.076	0.011	1

第三种试验产品质量分析　　表 3

项目 / 炉次	平均硬度	杂质平均含量，%						等级
	HB, kg/mm²	Si	Fe	Cl	C	O	N	
生产 1	108	0.01	0.040	0.041	0.011	0.064	0.016	1
生产 2	113	0.01	0.067	0.048	0.011	0.074	0.020	1
生产 3	113	0.01	0.075	0.037	0.011	0.068	0.032	1

二、还原熔体氯化镁加入镁电解槽

还原熔体氯化镁加入镁电解槽也可以有两种方式。第一，用真空台包从还原反应器中抽取熔体氯化镁，但氯化镁导电性差，在真空台包内计量困难。第二，将还原器放出的液体氯化镁上排至敞口台包内，然后用天车运至镁电解车间注入镁电解槽。现采用这种方式进行工业生产。

采用加熔体氯化镁以后，电解槽经济指标明显好转。试验时，三个电解槽六天连续加熔体氯化镁25.114t，共产粗镁

6.196t，平均电流效率为88%，氯化镁单耗4.05t，氯化镁浓度控制范围为10～20%，电解槽压6V。纳入工业生产后，电流效率为82～85%，氯化镁单耗4.10t，槽压6～6.5V。

三、电解槽氯气送入氯化炉

镁电解槽氯气采用新流程（图1）送入钛渣氯化炉。

氯气浓度可在60～75%（体积）范围内波动，月平均66～67%，电解氯气利用率达59%。

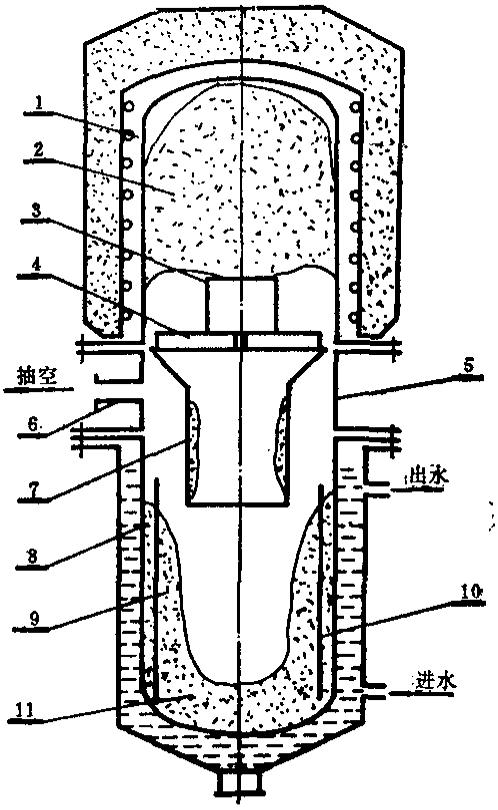
四、蒸馏冷凝物直接返回还原

按新流程（图1）蒸馏冷凝物返回还原有多种形式，遵义钛厂进行过三种形式的试验。第一，用反应器回收冷凝物（两反应器中间抽空）；第二，用厚壁内坩锅回收冷凝物；第三，用底部开口反应器回收冷凝物。现分别简介如下：

（一）在两个反应器中间抽空加内套筒回收冷凝物

试验设备结构如图4所示。

采用该方案试验了七炉，其产品质量情况见表4。



1—反应器 2—海绵钛 3—支承筒 4—十字架 5—过渡段 6—抽空管 7—内套筒 8—回收冷凝物反应器 9—氯化镁套管 10—测温套管 11—冷凝物

图4 两反应器中间抽空回收冷凝物的示意图

海绵钛质量分析 表4

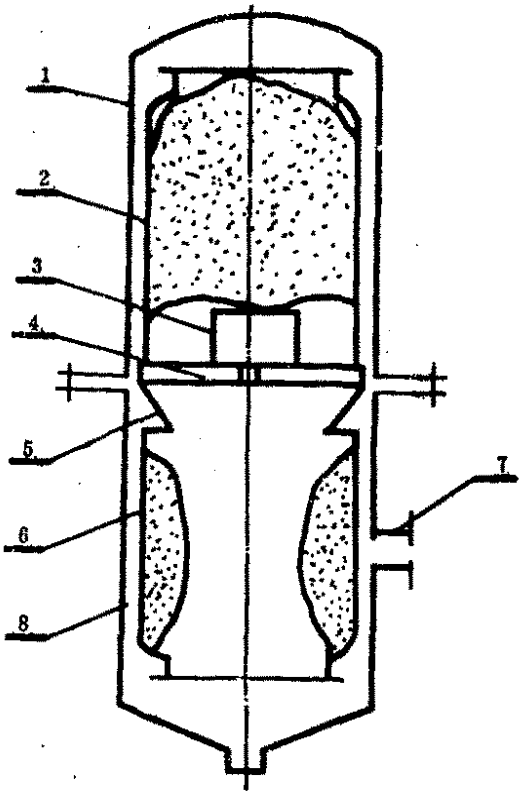
炉次	平均硬度	杂质平均含量，%						等级
	HB，kg/mm²	Si	Fe	Cl	C	O	N	
试3	112	0.01	0.047	0.061	0.011	0.082	0.016	1

该方案可以作为回收蒸馏冷凝物方法之一，但在技术上还存在一些问题。为了不使挥发气体抽入管路，造成管路堵塞，必须用内套筒将挥发气体导入冷凝区冷凝，但内套筒上往往有30%的冷凝物，这部分冷凝物必须吊出打碎再加到反应器中。由于氯化镁的吸水性强，易造成边皮含氧偏高，极易报废。

（二）用厚壁内坩锅回收冷凝物

内坩锅壁厚20mm，设备组装如图5所示。

该试验在工艺上采用了几项新技术：还原采用外测温；在底外侧上部放氯化镁；还原用定量加料。共生产七炉，均为一级品。毛产1.6t，金属实收率96%，合格率94～96%，纯镁耗：53kg/tTi，全流程镁耗包括电解、精炼为182kg/tTi。炉产降低了100kg，但由于该方法蒸馏周期短，设备生产能力并未降低。其产品质量见表5。由表5可见，用厚壁内坩埚回收冷凝物，海绵钛质量比较好。但此方案如纳入生产，就必须要配置顶出机（本试验是用三个100t手动千斤顶顶出）。此法因为多了一个内坩埚，在设备组装方面比用反应器直接生产要麻烦一些。



1—密封罐　2—带产品的内坩锅　3—支承筒　4—十字架　5—隔热板　6—回收冷凝物内坩锅　7—抽空管　8—冷凝器

图5　用内坩锅回收冷凝物的装置示意图

（三）用底部开口反应器回收冷凝物

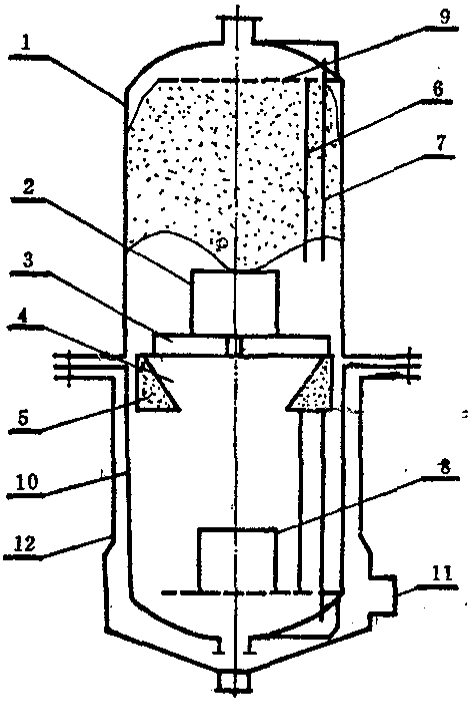
设备组装如图6所示。

该试验紧密结合生产进行，其主要操作、技术条件控制与正常生产无多大差别，但特别需要注意的是回收的冷凝物要尽量避免与空气接触，因氯化镁很容易吸水，否则会影响产品含氧量。

本试验的炉产量与正常生产相同，毛产1.7 t，生产周期也与正常生产相似。试验的纯镁耗为：76kg/tTi，全流程209kg/tTi（包括电解、精炼）。试验反应器底部焊口、割口需专人操作，产品取出后将堵板割开回收冷凝物，回收冷凝物后将堵板焊死，送交还原生产，割、焊口需1 h左右。试验产品一级品率为82%，平均含氧0.073%，平均布氏硬度111，产品质量见表6。

海绵钛质量分析　　表5

炉次	平均硬度 HB, kg/mm²	杂质平均含量, %						等级
		Si	Fe	Cl	C	O	N	
试5	103	0.012	0.018	0.053	0.010	0.068	0.014	1
试6	102	0.013	0.022	0.051	0.013	0.061	0.013	1



1—带产品的反应器 2—支承筒 3—十字架 4—隔热板 5—内盖 6—氯化镁管 7—测温管 8—补充镁 9—筛板 10—回收冷凝物反应器 11—抽空管 12—冷凝器

图6 用底部开口反应器回收冷凝物的示意图

从表6可见，试验产品的质量不低于正常生产。

上述三种方法，除两个反应器中间抽空回收冷凝物外，还有些技术问题需待以后解决；用厚壁内坩埚回收冷凝物，虽然产品质量比较好，但必须要有顶出机，同时技术条件变化也比较大；用底部开口反应器回收冷凝物不仅质量能达到正常生产的指标，而且它是密切结合现有生产工艺的，工业化也比较容易。所以，遵义钛厂于1982年选用了底部开口反应器回收冷凝物进行试生产，历时一年共生产41炉，经过长时间的验证，证明工艺上是可行的。

五、结　语

海绵钛生产过程的镁氯循环不仅改进了工艺，降低了生产成本，而且还为蒸馏还原实现联合法提供了条件。

海绵钛质量分析　　表6

炉次	平均硬度	杂质平均含量，%						等级
	HB, kg/mm²	Si	Fe	Cl	C	O	N	
试6	106	0.01	0.040	0.036	0.011	0.068	0.013	1
试7	113	0.01	0.054	0.032	0.010	0.069	0.015	1
试8	109	0.01	0.050	0.042	0.013	0.073	0.020	1
试9	113	0.01	0.042	0.056	0.020	0.074	0.015	1
试10	114	0.01	0.054	0.039	0.014	0.072	0.016	1