

# 增大蒸馏表面积对改善海绵钛蒸馏效率的影响研究

李汉<sup>1</sup>, 李煜<sup>1</sup>, 许伟春<sup>1</sup>, 刘正红<sup>1</sup>, 王丽娟<sup>1</sup>, 尹世豪<sup>1</sup>, 朵云霞<sup>1</sup>, 王文焱<sup>2</sup>

(1. 洛阳双瑞万基钛业有限公司, 河南 洛阳 471800)

(2. 河南科技大学, 河南 洛阳 471023)

**摘要:** 蒸馏工序是分离海绵钛和氯化镁的关键工序, 蒸馏效率会影响产品罐中残留氯化镁以及过剩镁的去除, 直接决定产品质量。另一方面蒸馏效率低会延长占炉周期, 增加蒸馏电耗, 影响生产效率。传统蒸馏工艺改善研究主要集中在控制蒸馏温度、延长蒸馏时间等方面, 但对于提升蒸馏表面积的研究较少。通过还原前在反应器内插入钛棒增大海绵钛中部的蒸馏表面积, 可在同等蒸馏物浓度和蒸馏温度的条件下达到提高海绵钛蒸馏效率的目的。研究表明, 在保证氯化镁完全蒸馏的前提下, 增大蒸馏表面积可明显提高海绵钛蒸馏效率, 蒸馏时间由 120 h 降至 105 h, 降低蒸馏电耗, 节约生产成本。

**关键词:** 海绵钛; 蒸馏表面积; 氯化镁

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)01-038-04

## Effect of Increasing Distillation Surface Area on Improving Distillation Efficiency of Titanium Sponge

Li Han<sup>1</sup>, Li Yu<sup>1</sup>, Xu Weichun<sup>1</sup>, Liu Zhenghong<sup>1</sup>, Wang Lijuan<sup>1</sup>, Yin Shihao<sup>1</sup>, Duo Yunxia<sup>1</sup>, Wang Wenyan<sup>2</sup>

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

(2. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

**Abstract:** Distillation process is the key process for the separation of titanium sponge and magnesium chloride. The distillation efficiency will affect the removal of residual magnesium chloride and excess magnesium in the product tank, which directly determines the product quality. On the other hand, the low distillation efficiency will cause the extension of the furnace cycle, increase the distillation power consumption, and affect the production efficiency. The research on the improvement of traditional distillation process mainly focuses on the control of distillation temperature and extending the distillation time, but there are few studies on improving the surface area of distillation. By increasing the distillation surface area in the middle of titanium sponge in the reactor before reduction, the distillation efficiency of titanium sponge is improved under the same distillation concentration and distillation temperature. The results show that under the condition of ensuring the complete distillation of magnesium chloride, the distillation efficiency of titanium sponge is significantly improved by increasing the distillation surface area, the distillation time is reduced from 120 h to 105 h, which reduces the distillation power consumption and saves the production cost.

**Key words:** titanium sponge; distillation surface area; magnesium chloride

钛因其密度小、比强度高、生物相容性好、抗腐蚀性能优良等特性被广泛应用于航空航天、生物医疗、石油化工、海洋工程等领域<sup>[1-4]</sup>。海绵钛作为钛加工材的重要原料, 目前主要采用镁还原-蒸

馏法进行生产。氯化镁是生产海绵钛的副产物, 若残留在海绵钛中会对压制电极和真空熔炼造成严重危害<sup>[5-6]</sup>。在还原阶段, 反应器中生成的氯化镁大部分被间歇性排出, 残余部分需要通过蒸馏进入冷端反应器, 从而实现海绵钛与氯化镁的分离<sup>[7]</sup>。除此之外, 还原过程残留的镁也需要通过蒸馏工序实

现与海绵钛的分离。由此可见,蒸馏工序是海绵钛生产中的净化与除杂阶段,蒸馏工序的效率和效果直接决定了海绵钛的产品质量。

海绵钛蒸馏过程分为低恒温阶段和高恒温阶段。镁的沸点低于氯化镁,需要先在低恒温阶段蒸馏使镁挥发,然后升高蒸馏温度,使残留的氯化镁挥发。为了提升海绵钛的蒸馏效率,研究人员开展了大量的研究工作。王国庆<sup>[8]</sup>分析了蒸馏温度与升温速率对海绵钛蒸馏效果的影响,发现蒸馏温度过高会导致冷端温度随之上升,造成冷凝物较难凝结,影响抽真空速率;蒸馏升温速率太快会导致海绵钛坨表面或中心部位过早烧结,毛细孔闭塞,影响蒸馏效果。刘娟等<sup>[9]</sup>研究发现,高恒温时间过长会导致海绵钛坨表面和底部的钛与铁烧结,增大边皮钛量,降低海绵钛优级品率;蒸馏时间过短会导致氯离子蒸馏不干净,产品中杂质含量过高,因此控制蒸馏时间也尤为重要。杨光艳等<sup>[10]</sup>通过对海绵钛坨中心部位强制加热,以此增加钛坨中心部位温度,解决了蒸馏周期长的问题。然而,中心强制加热会增加能耗,同时由于加热结构复杂,制造成本也较高。

海绵钛蒸馏效率与蒸馏温度、蒸馏时间以及蒸馏表面积等密切相关,而以往改善蒸馏工艺的研究主要集中在控制蒸馏温度、延长蒸馏时间等方面,鲜有关于增大海绵钛坨蒸馏表面积的研究。本研究通过加料前在反应器内插入钛棒的方式,增大海绵钛坨的表面积,以期提高蒸馏效率,为优化海绵钛蒸馏工艺提供借鉴。

## 1 海绵钛蒸馏过程机理分析

海绵钛高恒温蒸馏过程主要包括海绵钛内部的  $MgCl_2$  向外迁移、表面挥发、气体扩散、冷端冷凝 4 个阶段,具体过程如下<sup>[1]</sup>:

- (1)  $MgCl_2$  从海绵钛内部通过毛细孔向海绵钛外表层迁移,最终到达海绵钛表面层;
- (2) 海绵钛表面层的  $MgCl_2$  脱附并从表面挥发;
- (3)  $MgCl_2$  通过气体扩散排出热端反应器;
- (4)  $MgCl_2$  气体在冷端反应器冷凝。

相关研究表明<sup>[1]</sup>,在海绵钛蒸馏过程中氯化镁蒸馏速率满足式(1)。

$$\frac{dW_A}{dt} = KAc_A \quad (1)$$

式中:  $W_A$  为  $MgCl_2$  蒸发量, mol;  $K$  为气相表面挥

发系数,  $\text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ;  $A$  为蒸馏表面积,  $\text{m}^2$ ;  $c_A$  为海绵钛中  $MgCl_2$  含量, mol。

从式(1)可知,在海绵钛中  $MgCl_2$  含量  $c_A$  一定的情况下,蒸馏速率与蒸馏表面积成正比,即增大蒸馏物的表面积可以增大蒸馏速率。

## 2 增大海绵钛蒸馏表面积的方式

在 10 t 炉反应器中心位置插入一根直径 180 mm、长度 5500 mm 的钛棒,待镁还原-蒸馏结束后拔出钛棒,在制备的海绵钛坨中心位置形成直径约 180 mm 的孔洞,如图 1 所示。该孔洞在蒸馏时有利于中心部位氯化镁的蒸发,从而避免海绵钛底部形成夹心氯化镁。经计算,该孔洞可使海绵钛中部的蒸馏表面积由  $0 \text{ m}^2$  增加至  $1.1 \text{ m}^2$ 。



图 1 中心位置形成孔洞的海绵钛坨照片  
Fig. 1 Photo of titanium sponge block with hole formed in the center

## 3 蒸馏效果分析

### 3.1 杂质元素含量及夹心氯化镁

选择 Gr. 6 钛合金棒材作为反应器中心插入的钛棒,其化学成分如表 1 所示。从表 1 可以看出,Gr. 6 钛合金棒材中杂质元素主要有 Al、Sn、Fe、O 等。在 GB/T 2524—2019《海绵钛》中,O、Fe 元素为重要控制杂质元素,故插入的钛棒有可能影响海绵钛产品品质。为了对比插入钛棒对产品质量的影响及蒸馏后夹心氯化镁的残留情况,在高恒温蒸馏时间为 120 h 的试验条件下,采用插入钛棒的方式生产 10 炉次海绵钛(试验 A),平行对比同阶段采用未插入钛棒方式生产的 10 炉次海绵钛(试验 B)。表 2 为试验 A 与试验 B 生产的海绵钛中杂质元素与夹心氯化镁含量的测量结果。

表 1 Gr. 6 钛合金棒材的化学成分 ( $w/\%$ )

Al	Sn	Fe	C	N	H	O	Ti
5.0	2.5	0.10	0.02	0.02	0.006	0.12	Bal.

表 2 试验 A 与试验 B 生产的海绵钛中杂质元素与夹心氯化镁含量对比

Experiment	Content of impurity element, $w/\%$					$m(\text{MgCl}_2)$ /kg
	O	Al	Fe	Sn	Cl	
A	0.0330	0.0042	0.0147	0.0038	0.049	0
B	0.0342	0.0048	0.0196	0.0041	0.065	500

从表 2 可知, 与同阶段未插入钛棒的海绵钛(试验 B)相比, 采用插入钛棒方式生产的海绵钛(试验 A)中 O、Al、Sn、Fe 元素含量均没有增加。不仅如此, 增大蒸馏表面积后海绵钛中的 Cl 含量降低至 0.049%, 相比平行炉次降低了 24.6%。采用未插入钛棒方式生产的海绵钛中夹心氯化镁质量为 500 kg/坩, 插入钛棒后不再有夹心氯化镁, 说明增大蒸馏表面积可以大幅改善蒸馏效果。

### 3.2 蒸馏效率

通常情况下, 利用镁还原-蒸馏法生产高度为 3 m、直径为 2 m 的海绵钛坩时, 蒸馏时间大约为 120 h。在海绵钛坩中氯化镁浓度  $c_A$ 、 $\text{MgCl}_2$  蒸发量  $W_A$  一定的条件下, 增大中部蒸馏表面积后, 按式(1)计算的理论蒸馏时间为 110 h, 与未增大中部蒸馏表面积相比缩短 10 h。

镁还原-蒸馏法生产海绵钛必须彻底去除副产物氯化镁, 判定氯化镁彻底去除的依据是: ① 海绵钛切割破碎时无肉眼可见的夹心氯化镁; ② 通过加湿试验观察海绵钛颗粒无潮解发黑现象。对采用插入钛棒方式, 高恒温蒸馏时间分别为 90、100、105、110、120 h 生产的 10 炉次海绵钛进行加湿试验, 试验条件为温度 60 °C, 湿度 95%, 保湿时间 20 h。表 3 为不同蒸馏时间海绵钛的加湿试验结果。从表 3 可知, 高恒温蒸馏时间为 90、100 h 时, 海绵钛存在氯化镁蒸馏不彻底的情况; 高恒温蒸馏时间为 105 h 时, 海绵钛中的副产物氯化镁被彻底去除, 相比原工艺缩短了 15 h, 生产每吨海绵钛可以节约电能 450 kW·h。

表 3 不同蒸馏时间海绵钛的加湿试验结果

Furnace number	High constant temperature distillation time/h	Magnesium chloride residue	Blackening in humidification test
1	90	Yes	Yes
2	90	Yes	Yes
3	100	No	Yes
4	100	No	No
5	105	No	No
6	105	No	No
7	110	No	No
8	110	No	No
9	120	No	No
10	120	No	No

### 3.3 致密度

镁还原结束时, 海绵钛毛细孔粗大且疏松, 整体结构良好, 但在长时间的高恒温(1030 °C)蒸馏及海绵钛坩自重的影响下, 海绵钛坩不断收缩挤压, 其结构变得致密。蒸馏过程中, 海绵钛坩高度随高恒温蒸馏时间的变化见表 4。图 2 为高恒温蒸馏时间与海绵钛坩压缩量的拟合曲线。由表 4 和图 2 可知, 随着高恒温蒸馏时间的延长, 海绵钛坩高度先急剧下降后趋于稳定, 高恒温蒸馏时间为 120 h 时海绵钛坩压缩量为 0.60 m。海绵钛坩压缩量越大, 其结构越致密, 会使得氯化镁无法蒸馏剥离, 造成海绵钛蒸馏不彻底, 故应缩短高恒温蒸馏时间。

表 4 高恒温蒸馏时间对海绵钛坩高度及压缩量的影响

Distillation time/h	Height of titanium sponge block/m	Compression of titanium sponge block/m
0	3.00	0
40	2.68	0.32
80	2.48	0.52
120	2.40	0.60

由上述实验结果可知, 高温及自重的影响会造成海绵钛坩压缩致密。通过插入钛棒可使海绵钛坩中部形成空心状, 提升海绵钛坩蒸馏表面积进而提

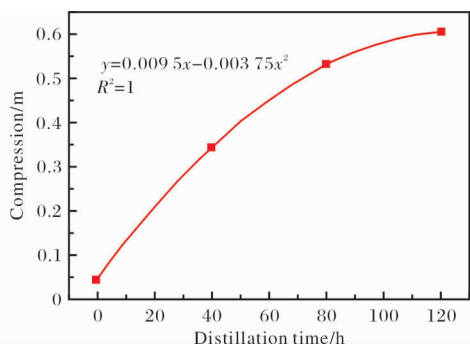


图 2 高恒温蒸馏时间与海绵钛坨压缩量的拟合关系

Fig. 2 Fitted relationship between high constant temperature distillation time and compression of titanium sponge block

高蒸馏效率。实践表明, 采用插入钛棒方式生产海绵钛时, 高恒温蒸馏时间可控制为 105 h, 海绵钛破碎后桶装密度由  $1.55 \text{ g/cm}^3$  降低至  $1.45 \text{ g/cm}^3$ , 产品的桶装密度得到大幅改善。

## 4 结 论

(1) 在 10 t 炉反应器中心位置插入一根直径 180 mm、长度 5500 mm 的钛棒, 待还原结束后拔出钛棒, 可使海绵钛中部的蒸馏表面积增加约  $1.1 \text{ m}^2$ 。

(2) 采用插入钛棒的方式可将 Cl 元素含量降低至 0.049%, 并彻底消除海绵钛坨中夹心氯化镁的情况。

(3) 插入钛棒方式可增大海绵钛坨蒸馏表面积, 将高恒温蒸馏时间缩短 15 h, 提高蒸馏效率。当采

用 10 t 炉、蒸馏时间为 105 h 时, 生产每吨海绵钛节约电能  $450 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 。

(4) 采用插入钛棒方式可降低海绵钛致密度, 使海绵钛破碎后的桶装密度由  $1.55 \text{ g/cm}^3$  降低至  $1.45 \text{ g/cm}^3$ 。

## 参考文献 References

- [1] 莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [2] 陶会发, 陈令杰, 王树军, 等. 外科植入物用钛合金研究现状及发展趋势[J]. 冶金管理, 2019(19): 27-29.
- [3] 逮冉. 钛在航空领域的用量将得到提升[J]. 钛工业进展, 2015, 32(2): 46.
- [4] 洪权, 郭萍, 周伟. 钛合金成形技术与应用[J]. 钛工业进展, 2022, 39(5): 27-32.
- [5] 刘正红, 王丽娟, 朵云霞, 等. 海绵钛中残余氯化镁的危害及镁含量检测技术探讨[J]. 世界有色金属, 2021(14): 113-115.
- [6] 钟兵, 梁盛隆. 海绵钛中残留氯化镁对钛及钛合金熔铸的影响[J]. 钛工业进展, 2014, 31(2): 32-35.
- [7] 柴玉川, 原浩楠, 柴宁宁, 等. 海绵钛倒 U 型反应器中排氯化镁管固定结构优化[J]. 钛工业进展, 2022, 39(4): 30-33.
- [8] 王国庆. 蒸馏过程条件对海绵钛中氯含量的影响[J]. 四川冶金, 2015, 37(3): 91-94.
- [9] 刘娟, 雷霆, 周林, 等. 还原-蒸馏工艺对海绵钛质量的影响[J]. 湿法冶金, 2013, 32(3): 175-178.
- [10] 杨光艳, 舒煜, 陈强. 降低海绵钛蒸馏生产周期的探讨[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(5): 34-36.

## 专利信息

### 一种低成本短流程钛及钛合金残料回收方法

申请号: CN202211064179.8

申请日: 20220831

公开(公告)日: 20221209

公开(公告)号: CN115449654A

申请(专利权)人: 西部超导材料科技股份有限公司

**摘要:** 本发明涉及一种低成本短流程钛及钛合金残料回收方法, 具体包括以下步骤: ① 将同牌号、同成分标准的钛及钛合金残料收集后, 经喷丸、酸洗、烘干处理后备用; ② 以堆垛、间隙填充方式将物料装入紫铜坩埚内; ③ 选择同牌号辅助电极和自耗电电极各一根, 对焊后作为阴极, 将紫铜坩埚内的物料作为阳极, 装炉并抽空熔炼, 让熔液填充下方物料间隙, 并充分包裹下方物料, 得到铸锭; ④ 铸锭再经过 2 次或 2 次以上真空自耗电弧熔炼(VAR)后, 得到钛及钛合金成品铸锭。本发明解决了钛及钛合金残料回收工序流程长、利用率低等问题, 同时降低了异物及高密度夹杂带入的风险, 有效控制了杂质元素的增加, 所获得的铸锭质量可靠, 成分分布均匀。