

控制四氯化钛中碳含量的有机物除钒技术研究

陈爱祥¹, 杜军生¹, 张敏¹, 常军¹, 马占山², 姜宝伟¹

(1. 攀钢集团(攀枝花)钛金属材料有限公司, 四川 攀枝花 617063)

(2. 攀钢集团研究院有限公司 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 分析了精制四氯化钛(TiCl_4)中有机杂质的来源,并探讨了相应的控制策略。结果表明,在熔盐氯化过程中,若钛渣或石油焦的粒度过大,或熔盐中 TiO_2 和C的含量超出控制标准,会导致粗 TiCl_4 中总碳含量显著升高。此外,闪点达到210℃、总芳香烃含量达到81%的矿物油有助于在除钒过程中减少 TiCl_4 中残留的总碳含量,使其保持在80~120 mg/kg范围内。经过计算,确定了筛板精馏塔的最大允许空塔气速为0.71 m/s,而适宜的空塔气速为0.57 m/s。在精馏塔中,采出比控制在2%~8%,以确保塔底 TiCl_4 产品中总碳含量不超过20 mg/kg,从而满足分离要求。

关键词: 四氯化钛; 碳含量; 熔盐氯化; 矿物油; 精馏塔

中图分类号: TF823

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2025)02-034-06

Research on Vanadium Removal Technology for Controlling Organic Carbon Content in Titanium Tetrachloride

Chen Aixiang¹, Du Junsheng¹, Zhang Min¹, Chang Jun¹, Ma Zhanshan², Jiang Baowei¹

(1. Pangang Group (Panzhihua) Titanium Metal Materials Co., Ltd., Panzhihua 617063, China)

(2. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization,
Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China)

Abstract: This study investigated the sources of organic impurities in refined titanium tetrachloride (TiCl_4) and proposed corresponding control strategies. The results indicate that during molten salt chlorination, oversized particles of titanium slag or petroleum coke, as well as excessive of TiO_2 and C in the molten salt, significantly increase the total carbon content in crude TiCl_4 . Furthermore, mineral oil with a flash point of 210 °C and a total aromatic hydrocarbon content of 81% can effectively reduce the residual total carbon content to 80–120 mg/kg during the vanadium removal process. Through calculations, the maximum allowable empty tower gas velocity in the sieve plate distillation tower was determined to be 0.71 m/s, with a suitable empty tower gas velocity of 0.57 m/s. By controlling the extraction at 2%–8%, the total carbon content in the final TiCl_4 product at the tower bottom was maintained below 20 mg/kg, fulfilling the separation requirements.

Key words: titanium tetrachloride; carbon content; molten salt chlorination; mineral oil; distillation tower

钛金属材料因其卓越的性能,在航空航天、化工、冶金等工业领域扮演着关键角色,同时也在建筑、医疗、体育及日常用品等民用领域满足着人们日益增长的需求^[1-2]。海绵钛作为钛材生产过程中的中间产品,其碳含量对钛材的性能有着显著影响。过高的碳含量会削弱钛材的韧性和延展性,影响其强度,并降低其耐腐蚀性能^[3-4]。目前,全球工业化生产海绵钛主要采

用金属镁还原四氯化钛(TiCl_4)的方法,而海绵钛中的碳含量主要来源于 TiCl_4 中的有机物杂质。如果在 TiCl_4 精制过程中未能有效去除有机物杂质,将导致海绵钛中的碳含量增加。

TiCl_4 中的有机物杂质主要在氯化反应和有机物除钒过程中产生。在粗 TiCl_4 (以下简称CTT)的碳热氯化生产过程中,氯气、石油焦和原料中残留的水会发生多种副反应,生成包括 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 、 CCl_4 在内的多种有机杂质^[5]。使

收稿日期: 2024-12-20

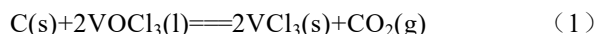
通信作者: 陈爱祥(1986—),男,高级工程师。

用不同的有机物除钒剂时,其碳数分布和闪点等特性对 TiCl_4 的除钒速率有显著影响,同时,除钒剂的种类和配比也对 TiCl_4 中的碳含量有重要影响^[6-7]。

为了确保精 TiCl_4 (以下简称 PTT) 产品中低沸点杂质能够满足分离要求,需要对精馏塔的回流比、馏出量、塔底再沸器热负荷等设计参数进行优化^[8-9]。目前,关于 TiCl_4 中有机物杂质的来源、过程控制以及分离去除等方面的系统性研究尚不充分。为此,从影响熔盐氯化产物 CTT 中总碳含量的相关因素、矿物油特性、精馏塔参数等方面进行深入分析,旨在识别控制 PTT 中总碳含量的关键因素,为生产高品质 TiCl_4 和海绵钛产品提供参考与借鉴。

1 基本原理

TiCl_4 的精制和分离过程通常包括 3 个主要步骤:去除钒杂质、去除低沸点杂质和去除高沸点杂质。在去除钒杂质的过程中,使用矿物油作为除钒剂。在 136~160 °C 范围内,矿物油中的链烷烃和环烷烃在 TiCl_4 的催化作用下生成碳正离子,随后通过环化和芳构化反应形成芳香烃。这些芳香烃通过缩聚反应形成多环芳烃,最终在脱氢和焦化过程中以螺旋式结构堆叠形成六方石墨化的非晶态碳^[10]。由于生成的非晶态碳粉粒径大多小于 10 μm , 具有较大的比表面积和丰富的微孔及中孔结构,因此拥有众多活性位点。这些活性位点能够有效吸附并还原 CTT 中的液相 VOCl_3 为固相 VCl_3 。在除钒过程中,高活性的碳粉颗粒与 VOCl_3 发生的主要反应如下:



2 TiCl_4 中有机物测量方法

红外光谱法是测定 PTT 中总碳含量的一种有效方法,适用于检测 PTT 中多种含碳化合物,包括 CO_2 、 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 CS_2 、 CCl_4 、 COS 、 COCl_2 、 C_6Cl_6 等。

与最终产品 PTT 相比,CTT 和未经低沸点杂质分离的 TiCl_4 中有机物杂质的种类更多且含量更高,传统的分析技术难以精确测定其总碳杂质含量。为了解决这一测量难题,某海绵钛生产企业与四川大学合作开发了一种 TiCl_4 中总碳含量的快速分析仪器。这项技术通过创新的检测方法,能够在较短的时间内准确测定 TiCl_4 中的总碳含量。基本测量原理是利用介质阻挡放电微等离子体催化过硫酸盐,利用其强氧化性将 TiCl_4 中的有机物高效氧化为 CO_2 气体,随后 CO_2 气体通过尖端放电微等离子体装置,激发碳的原子发射光谱,并通过 CCD 相机采集原子发射的特征谱线,

从而实现对总有机碳的定量分析。

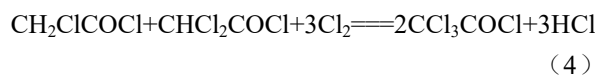
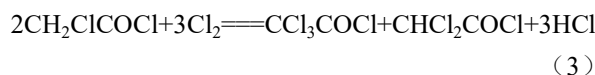
在本研究中,运用了以上 2 种不同的测量技术评估 TiCl_4 中的总碳含量。具体而言,借助中红外光谱仪测定 PTT 产品中的总碳含量,而对于非 PTT 产品的 TiCl_4 样本,则采用了另一种测量方式。通过这种双管齐下的举措,能够对 PTT 产品以及其生产过程中所涉及的 TiCl_4 的碳含量进行全面评估,有力确保了数据的准确性与可靠性。

3 结果与分析

3.1 影响 CTT 中总碳含量的因素分析

3.1.1 原料粒度

熔盐氯化工艺主要采用粉末状钛渣、石油焦、细颗粒工业盐(通常为 NaCl)以及 Cl_2 作为原料。在氯化反应过程中, Cl_2 不仅与钛渣和石油焦发生反应生成主产物 TiCl_4 ,还会引发多种副反应。其中,生成有机杂质的反应可参见式(2)~(6)。



随机选取 25 组 CTT 中 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 含量(mg/kg)的数据,用 Minitab 软件绘制矩阵图并进行相关分析,结果见图 1 和表 1。

从图 1 和表 1 可知,CTT 中 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 的含量呈现出较强的正相关性。这些物质的生成反应均涉及 Cl_2 作为反应物, Cl_2 参与反应的量越多,CTT 中 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 的含量就会越高。因此,降低 CTT 中有机杂质的含量,关键在于确保 Cl_2 能够充分与钛渣和石油焦发生反应。而影响 Cl_2 与钛渣、石油焦反应速率的重要因素之一是钛渣和石油焦的粒度。

由于熔盐氯化反应属于气-液-固多相反应,当钛渣和石油焦的粒度偏粗时,其比表面积相对较小,相同质量的固体反应物与 Cl_2 接触的面积会大幅减少,致使反应分子之间的有效碰撞频率降低。此外,粒度偏粗还会使 Cl_2 在钛渣颗粒内部的扩散路径变长,扩散速度减慢,进而阻碍 Cl_2 深入钛渣颗粒内部与核心部分的物质发生反应,进一步降低反应速率。在实际生产中,钛渣或石油焦粒度越粗,氯化炉的反应稳定性越差,容易出现氯化炉排盐时喷盐以及尾气余氯浓

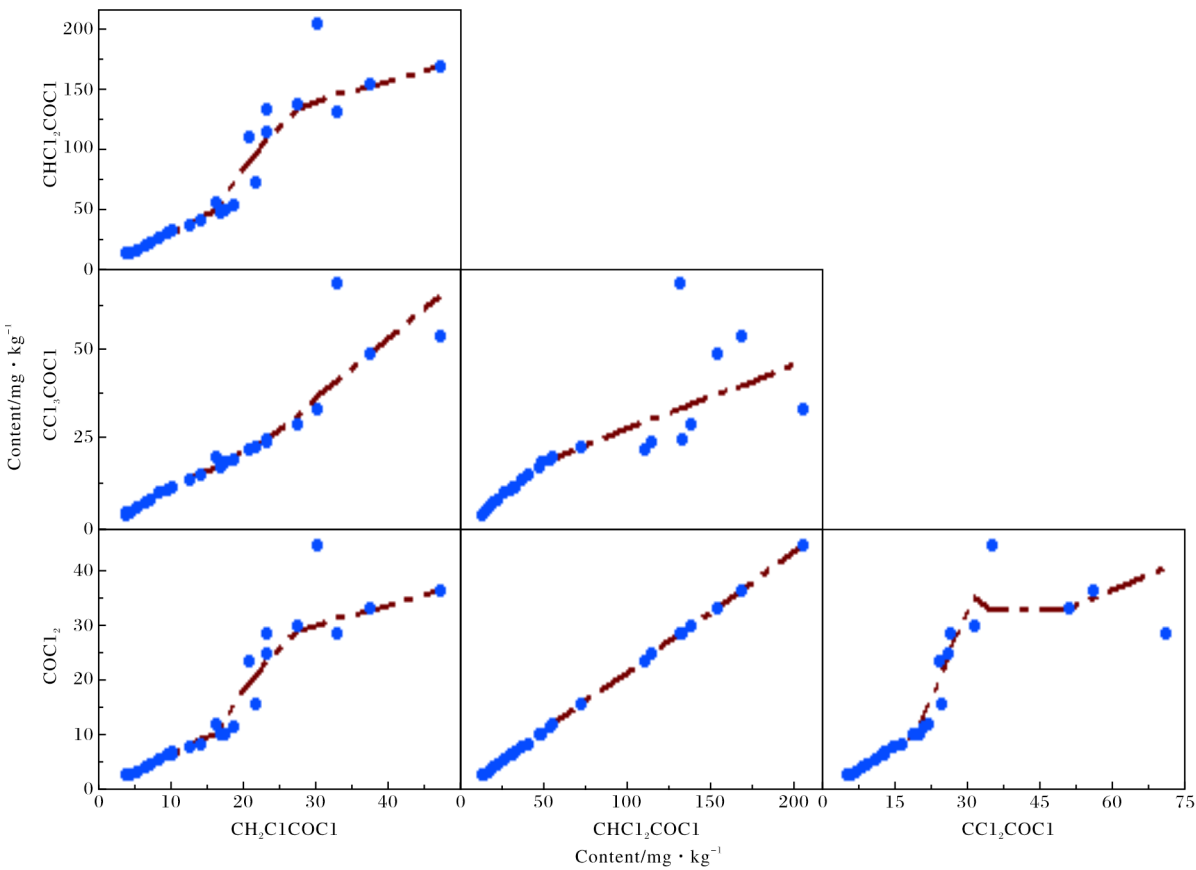


图 1 CTT 中 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 含量的矩阵图

Fig.1 Matrix diagram of CH_2ClCOCl , CHCl_2COCl , CCl_3COCl , and COCl_2 content in CTT

表 1 CTT 中 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 含量的相关分析结果 (mg/kg)

Table 1 Correlation analysis results of CH_2ClCOCl , CHCl_2COCl , CCl_3COCl , and COCl_2 contents in CTT

		CH_2ClCOCl	CHCl_2COCl	CCl_3COCl
CHCl_2COCl	Pearson correlation coefficient	0.917	—	—
CCl_3COCl	Pearson correlation coefficient	0.925	0.828	—
COCl_2	Pearson correlation coefficient	0.917	1.000	0.828

度偏高等异常状况。用不同超径率（本研究统计粒径大于 0.15 mm 的比例）的石油焦进行氯化反应，并对生成的 CTT 进行红外光谱分析，得到不同超径率对应的 CTT 中 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 的合计含量如图 2 所示。

从图 2 可以看出，随着石油焦粒径大于 0.15 mm 的比例增加，CTT 中 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 的合计含量也随之升高，表明石油焦颗粒越粗，氯化反应进行得越不充分，从而导致生成更多对 CTT 质量不利的有机杂质。

然而，钛渣和石油焦的粒径并非越小越好。根据生产过程的统计分析，当加入氯化炉中的钛渣粒径大于 0.1 mm 的比例不超过 10%，或者石油焦粒径大于

0.15 mm 的比例不超过 20% 时，生产出的 CTT 中有机物杂质的总碳含量即可控制在 50 mg/kg 以内。在该杂质水平下，通过后续的精制工序可以对 CTT 进行有效分离和提纯。

3.1.2 熔盐中 TiO_2 和 C 含量

当加入氯化炉中的钛渣、石油焦不足，熔盐中 TiO_2 或 C 含量低于 1.5%（质量分数，下同）时，会出现过氯反应。同时， Cl_2 会直接将熔盐中的 FeCl_2 氯化为 FeCl_3 ， FeCl_3 含量增多会导致熔盐体系黏度上升。当 FeCl_3 含量达到 5%~10% 时，熔盐对钛渣的润湿性变差， FeCl_3 难以发挥钛渣加碳氯化反应的催化剂作用，未充分参与反应的 Cl_2 容易生成 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 等有害杂质。当熔盐

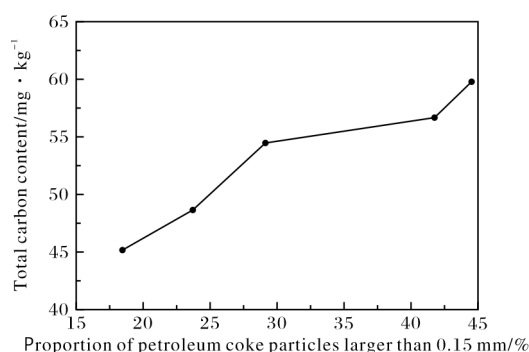


图2 石油焦超径率对应 CTT 中 $\Sigma(\text{CH}_2\text{ClCOCl}+\text{CHCl}_2\text{COCl}+\text{CCl}_3\text{COCl}+\text{COCl}_2)$ 含量

Fig.2 Oversize particle percentage of petroleum coke particle size corresponding to $\Sigma(\text{CH}_2\text{ClCOCl}+\text{CHCl}_2\text{COCl}+\text{CCl}_3\text{COCl}+\text{COCl}_2)$ content in CTT

中的 TiO_2 或 C 含量大于 7% 时, 熔盐体系中的固相物过高, 体系黏度大幅上升, 严重影响氯化反应的传质

与传热, 体系中离子的迁移速度也会变慢, 从而导致氯化反应速率降低, 未充分参与反应的 Cl_2 同样容易生成 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 等有害杂质。

当钛渣和石油焦的粒径处于正常范围, 但熔盐中 TiO_2 和 C 含量偏离控制范围时, 对生产的 CTT 进行取样检测。采用红外光谱法和原子发射光谱法相结合的方法, 分析了 CTT 中的部分有机物成分以及总碳含量, 并将其与氯化过程参数正常时生产的 CTT 成分进行对比, 结果见表 2。通过对比分析表 2 数据发现, 当熔盐氯化炉的熔盐成分出现异常时, 所生产的 CTT 中 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 、 CCl_4 以及总碳含量均显著升高。这表明熔盐成分异常会直接导致 CTT 中有机杂质和总碳含量增加, 从而影响产品质量。因此, 为确保 CTT 产品的质量, 氯化过程中必须严格控制熔盐的 TiO_2 和 C 含量, 以最大限度减少碳杂质的生成。

表 2 不同氯化工艺参数下 CTT 中部分有机物的成分和总碳含量 (mg/kg)

Table 2 Partial organic composition and total carbon content in CTT under different chlorination process parameters

Chlorination process parameters	Impurity content of some organic matters					Total carbon content
	CH_2ClCOCl	CHCl_2COCl	CCl_3COCl	COCl_2	CCl_4	
Abnormal	22–46	130–206	25–68	28–45	0–16	110–160
Normal	3–18	6–52	3–20	0–11	0–11	20–50

3.2 矿物油特性对有机物除钒过程的影响

在对国内多数 TiCl_4 生产企业采用的有机物除钒试剂进行调研后, 发现不同企业在选择除钒剂和供应商方面存在差异。总体来看, 用于生产海绵钛的 TiCl_4 倾向于使用矿物油除钒剂, 而生产氯化法钛白粉的 TiCl_4 则倾向于使用脂肪酸除钒剂。鉴于本研究的目标, 从国内主要矿物油供应商中筛选出 16 种矿物油, 并在实验室进行了除钒效果的对比实验。

首先分别将 16 种矿物油与 CTT (VOCl_3 含量为 0.15%) 按一定比例混合并搅拌均匀, 然后在 160 °C 下加热反应 30 min, 之后取样分析 TiCl_4 清液中 VOCl_3 的含量。结果显示, 有 7 种矿物油表现出较好的除钒效果, TiCl_4 清液中的 VOCl_3 含量低于 0.0010%, 矿物油与 CTT 中 VOCl_3 的质量比在 1.3 : 1 到 1.5 : 1 之间。为了深入分析这些矿物油之间的差异, 对其组成进行了 GC-MS 分析。结果表明, 在除钒效果较好的 7 种矿物油中, 环烷烃类、芳香烃类和烯烃类组分的总和超过 24%, 尤其是芳香烃组分对矿物油的除钒效果有显著影响。基于这一化学特性, 进一步从这 7 种矿物油中选取了芳香烃含量最高的 A、B 两种矿物油进行

TiCl_4 除钒的生产试验。在这些试验中, CTT 中 VOCl_3 的平均含量维持在 0.15%。

表 3 为 A、B 两种矿物油的物理化学性质。从表 3 可知, A、B 两种矿物油的黏度和闪点存在显著差异, 这可能与它们所含总芳香烃的含量密切相关。具体来说, 矿物油中总芳香烃的含量越高, 其分子中碳原子的总数也越多, 导致黏度增加, 闪点也相应提高, 由此说明总芳香烃含量是影响矿物油物理性质的关键因素之一。

表 4 为除钒试验中矿物油单耗和 TiCl_4 的总碳含量。从表 4 可以看出, 矿物油 A、B 在单耗方面的差异不大, 但在 TiCl_4 的总碳含量方面却存在显著差异。具体来说, 使用矿物油 B 进行除钒后, TiCl_4 的总碳含量均值比使用矿物油 A 约低 40%, 这有利于后续精馏塔分离含碳有机物杂质。结合 A、B 两种矿物油的性质, 可以从以下两方面解释这一现象。

(1) 闪点差异: 矿物油 B 的闪点较高, 意味着在 TiCl_4 除钒过程中, 残留的矿物油 B 更难挥发, 因此不太可能进入 TiCl_4 的蒸气中, 从而减少了带入 TiCl_4 中的碳杂质。

表 3 矿物油 A 和 B 的物理化学性质

Table 3 Physical and chemical properties of mineral oils A and B

Mineral oil type	Viscosity/(mm ² ·s ⁻¹)	Flash point/°C	Total saturated hydrocarbon content/%	Total aromatic hydrocarbon content/%
A	24(40 °C)	153	84	15.6
B	18(100 °C)	210	18.33	81.00

表 4 除钒试验中矿物油单耗和 TiCl₄ 的总碳含量Table 4 Comparison of unit consumption of mineral oil and total carbon content of TiCl₄ in vanadium removal test

Mineral oil type	Unit consumption per ton of CTT mineral oil/(kg·t ⁻¹)	VOCl ₃ content in TiCl ₄ /(mg·kg ⁻¹)	Total carbon content in TiCl ₄ /(mg·kg ⁻¹)
A	1.2–1.5	≤3	120–251
B	1.0–1.4	≤3	80–120

(2) 总芳香烃含量: 矿物油 B 中总芳香烃的含量占比更高, 表明其在碳化过程中形成非晶态碳的反应历程更短。因此, 未参与环化反应和芳构化反应的短链烃数量较少, 导致最终带入 TiCl₄ 中的总碳数也相应降低。

综上所述, 矿物油 B 因其较高的闪点和总芳香烃含量, 在除钒过程中有效降低了 TiCl₄ 中的总碳含量, 这对于提高精馏塔的分离效率和产品质量具有重要意义。

3.3 精馏塔参数对 TiCl₄ 中有机物杂质分离的影响

3.3.1 精馏塔气速

在处理低沸点杂质时, 精馏塔内的气速对流体混合和分离效果至关重要。如果气速过低, 流体在塔内混合不充分, 会阻碍有效分离。相反, 气速过高则可能引发严重的雾沫夹带, 同样影响分离效果。此外, 过高的气速还会增加塔内流体动力学的复杂性, 进而降低分离效率。提高精馏塔对低沸点杂质分离效率的关键在于控制气体流量, 确保气速既不过快也不慢。计算适宜的气速较为复杂, 本研究对筛板精馏塔的空塔气速进行初步估算。以下是计算最大允许空塔气速 $\mu_{\max}$ 的公式^[11]:

$$\mu_{\max} = C \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad (7)$$

$$C = C_{20} \left(\frac{\sigma}{20} \right)^{0.2} \quad (8)$$

式中: C 为气相负荷因子, m/s; ρ_L 和 ρ_V 分别代表精馏塔内的液相密度和气相密度, 实际生产中分别为 1709 kg/m³ 和 4.98 kg/m³; σ 为液体表面张力, 实际生产中取 24.48 mN/m; C_{20} 是指在表面张力为 20 mN/m 条件下的 C 值, 与 σ 相关。

依据精馏塔的板间距、塔内液相和气相的体积流量及密度, 参照文献[10]中相关曲线图计算筛板塔气

液负荷因子, 得出 C_{20} 为 0.037 m/s。将 C_{20} 和 σ 的值代入式(8)中, 计算得到 C 为 0.0385 m/s。接着, 将 C 、 ρ_L 、 ρ_V 的值代入式(7)中, 计算得到最大允许气速 $\mu_{\max}$ 为 0.71 m/s。考虑到安全因素, 将 $\mu_{\max}$ 乘以 0.8 的安全系数, 得到适宜的空塔气速 μ 为 0.57 m/s。基于适宜的空塔气速 μ 和塔内径, 可以计算出精馏塔提馏段所需的适宜蒸气量, 从而为生产参数的调整提供科学依据。

3.3.2 精馏塔采出比

TiCl₄ 中的有机物杂质大多属于易挥发组分, 其在精馏塔中的分离效率可以通过馏出液中易挥发组分的回收率 η (以下简称回收率) 来衡量^[12], 具体如式(9)。

$$\eta = \frac{Dx_D}{Fx_F} \quad (9)$$

式中: D 为塔顶馏出液流量; F 为进料流量; x_D 为塔顶馏出液易挥发组分的浓度; x_F 为进料易挥发组分的浓度。在进料流量 F 、进料中易挥发组分的浓度 x_F 以及进料状态参数 q 保持不变的情况下, 提高回收率 η 主要有 2 种方法: 一是增加回流比 R , 二是增加采出比 D/F 。需要调整的参数以及提馏段上升蒸气量 V' 、塔顶回流液流量 L 、塔底产品易挥发组分浓度 x_W 的变化情况见表 5。

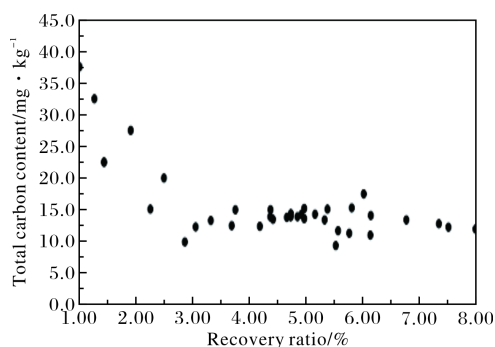
表 5 分析结果表明, 第 1 种调节方法是保持采出比 D/F 不变, 通过增加精馏塔提馏段的循环量 (即再沸器的蒸发量) 来提高回收率 η ; 第 2~4 种调节方法则是通过调整 V' 和 L 中的一个变量或者同时增加 V' 与 L (此时回流比 R 不变), 以增加采出比 D/F , 进而提高回收率 η 。

上述内容仅对提高回收率 η 和降低塔底易挥发组分 x_W 进行了定性分析。在实际生产过程中, 还需综合考虑回流比、再沸器的加热能力、TiCl₄ 回收率等因素。生产试验表明, 当精馏塔进料的 TiCl₄ 中总碳含量处于 80~120 mg/kg 范围时, 将精馏塔平均气速控制

表5 增大回收率 η 的参数调节方式Table 5 Parameter adjustment methods for increasing recovery rate η

Arrange mode	Increase reflux ratio	Increase recovery ratio	Increase recovery ratio	Increase recovery ratio
Invariant	F, x_F, q, D	F, x_F, q, V'	F, x_F, q, L	F, x_F, q, R
Independent variable	$V' \uparrow$	$L \downarrow$	$V' \uparrow$	$V' \uparrow, L \uparrow$
Dependent variable	$L \uparrow$	$D \uparrow$	$D \uparrow$	$D \uparrow$
Changes of volatile components at the top of tower	$x_D \uparrow$	$x_D \downarrow$	$x_D \downarrow$	$x_D \downarrow$
Changes of volatile components at the bottom of tower	$x_W \downarrow$	$x_W \downarrow$	$x_W \downarrow$	$x_W \downarrow$

在 0.55~0.57 m/s, 相比回流比 R , 采出比对精 TiCl_4 总碳含量有着更显著的影响。采出比 D/F 控制在 2%~8% 范围内, 能够满足塔底 TiCl_4 产品中总碳含量不超过 20 mg/kg 的分离要求。图 3 为连续 2 个月的生产中不同采出比对应的精 TiCl_4 总碳含量统计数据。

图3 采出比对应的精 TiCl_4 总碳含量Fig.3 Ratio of distillate from the distillation column corresponding to the total carbon content of refined TiCl_4

由图 3 可知, 精馏塔的采出比低于 2% 时, 精 TiCl_4 总碳含量超过 20 mg/kg, 难以保障高品质海绵钛的生产。精馏塔的采出比处于 2%~8% 范围内时, 塔底 TiCl_4 产品的总碳含量均能保持在 20 mg/kg 以下。但继续提高采出比, 对于降低总碳含量的效果并不明显, 而且会导致 TiCl_4 的收率下降, 同时还会增加生产成本, 不利于生产的高效运行。

4 结 论

(1) 当钛渣粒径超过 0.1 mm 的比例超过 10%, 或石油焦中粒径大于 0.15 mm 的比例超过 20%, 以及熔盐中 TiO_2 或 C 含量低于 1.5% 或超过 7% 时, 生产出的粗 TiCl_4 产品中 CH_2ClCOCl 、 CHCl_2COCl 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 、 CCl_4 以及总碳含量将显著增加。

(2) 闪点达到 210 $^\circ\text{C}$ 、总芳香烃含量达到 81% 的矿物油有助于在除钒过程中减少 TiCl_4 中残留的总碳

含量, 使其保持在 80~120 mg/kg 的范围内。

(3) 经过计算, 筛板精馏塔的最大允许空塔气速为 0.71 m/s, 适宜的空塔气速为 0.57 m/s。在精馏塔进料的 TiCl_4 中, 当总碳含量处于 80~120 mg/kg 范围时, 将采出比控制在 2%~8% 范围内, 便可满足塔底 TiCl_4 产品中总碳含量不超过 20 mg/kg 的分离要求。

参考文献 References

- [1] 安仲生, 陈岩, 赵巍, 等. 2023 年中国钛工业发展报告[J]. 钛工业进展, 2024, 41(2): 41-48.
- [2] 陈晨, 双远华, 陈建勋, 等. 石油领域耐蚀钛合金电化学特性与选材研究[J]. 轻金属, 2023(1): 54-59.
- [3] 王安东, 王志天, 相志磊, 等. 碳微合金化对 $\text{Ti-4.5Al-3.5Zr-2Fe}$ 低成本钛合金组织及力学性能的影响[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(6): 71-77.
- [4] 吴俊峰. TC11 钛合金棒开裂原因分析[J]. 理化检验(物理分册), 2012, 48(5): 331-333+350.
- [5] 陈爱祥, 徐聪, 杜鑫, 等. 熔盐氯化中原料粒度对四氯化钛质量的影响研究[J]. 轻金属, 2022(10): 43-46.
- [6] 王丽娟, 许伟春, 朵云霞, 等. 除钒油的选型对海绵钛中氧碳含量的影响研究[J]. 轻金属, 2024(4): 40-43+49.
- [7] 龙翔, 李海艳, 杨振, 等. 用矿物油从四氯化钛中去除钒试验研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(4): 310-313.
- [8] 黄森虹, 李良. 精馏法分离四氯化钛中有机杂质的模拟[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(3): 53-57.
- [9] 王贤书, 陈天祥, 章平. 粗四氯化钛精馏分离工艺设计与模拟计算[J]. 化工进展, 2010, 29(S2): 96-99.
- [10] 邢振强. 粗四氯化钛精制试剂开发及其反应机理研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2021.
- [11] 王志魁, 刘丽英, 刘伟. 化工原理[M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2010: 286-287.
- [12] 王国胜, 王祝敏, 王红心, 等. 有助于掌握化工原理内容与实质的讨论题(二)——精馏塔操作型问题[J]. 化工高等教育, 2008(1): 77-80.