

高频等离子体加热法制取钛白的半工业试验

邝世源 杜华唐 王凤仁 邵百成

摘 要：高频等离子体加热法制取钛白是氯化法生产钛白的新方法。40kW高频等离子体加热法生产钛白的半工业试验表明，研究的工艺流程合理，设备运行稳定，高频机开机率大于99%，氧化运行率达96%，氧化实收率达95%，经表面处理后的产品，其质量达到日本R-820钛白的水平。

关键词：钛白；等离子体；氯化法；半工业试验

中图分类号：TF111.14 TQ621.1⁺² **文献标识码：**A

Pilot test on production of titanium white by high-frequency plasma heating

KUANG Shiyuan, DU Huatang, WANG Fengren, SHAO Baicheng
(Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The high-frequency plasma heating is a new method to produce titanium white by chlorination. The pilot test on production of titanium white by 40kW high-frequency plasma heating indicates that this technological process flow is reasonable; the equipment operation is stable; the operational rate of the high-frequency machine is over 99%; the operational rate of the oxidation reaches 96% and the oxidation recovery reaches 95%. The quality of the product after surface treatment can reach the standard of Japanese R-820 titanium white.

Key words: titanium white; plasma; chlorination method; pilot test

钛白是工业上的一种重要原料。钛铁矿除小部分用于提炼金属钛外，90%用来生产钛白。生产钛白有硫酸法和氯化法。硫酸法是一种传统方法。氯化法与硫酸法相比，有技术先进、生产连续化、工艺流程封闭、对环境污染小等优点，是钛白生产的发展方向。目前工业上采用的氯化法生产工艺有两种，一种是耐火材料热交换器加热法，此法的缺点是热交换器基础投资高，且易损坏；另一种是一氧化碳加热法，所用的一氧化碳的纯度必须很高，以防污染产品，这就需要投资很大的精制工厂，而且燃烧生成的二氧化碳，会使氧化生成物之一的氯气稀释，在重新用于氯化时，必须加以提纯。

高频等离子体加热法是一种新的加热技术，具有无电极污染、弧区大、温度均匀、工作介质不受限制等特点，可以克服上述两种氯化法生产工艺的缺点，有着广泛的工业应用前景。本研究采用40kW高频等离子体加热法制取钛白，完成了半工业试验。

1 四氯化钛氧化反应的原理和试验的工艺流程

TiCl_4 气相氧化制取钛白的化学反应式为：



在常温下，该反应基本上不能进行，只有当温度高于600℃时才有明显的反应速度，随着温度升高，反应速度加快，当温度升到1100℃以上，反应达到完全。该反应虽系放热反应，但释放的反应热只能提供反应过程热平衡的2/3左右，不足以维持1300℃左右所需的反应温度，因此必须事先将 TiCl_4 和 O_2 预热，以维持反应连续进行。

本试验采用高频等离子体加热法。把预热的 TiCl_4 和 O_2 同时加入到特定结构的反应器中，两物经碰撞混合，在极短时间内 TiCl_4 氧化燃烧，生成一定粒度的 TiO_2 粉体，反应气流脱离反应区后立即骤冷产物，以终止 TiO_2 颗粒继续增长。

图1为本试验的氧化部分工艺流程图。 TiCl_4 气体经管道送到计量槽，然后流入蒸发罐中。 AlCl_3 按 TiCl_4 质量的2%同时加入到蒸发罐中。蒸发罐升温升压，经流量计计量的 TiCl_4 流入预热炉，加热后送到氧化反应炉中。与此同时，氧气经缓冲罐分成边路氧和中路氧两路进入等离子体发生器(灯具)中。氧气被电离导电而加热，然后进入氧化反应炉。在氧化反应炉内 TiCl_4 与氧反应，生成的 TiO_2 和氯气从氧化炉进入回风室。回风室设置一次和二次进气口，反应产物经一次回风冷却至1000℃左右，经二次冷却降至700℃以下。生成物从回风室进入二级重力收料器，然后进入两个并联的袋滤箱， TiO_2 被捕集下来。尾气经过硫酸逆向喷淋，尾气中的少量 TiO_2 再次被捕集。尾气抽入氯压缩机循环使用。被捕集的 TiO_2 经包膜工艺表面处理后成为产品。

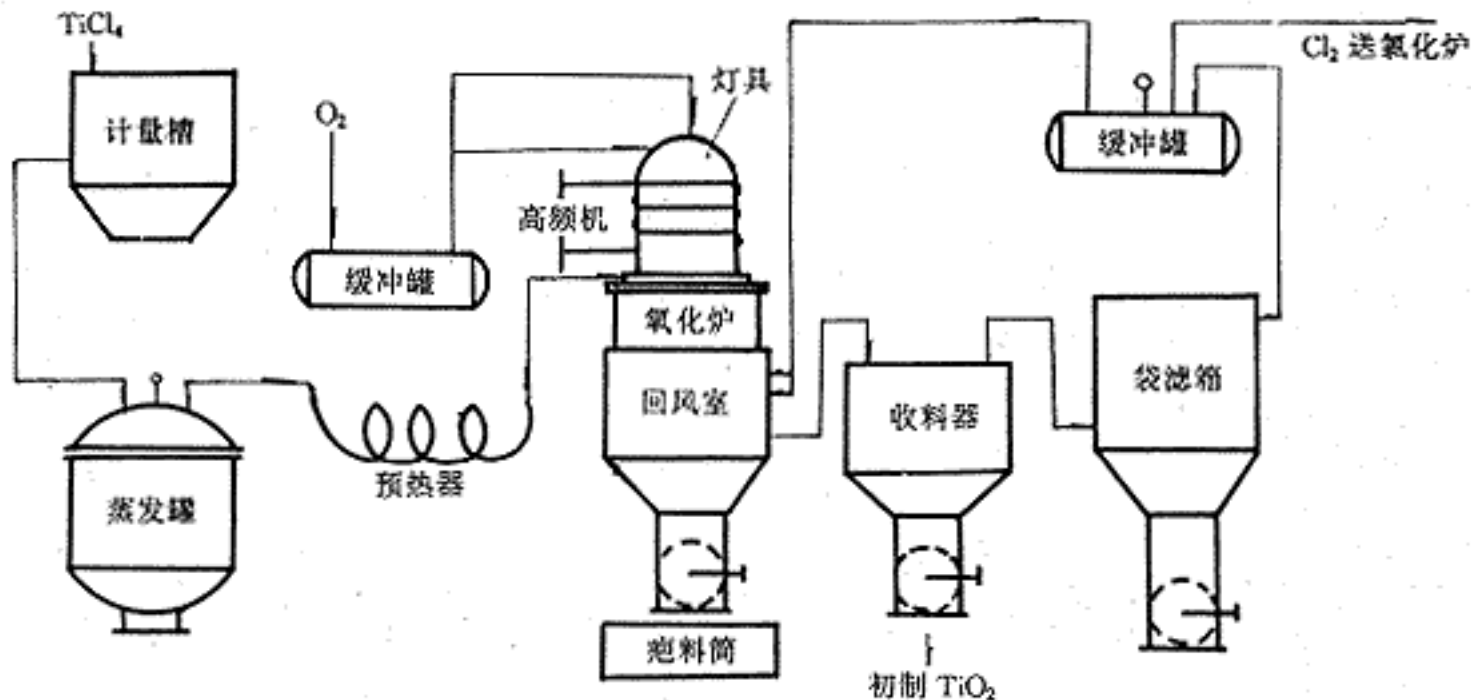


图1 40kW高频等离子体氧化法生产钛白的工艺流程

Fig.1 Technological flowsheet of producing titanium white by 40kW high-frequency plasma oxidation

2 试验的主要设备

高频等离子体加热法生产钛白的氧化流程，其主要设备有高频等离子体发生设备、等离子体发生器和氧化反应炉。

2.1 高频等离子体发生设备(简称高频机)

高频机用于提供高频能源，加热氧气。该机由整流、功率调节、振荡回路和反馈等部分组成，其输出功率(电子振荡功率)40kW，频率约3MHz，振荡管冷却方式为蒸发冷却。试验使用两台40kW高频机，采用双切换工作制，即一台机工作，另一台机可单独检修，保证生产连续性。

2.2 等离子体发生器

试验使用的等离子体发生器(俗称灯具)，由两支同轴石英管组成，外管套有一个由细铜管缠绕而成的螺旋管。通以高频电流，在螺旋管中产生高频交变磁场，磁通量变化感应出电动势，该电动势在导电介质中感应产生电流和相应的热。其工作原理是当管内流过氧气时，气体被电离产生无极放电，形成等离子弧，该等离子弧被稳定地约束于发生器的空间。此时，流入发生器的新鲜氧气不断地被电离，产生8000~11000K的等离子弧，而离开电弧区的等离子体又不断地复合，释放出的能量加热周围的气体，从而使流过灯具的氧气被加热到反应所需要的温度。

2.3 氧化反应炉

在管式反应炉中进行TiCl₄氧化。氧化反应炉分炉头和炉身两部分，TiCl₄和O₂从炉头进入。TiCl₄进入炉头气室后，经过一个分布板均匀地喷入反应室，并以一定交角和高温等离子氧气迅速混合，反应。反应生成物TiO₂和Cl₂从炉身下口排出。

3 主要工艺条件

3.1 原材料技术规格

高频等离子体氧化法生产钛白的主要原材料及其技术规格如下：

精 TiCl_4 ：纯度大于99.9%，杂质含量 SiCl_4 小于0.01%，V小于0.0007%，Fe小于0.0002%。

工业级氧：纯度大于99.2%，露点40℃。

三氯化铝：纯度大于98.5%，Fe小于0.02%。

氩气：纯度大于99.9%。

硫酸：纯度98%。

3.2 半工业试验主要技术条件

高频等离子体氧化法生产钛白的氧化流程的主要技术操作条件如下：

(1)高频机的基本参数与操作条件 阳极直流电压12kV，第二栅极电压550V，第一栅极电流0.5A，板流4.2A，管耗18kW，输出功率32kW。

(2) TiCl_4 蒸发条件 蒸发温度160～200℃，蒸发量200kg/h。

(3) TiCl_4 预热进炉温度390～420℃。

(4)氧化反应控制条件 反应温度1200～1300℃，炉压-392～-784Pa，吹气除疤压力 $3.43 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

4 试验结果及讨论

4.1 提高高频机运行的稳定性

高频机的连续稳定运行是保证整个氧化工艺连续运转的前提，因此，提高高频机本身运行的稳定性是本试验的重点任务之一。为此，我们改进并增设了部分关键控制电路，并对可能引起高频机不稳定的各种因素采取了以下相应措施。

(1)针对高压硅堆元件间及高压输入端子间绝缘板容易放电的问题，增设了交流高压输入绝缘子，消除了因高压输入端子间放电而引起板压大幅度波动熄弧的可能性；

(2)在满足功率输出又保证运行稳定的前提下，调整了栅漏电阻功率参数，用功率较大的元件更换了全部栅漏电阻，防止了栅漏电阻过热烧损或焊点脱焊而引起熄弧；

(3)改振荡管管帽接电为卡环接电，消除了由管帽接电触点过热引起接触不良的现象；

(4)增设点弧与弧光联锁电路，改进及完善了熄弧保护装置，确保了振荡管稳定运行的条件，并可实现高频机与吹气除疤系统的联锁运行，实现自动吹气除疤操作；

(5)对氧化炉和钛管加热器的测温热电偶，采取了必要的绝缘措施，既保证了测温控制仪表指示准确，又排除了高频等离子弧尾焰接地引起无声熄弧的可能性。

通过上述一系列措施，大大提高了高频机自身的运行稳定性。在整个连续试验过程中，仅发生一次无声熄弧，运行效果十分理想。高频机平均开机率达99%以上。

4.2 反应温度的确定与控制

适当高的反应温度是生产高质量钛白的必要条件。其一，高温有助于 TiO_2 的晶型转化。无晶型转化剂时，在900℃以上锐钛型 TiO_2 才开始转化为金红石型 TiO_2 ，转变速度十分缓慢。当加入三氯化铝时，在1100～1150℃时晶型转化率才有保证；其二，虽然高温可加快反应，但温度过高也带来一些问题，如 TiO_2 更易结疤，加快反应器材料腐蚀等。因此反应温度控制在1200～1300℃为宜。

由高频机提供反应所需能量，温度用改变高频机输入功率和控制等离子体工作的氧气

的进气比例来调节.试验时高频机的平均功率为33kW，通过控制进入的工作气体边路氧和中路氧的比例来调节反应温度.若氧气输入总量为30m³/h，边路氧与中路氧的进气比例为21 9时，炉温为1150～1260℃；比例为22 2时，炉温为1050℃；比例为23 7时，炉温为980℃.

4.3 氧化反应炉除疤

影响连续生产钛白的最大障碍是氧化反应炉结疤，氧化生成的初生态TiO₂微粒很易粘结在加料入口和反应炉壁等处.随着时间的推延，粘结的TiO₂逐渐增多，经高温灼烧而成坚硬的疤层.这些疤块改变了反应炉膛的几何形状，搅乱了气流流向并影响了流速，破坏了物料的混合和流动状态，使反应不完全，大量TiCl₄进入收料系统和尾气系统，反应炉最终被堵塞，生产被迫中止.

本试验采用气体除疤法.此法的关键是控制反应炉壁面温度低于700℃，此时絮结在炉壁的TiO₂形成一层未烧结的疏松疤，在一般高速气体的喷扫下疤层很容易脱落，使反应炉保持干净通畅.吹气口设置在炉头和炉身的适当位置，通过管道与外部高压气源相接，电控给气阀按工艺要求可自动开闭，定时将压缩空气从切线方向转入炉内.试验证明，只要控制好炉壁面温度，保持一定气压，操作稳定，除疤效果是好的.

4.4 产品质量

在整个试验期间，设备运转正常，工艺参数稳定.TiCl₄与氧的反应转化率在95%以上，高频机开机率高于99%，氧化运行率达96%，生产TiO₂的质量检测结果见表1～4.样品是在生产过程中间隔取样.

分析检测结果表明，本试验所生产的TiO₂与日本R-820质量相当.

表 1 TiO₂颜料性能与标样的比较

Table 1 Comparison between the painting performance of TiO₂ produced and that of the standard sample

样品号	着色力/ %	色相	白度	吸油量/%	含水量/%	pH	Cl-含量/ %
1	>100	蓝	相当	20.40	0.51	6.6	0.048
2	>100	蓝	相当	19.09	0.44	6.7	0.096
3	>100	蓝	相当	20.37	0.50	7.0	0.096
4	>100	蓝	相当	20.20	0.38	6.7	0.048
5	>100	蓝	相当	19.84	-	8.0	0.048
标样R-820	100	蓝	标准	21～23	-	6.8	-

表 2 粒度分析/%

Table2 Particle size distribution of the product

样品号	粒度/ μm												
	0.10	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.70	0.80	0.90
	~ 0.20	~ 0.25	~ 0.30	~ 0.35	~ 0.40	~ 0.45	~ 0.50	~ 0.55	~ 0.60	~ 0.70	~ 0.80	~ 0.90	~ 1.00
1	10.3	4.6	4.4	17.5	17.3	16.2	16.5	2.5	2.5	0	2.5	2.6	3.2
2	11.8	8.7	8.4	8.9	8.7	10.7	10.9	4.9	5.0	8.4	9.4	2.6	1.8
3	11.4	8.5	8.2	14.1	14.0	13.1	13.3	0.2	0.2	6.8	1.9	3.9	4.5
4	14.0	5.3	5.2	1.8	1.8	30.7	31.3	2.6	2.6	2.8	0	0.9	0.9
5	11.6	9.9	9.6	15.1	14.9	13.9	14.2	1.3	1.3	4.0	2.3	8.0	0
标样 R-820	13.7	6.9	6.7	8.9	8.7	20.9	21.3	2.0	2.0	4.8	1.9	1.8	0.6

表 3 TiO_2 杂质含量/%
Table 3 Impuritycontent of TiO_2 produced

样品号	Mn	Pb	Fe	Cr	Ni	V	Co
1	<0.0003	<0.0003	0.011	0.002	0.00082	<0.0005	<0.0009
2	<0.0003	<0.0003	<0.01	0.00096	0.00084	<0.0005	<0.0009
3	<0.0003	<0.0003	<0.01	0.00068	0.00058	<0.0005	<0.0009
4	<0.0003	<0.0003	0.012	0.0012	0.00082	<0.0005	<0.0009
5	<0.0003	<0.0003	0.01	0.00066	<0.001	<0.0005	<0.0009

表 4 TiO_2 制漆性能
Table 4 Painting performance of TiO_2 produced

样品	粒度/ μm	粘度/ s^*	遮盖力/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$	附着力/级	光泽/%	漆膜外观
试样	15	61	120	2	90	平整光滑
标样R-820	15	53.8	130	2	90	平整光滑

*涂料4号粘度计测漆浆流完的时间

5 结论

(1)高频等离子体加热法具有启动快,点弧容易,操作简单等特点.高频机运行稳定,开机率在99%以上.

(2)在 TiCl_4 氧化过程中产生的含 Cl_2 尾气直接返回氯化炉使用,实现了生产的闭路循环.生产过程中,其他工序产生的三废均符合国家的排放标准.

(3)本试验确定了高频等离子体加热法生产金红石型 TiO_2 的技术路线,采用国内生产设备,工艺流程合理,产品质量与日本R-820钛白相当.

国家科技攻关课题,获中国有色金属工业总公司科技进步三等奖

作者简介:邝世源(1952-),男,广东连南人,工程师.文章编号:1003-7837(1999)-02-0116-06

作者单位:广州有色金属研究院,广东 广州510651

收稿日期:1999-05-13