

引用格式:谭碧辉,张永胜,谭小露,等. 镁热法海绵钛生产过程中钛坨高度变化的研究[J]. 有色设备,2025,39(4):51-57.
TAN Bihui, ZHANG Yongsheng, TAN Xiaolu, et al. Research on height variation of titanium lumps in magnesiothermic reduction process for sponge titanium production[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment,2025,39(4):51-57.

镁热法海绵钛生产过程中钛坨高度变化的研究

谭碧辉,张永胜,谭小露,黄晓平,刘川敏,盛远禄,邹 义

(遵义钛业股份有限公司,贵州遵义563000)

[摘要] 随着钛工业技术的迅猛发展,海绵钛作为钛材加工领域的核心原材料,其结构特性已成为评估性能的关键指标。本文介绍了镁热法生产海绵钛的形成机理,通过对生产过程中钛坨高度的测量,研究了其在形成过程中结构特性的变化。研究发现:加料量为16 t和21 t时,钛坨收缩率分别为37%和55%;高料速(630 kg/h)比低料速(420 kg/h)形成的钛坨平均高7 cm;蒸馏时间50~60 h和60~70 h的钛坨收缩率为33%和41%,表明加料量越多、加料速度过低、蒸馏时间越长,不利于疏松海绵钛结构的形成。本文揭示了这些参数如何影响钛坨高度的内在机制,并针对性地提出了优化海绵钛结构的策略和方法。

[关键词] 海绵钛; 钛坨高度; 收缩率; 产品结构; 还原; 蒸馏; 镁热法

[中图分类号] TF823 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2025)04-0051-07

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.04.006

0 引言

金属钛因其耐高温、密度小、强度大、耐腐蚀等卓越性能,在航空航天、军工、医疗、船舶、石油化工、电力、海水淡化、日常生活器具等众多领域得到广泛应用^[1]。目前,镁热还原法是生产海绵钛的主流方法之一^[2]。在氩气保护下,金属镁充分熔化后,向钢制反应器内连续加入TiCl₄,二者发生强烈的放热还原反应生成单质钛。反应产生的热量部分用于维持反应温度,其余需不断排出。最终,经蒸馏除杂获得纯度较高的金属钛。近年来,海绵钛生产量不断扩大,所生产的海绵钛普遍存在硬度较大的致密钛块,这不仅增加了切割和破碎难度,缩短了切割机和破碎机的使用寿命,而且在真空自耗电弧炉熔炼铸锭时,会出现电极难以压实的情况,熔炼过程中电极中的致密块易脱落,严重影响铸锭质量^[3]。

本研究从海绵钛的形成机理出发,剖析海绵钛坨结构致密的分布规律,对比某厂小炉型生产线在不同条件下钛坨产品的结构致密情况,简要探索还原、蒸馏、冷却等阶段钛坨的高度变化情况,分析小炉型生产线在不同条件下海绵钛结构的差异和改善

措施,为解决海绵钛结构致密问题提供指导意义。

1 试验原料

四氯化钛(纯度 $\geq 99.96\%$)、金属镁(纯度 $\geq 99.95\%$)。

2 试验工艺与机理

2.1 试验工艺

如图1所示,某厂海绵钛生产工艺主要包括设备准备、还原反应、真空蒸馏及冷却取出4个环节:首先对反应器、大盖等设备进行清洁组装,通过抽空设备预抽至特定压力,以10 min内真空度降低 ≤ 2 Pa的条件下完成密封性检测,合格后转入还原工序;在反应器内加入金属镁并加热至800℃使其完全熔化,随后以420 kg/h(低料速)或630 kg/h(高料速)的料速输送TiCl₄,与液镁反应生成海绵钛及氯化镁,当加料量达16 t或21 t时停止进料,排出剩余反应物后测量钛坨初始高度;将还原反应器作为热端与冷端冷凝器连接,启动真空机组并控制热端温度800~1000℃,分别以50~60 h或60~70 h的蒸馏时间去除镁及氯化镁杂质,结束后再次测量钛

[收稿日期] 2025-02-27

[第一作者] 谭碧辉(1996—),贵州遵义人,研究生,主要从事海绵钛生产技术研究工作。

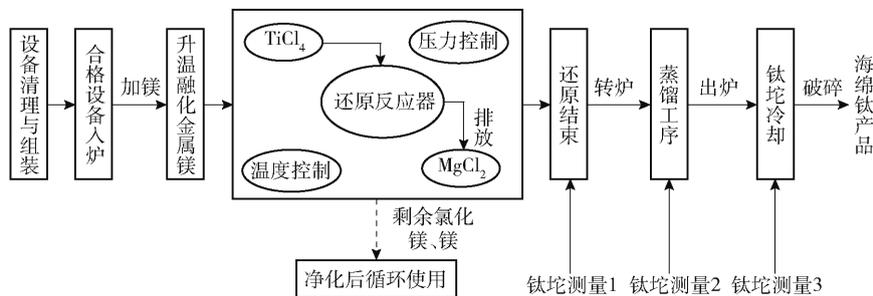


图 1 海绵钛钛坨测量试验流程简图

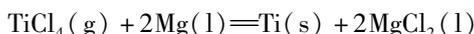
Fig. 1 Schematic flowchart of the height measurement test for sponge titanium ingots

坨高度;最后将反应器转入冷却系统,经 70 h 以上循环水冷却后,取出钛坨并完成最终高度测量。

2.2 形成机理

海绵钛的生产过程分为还原阶段、蒸馏阶段。

1) 还原阶段。该阶段是多相复杂的化学放热反应过程,包括 TiCl_4 液体的气化 \rightarrow 气体 TiCl_4 和液体 Mg 的外扩散 $\rightarrow\text{TiCl}_4$ 和 Mg 分子吸附在活性中心 \rightarrow 在活性中心上进行化学反应(伴随 TiCl_2 、 TiCl_3 的产生) \rightarrow 结晶成核 \rightarrow 钛晶粒长大 $\rightarrow\text{MgCl}_2$ 脱附 $\rightarrow\text{MgCl}_2$ 外扩散,其主要的反应方程式见(1)^[4]。



$$\Delta G_r^\theta = -462\,200 + 136T(987 \sim 1\,200\text{ K}) \quad (1)$$

反应前期,在高温作用下,液相 TiCl_4 加入反应器中被气化, TiCl_4 气体吸附到镁熔体表面和反应器壁上,表面的化学活性增高,沿着反应器壁与液镁接触面反应生长出钛颗粒,这些新生钛颗粒的凸出点和棱角上具有较强的化学活性,更容易吸附 TiCl_4 ,就更容易发生化学反应过程,逐渐地呈现出“枝状钛”结构^[5]。

2) 蒸馏阶段。随着反应的不进行,反应区域的温度逐渐升高,在加料管下方物料集聚的部位温度最高,可达到 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$,再加之海绵钛的导热性能较差,孔隙内的热量很难散出,导致钛块在高温状态下被集聚烧结^[6-7]。还原结束后,需将多余的镁和 MgCl_2 排出,利用常见的物理除杂方法,即蒸馏法,进行海绵钛提纯,过程在真空状态下进行,还原产物各组分的沸点均会下降,镁和 MgCl_2 的挥发速度比常压下要快许多,还可以避免高温状态下海绵钛与铁形成合金而影响产品质量^[6,8]。海绵钛蒸馏过程可以分为初、中、后期 3 个阶段,初期主要是去除极易挥发的杂质,该阶段主要去除结晶水、 TiCl_2 和 TiCl_3 、大部分裸露在表面的 Mg 和 MgCl_2 ;中期为蒸馏过渡

期,既有钛坨中心部位(钛块表面)的传热、蒸馏,也有局部海绵钛孔隙内的杂质去除;后期为深度蒸馏阶段,该过程将去除钛坨中毛细孔深处吸附的低价物、镁和 MgCl_2 ,过程蒸馏速度较慢^[8]。

海绵钛在还原生长阶段形成较多孔隙,会使得钛坨呈现结构蓬松,但经过长时间的真空蒸馏过程,高温烧结,钛坨逐渐呈现致密状态,毛细孔会逐渐收缩,大部分的“枝状钛”结构会被挤压收缩,部分粘附在反应器壁的钛块会断裂落入钛坨帽部^[9-10]。因此,研究海绵钛在生产过程中的钛坨高度变化情况是非常有必要的,能为改善海绵钛的结构提供基础试验数据和分析。

3 分析与测量

3.1 钛坨高度的测量

选择某厂小炉型钛坨,用控制变量法测量,以 10 个炉作为测量对象,变量包括加料量、加料速度和蒸馏时间。测量还原、蒸馏、冷却出炉时钛坨高度,研究还原与蒸馏对钛坨结构的影响,收集封装密度作为判断依据。如图 2 所示,各阶段结束后取出加料管,用测量钎子插入反应器,标记钎子与法兰口对齐处,在测试口 1、2、3 中,测量钎子底部至标记处距离 $X_i(i=1,2,3)$,根据设备尺寸计算钛坨高度 $L_i(i=1,2,3)$ 。计算公式见式(2)。

$$L_i = A - X_i \quad (2)$$

式中: A 为筛板至测试口总高度,cm。

钛坨取出后直接测量钛坨冷却后的高度。

3.2 产品封装密度测量

采用式(3)计算单桶封装密度。

$$\rho = \frac{4 \times 10^3 \times m}{\pi D^2 (h - h_1)} \quad (3)$$

式中: ρ 为单桶封装密度, g/cm^3 ; m 为单桶海绵钛净

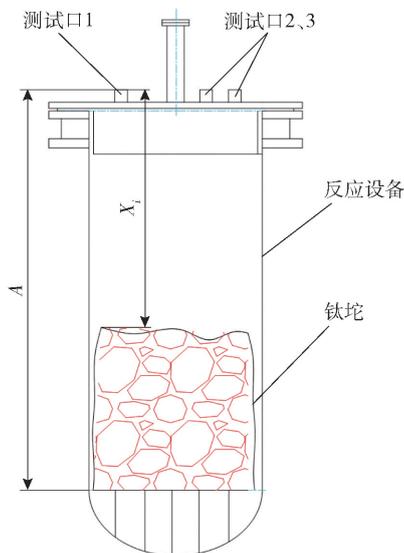
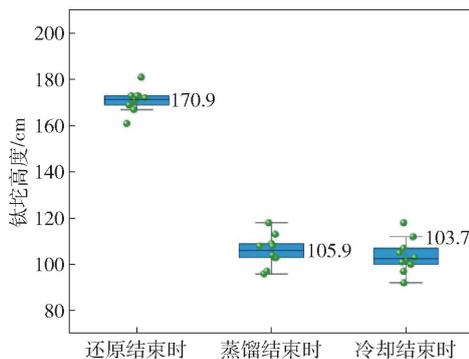
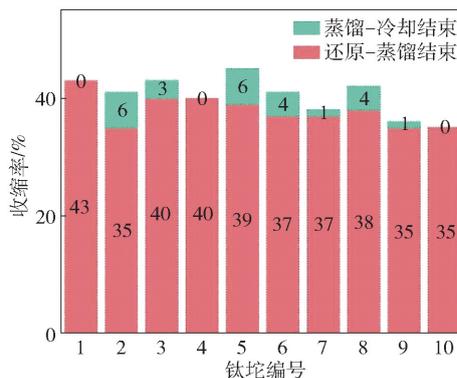


图2 钛坨实际测量示意

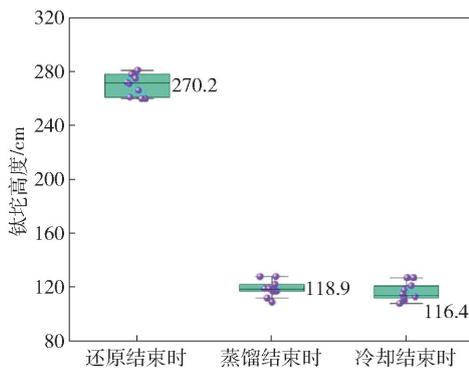
Fig. 2 Practical measurement of titanium lumps



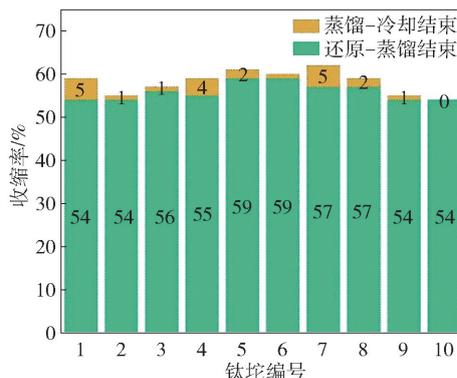
(a) 16 t加料量时的钛坨高度



(b) 16 t加料量时钛坨收缩率



(c) 21 t加料量时的钛坨高度



(d) 21 t加料量时钛坨收缩率

图3 (a) 16 t加料量时的钛坨高度; (b) 16 t加料量时钛坨收缩率; (c) 21 t加料量时的钛坨高度; (d) 21 t加料量时钛坨收缩率

Fig. 3 (a) Change of titanium lumps when the feeding amount is 16 t; (b) Shrinkage ratio of titanium lumps when the feeding amount is 16 t; (c) Change of titanium lumps when the feeding amount is 21 t; (d) Shrinkage ratio of titanium lumps when the feeding amount is 21 t

重, kg; D 为包装桶内径, cm; h 为包装桶桶底到上沿的高度, cm; h_1 为海绵钛取样桶桶内海绵钛上表面到包装桶上沿 3 点测量值的平均值, cm。

3.3 过程收缩率变化

过程中钛坨高度收缩率计算见式(4)。

$$\eta = \frac{h_{前} - h_{后}}{h_{前}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $h_{前}$ 为前一过程钛坨高度; $h_{后}$ 为后一过程钛坨高度。

4 结果与讨论

4.1 不同加料量钛坨高度对比

在平均高料速(630 kg/h)、蒸馏时间为 50 ~ 60 h、其余工艺参数相同条件下, 分别设计 $TiCl_4$ 加料总量约 16 t 和 21 t 的试验。由图 3(a)、(c) 可以看出, 总加料量为 21 t 时平均高度约 270 cm, 16 t 时平均高

度约 170 cm,表明随着加料量的增加,钛坨会沿着器壁不断横向生长,随着 TiCl_4 的量增加,一部分 TiCl_4 逐渐地被呈现出“枝状钛”结构的尖端吸附并发生反应,钛坨随之长高,一部分则会继续与“枝状钛”结构中心吸附反应,填满“枝状钛”结构,呈现海绵状。但经过高温、真空蒸馏除杂过程后,加料量 16 t 时,钛坨高度约 100 cm,加料量 21 t 时,钛坨高度约 120 cm,2 种加料量的钛坨高度相差不大,差值仅约 20 cm,表明高温、蒸馏状态下,钛坨会被急剧压缩,最终在一定真空度和温度下收缩到极限值。由图 3(b)、(d) 可知,因加料量少,钛坨高度较低,最终被压缩相对较少,收缩率约为 37%,但增大加料量,钛坨收缩率明显升高,约为 55%,这同样也表明了在同一工艺环境中,蒸馏过程会极大地收缩钛坨,加料量越大,收缩就会越明显。

4.2 不同料速钛坨高度对比

在加料量 16 t、蒸馏时间 50 ~ 60 h,其余工艺控制参数不变的条件下,研究不同料速(平均高料速约 630 kg/h 和平均低料速约 420 kg/h)下钛坨高度

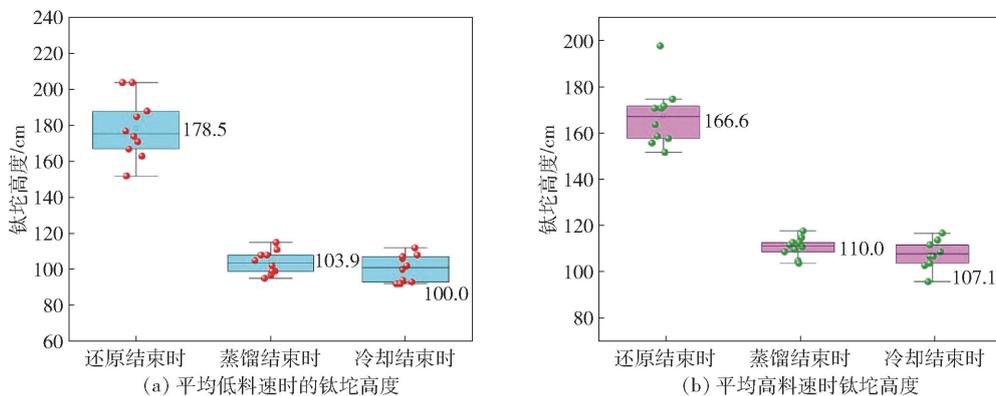


图 4 (a) 平均低料速时的钛坨高度; (b) 平均高料速时钛坨高度

Fig. 4 (a) Change of titanium lumps at average low material feeding rate; (b) Shrinkage ratio of titanium lumps at average high material feeding rate

4.3 不同蒸馏时间钛坨高度对比

在平均低料速(约 420 kg/h)、加料量 16 t,其余工艺控制参数不变的条件下,探索蒸馏时间对海绵钛结构的影响,分别进行蒸馏时间 50 ~ 60 h 和 60 ~ 70 h 的钛坨测试。如图 5(a)、(c) 所示,数据表明,蒸馏时间越长时钛坨高度越低,蒸馏时间 50 ~ 60 h 和 60 ~ 70 h,结束时钛坨平均高度分别为 109.5 cm、96.8 cm,证明长时间的蒸馏过程会使得更多钛坨结

在各阶段的变化情况,测量了不同料速时各阶段的钛坨高度。如图 4(a)、(b) 所示,在还原过程中不同加料速度下各环节的钛坨高度变化情况,对比不难看出,平均高料速下钛坨高度高于平均低料速,这是由于平均高料速状态下还原过程反应相对剧烈,充足的四氯化钛会在钛颗粒上与吸附的液镁快速反应,使得形成的钛块孔隙还未长出钛颗粒就因重力等因素下沉,且在钛颗粒上会吸附反应产生的副产物 MgCl_2 ,这些 MgCl_2 在流动过程中会占据活性位点,从而阻碍了部分还原反应的进行,因而形成了许多孔隙^[11-12],得到孔隙较多的钛结构。而对于低料速而言,在高温环境下,绝大部分 TiCl_4 会被气化,这些气体分子会在压力作用下进入海绵钛块的孔隙中与吸附的液镁发生反应,进而导致形成的钛块密度较大,体积较小,最终得到钛坨较为致密的海绵钛。从成品钛坨对比同样可以证明,加料速度是影响钛坨高度的重要因素,加料速度会直接影响到反应的剧烈程度及反应温度,过高会容易引起热量积聚^[13],出现严重的烧结,过低会造成反应不充分,孔隙被占据,形成致密的结构。

构塌陷(图 5(b)、(d)),钛坨收缩率明显增加,蒸馏时间 50 ~ 60 h 和 60 ~ 70 h 的钛坨收缩率为 33% 和 41%,孔隙减少,不但不利于钛坨内部杂质的去除,还会使得产品结构较差。因此,在海绵钛生产过程中,确保产品内在质量的前提下,适当减少蒸馏时间,有利于得到结构疏松的海绵钛产品。但结合大型反应器的特点^[14],生成的海绵钛块难以继续吸附在器壁上,发生崩塌后部分钛块沉积到反应器下部,

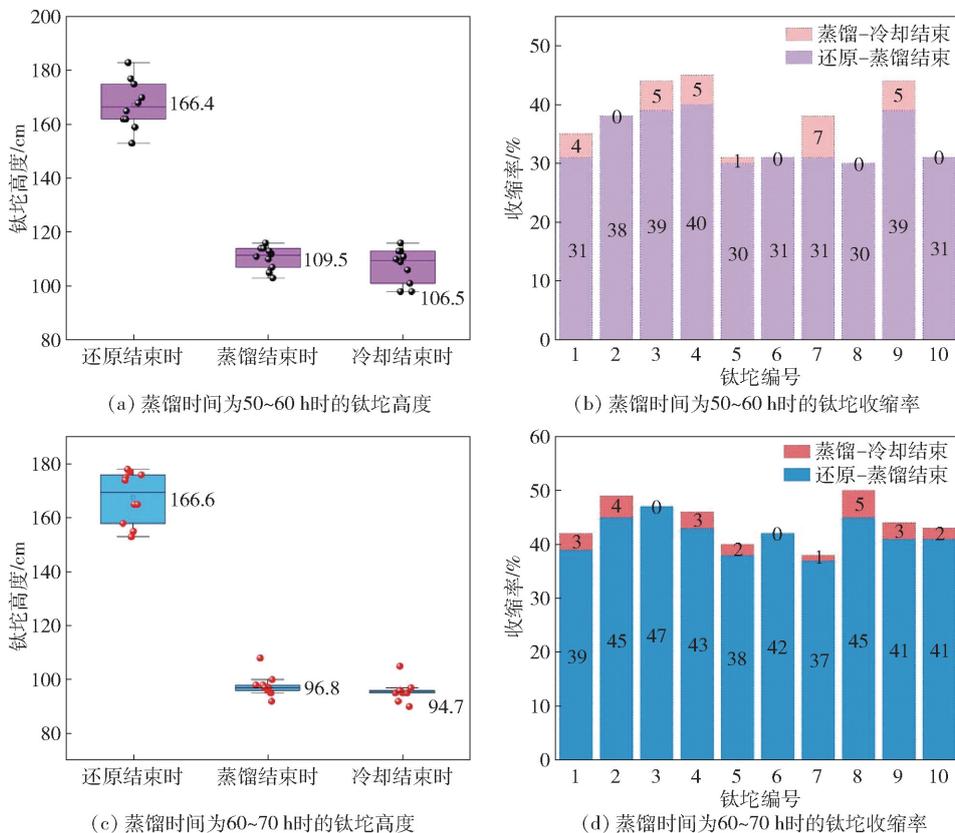


图5 (a) 蒸馏时间为50~60 h时的钛坨高度; (b) 蒸馏时间为50~60 h时的钛坨收缩率; (c) 蒸馏时间为60~70 h时的钛坨高度; (d) 蒸馏时间为60~70 h时的钛坨收缩率

Fig. 5 (a) Height of the titanium lumps when the distillation duration is 50 ~ 60 h; (b) Shrinkage ratio of the titanium lumps when the distillation duration is 50 ~ 60 h; (c) Height of the titanium lumps when the distillation duration is 60 ~ 70 h; (d) Shrinkage ratio of the titanium lumps when the distillation duration is 60 ~ 70 h

因此在钛坨中心会形成类似环状烧结的海绵钛块,其孔隙小,容易吸附镁和 $MgCl_2$,且束缚力较大,被吸附物难以解脱出来,致使孔隙内的 $TiCl_2$ 和 $TiCl_3$ 再次被镁还原,生成小颗粒钛,填充孔隙中,使得该部分海绵钛结构致密,并包裹氯化物杂质,很难通过蒸馏有效去除,产品质量也较差^[4,15]。因此,适当的蒸馏时间是保障海绵钛结构和质量的重要参数之一。

4.4 钛坨高度与产品结构的关系

如图6所示,同一加料量下,不同高度钛坨对应产品封装密度的关系图。数据表明,在相同条件下,海绵钛钛坨高,对应破碎、包装后的海绵钛封装密度越小,表明海绵钛产品结构越好;形成的海绵钛钛坨空隙越多,所占据的体积就越大,对应得到的海绵钛颗粒堆密度就越小。因此,海绵钛生产过程中可利

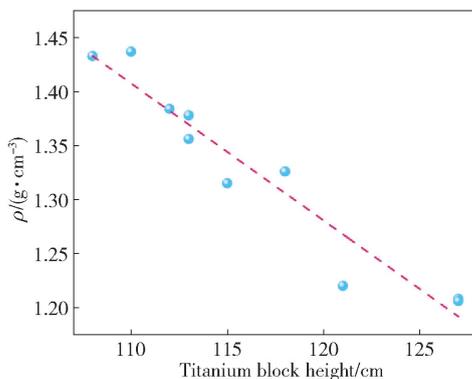


图6 钛坨高度与封装密度关系

Fig. 6 Relationship between titanium lumps height and package density

用钛坨高度大致判断该炉次产品的结构好坏,同时,海绵钛产品结构可从提高各环节的海绵钛钛坨高度出发,进行优化。

5 结论及建议

海绵钛生产的各个阶段均会影响其结构变化,本文结合试验测试结果,提出如下结论与建议。

5.1 结论

1) 加料量为 16 t 时,钛坨收缩率为 37%,加料量增加至 21 t 时,钛坨收缩率明显升高,约为 55%,表明了相同工艺环境中,蒸馏过程会极大地收缩钛坨,加料量越大,收缩就会越明显。

2) 在不同料速条件下,钛坨的形成有所差异,相对大料速有利于钛坨长高,形成的海绵钛结构较疏松,还原加料速度过高会引起反应热量积聚,出现烧结硬钛块,较细的孔隙不利于产品蒸馏除杂,会延长蒸馏时间,海绵钛结构变得致密;过低的加料速度不利于海绵钛生长,不利于反应进行,会形成孔隙被填满的致密钛块。

3) 蒸馏时间是确保产品内在元素含量高低的重要因素,也是影响海绵钛钛坨致密情况的关键因素之一。本研究中,延长蒸馏时间约 10 h,钛坨收缩率从 33% 上升至 41%。

5.2 建议

1) 需结合生产设备的散热、反应带实际温度控制以及反应液面的控制来调整最优加料速度,尤其是还原中期和后期。

2) 加料口多点出料:利用分流原理,将一根加料管进行分流,使得 $TiCl_4$ 能分散至各点,减少加料管下方热量积聚,温度上升导致烧结。

3) 还原过程及时排放 $MgCl_2$,并在还原结束后尽可能排出多余 Mg 、 $MgCl_2$ (采用多次恒温沉降的方式),降低蒸馏压力,适当提升前期蒸馏温度和时间,采用先进真空机组,提高杂质的挥发速率,进而有效降低蒸馏时间。

4) 准确判断蒸馏终点时间:长时间蒸馏使钛坨收缩率明显增加,孔隙减少,不利于钛坨内部杂质的去除,还会使得产品结构变差;蒸馏时间不够,也不利于杂质的排除而影响产品质量。确保产品质量为前提,可结合加料量、加料速度以及炉况等综合考虑判断蒸馏终点时间。

[参考文献]

- [1] 黄薇,侯小勇,孟文浩. 钛材料应用进展[J]. 新材料·新装饰, 2023, 5(18):24-27.
- [2] 肖印杰. 镁还原蒸馏联合法生产海绵钛的节电途径[J]. 有色矿冶,1998(1):47-48,52.
- [3] 马勇军,陈战乾,乔璐. 钛合金 VAR 熔炼自耗电极熔断原因分析[J]. 稀有金属快报, 2008,27(12):30-32.
- [4] 邓国珠,王武育. 钛冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2010.
- [5] 李大成,周大利,刘恒. 镁热法海绵钛生产[M]. 北京:冶金工业出版社,2009.
- [6] 王聰,杨仰军,李开华,等. 降低海绵钛致密度研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(3):11-15.
- [7] 李吉帆,盛卓,李开华,等. 镁热法生产海绵钛过程反应器温度场模拟研究[J]. 钢铁钒钛,2023,44(2):20-27.
- [8] 刘彬. 镁热法制备海绵钛蒸馏工艺优化研究[J]. 钢铁钒钛,2014,35(3):14-18.
- [9] 王小龙. 海绵钛结构致密与控制还原、蒸馏过程的关系[J]. 轻金属,2003(8):43-45.
- [10] Yan K, Yang M L, Ji R, et al. CFD Simulation of Convection in a Reactor for the Production of Titanium Sponge by the Kroll Method [J]. Integrated Ferroelectrics, 2023, 235:1-11.
- [11] 王文豪,吴复忠,金会心,等. 镁热法生产海绵钛还原过程反应熔池的传热模型[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(11):19-21,28.
- [12] 高成涛,吴复忠,王文豪,等. 镁热法生产海绵钛还原熔池温度场的分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(4):22-25.
- [13] 李吉帆,盛卓,李开华,等. 镁热法生产海绵钛过程反应器温度场模拟研究[J]. 钢铁钒钛,2023,44(2):20-27.
- [14] 吴复忠,张履国,金会心,等. 遵义钛业股份有限公司,贵州大学. 高端海绵钛生产技术及其大型成套装备开发[Z]. 鉴定日期:2011-11-03.
- [15] Zhang, Chengqi, et al. Thin-film evaporation characteristics of molten magnesium and magnesium chloride in a microchannel of titanium sponge[J]. Heat and Mass Transfer, 2023,59: 2241-2254.

Research on height variation of titanium lumps in magnesiothermic reduction process for sponge titanium production

TAN Bihui, ZHANG Yongsheng, TAN Xiaolu, HUANG Xiaoping, LIU Chuanmin,
SHENG Yuanlu, ZOU Yi

(Zunyi Titanium Industry Co., Ltd., Zunyi 563000, China)

Abstract: With the rapid development of titanium industry technology, titanium sponge, as the core raw material in titanium material processing, its structural characteristics have become the key indicators for performance evaluation. The paper, based on the generation principle of titanium sponge, studies the changes in its structural characteristics during the formation process by measuring the height of titanium lumps in the production process. The research results show that when the feeding amount is 16 t and 21 t, the contraction rates of titanium lumps are 37% and 55% respectively; the average height of titanium lumps formed at high feeding speed (approximately 630 kg/h) is 7 cm higher than that at low feeding speed (approximately 420 kg/h); the contraction rates of titanium lumps formed in 50 ~ 60 h and 60 ~ 70 h of distillation are 33% and 41% respectively. It can be seen that too low feeding speed, too much feeding amount and too long distillation time are not conducive to the formation of loose titanium sponge structure. Through in-depth analysis, the paper reveals the internal mechanism of how these parameters affect the height of titanium lumps, and proposes strategies and methods for optimizing the structure of titanium sponge in a targeted manner.

Keywords: sponge titanium; titanium lumps height; shrinkage rate; product structure; reduction; distillation; magnesiothermic reduction method ▲

敬告读者

为了加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况。本刊开通由中国知网提供的“腾云”网络采编系统,作者投稿请注册并登录本刊主页上的“作者投稿系统”进行相关操作,网址 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。注册登录后可以向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

本刊文章数字版可在中国知网(<http://www.cnki.net>)、万方数据知识服务平台(<https://www.wanfang-data.com.cn/>)、维普网(<http://www.cqvip.com/>)下载使用。本刊从未委托任何单位或个人组稿或代收、代转稿件,作者咨询投稿事宜请拨打编辑部办公电话 010-63936591 联系。

《有色设备》编辑部