

钛冶炼

作者按 至今,我国钛材生产存在着生产周期长、能耗高、设备产能低、产品成本高等缺陷,致使钛材价格昂贵,极大限制了钛材在国民经济发展和国防建设中的应用。多年来,作者一直在思考:如何降低钛材生产成本?几经方案比较,选择了本文思路,即利用镁热还原四氯化钛机理,使用新的真空反应炉和精炼炉得到钛液,使钛液在氩气密封仓内,利用一次成型连铸技术得到钛材。该思路优点是省去了海绵钛及其熔炼、浇注等工序;难点是反应炉内温度和真空度的控制,以及内衬材料的高温化学稳定性能等。殷切希望国内钛业的专家、学者和科技人员对本文进行研讨和指教,作者将不胜感激。

编者按 作者以一个老工程技术人员的平实语言,设计了一个钛材冶炼的新工艺,并对工艺的可行性和技术难点进行了讨论。出于尊重作者服务于有色行业的拳拳之心,编者尽量保留原文的内容,希望能够完整保留作者的思路 and 知识,也希望能为读者从文中找到共鸣之处提供方便。

一种新型连续钛及钛合金制造工艺探讨

高师敏¹, 吕松²

(1. 四川省达州市经信局, 四川 达州 635000; 2. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610064)

[摘要] 目前,国内、外金属钛生产厂家采用 Kroll 法生产海绵钛,再经真空熔铸制造钛及钛合金,该方法流程长、能耗高,而且间歇生产,产品成本较高,限制了钛金属的应用推广。诸多学者关注的 TiO_2 熔盐电解法(FFC 法)虽然具有工艺流程简单、绿色环保等优点,但是至今技术上仍不够成熟,需要进一步探索和完善。笔者沿用 Kroll 法机理,以 TiCl_4 为原料, Mg 为还原剂,采用不同的反应炉及炉内温度,设计了一种新型钛和钛合金连续制造工艺,该工艺采用三段式立式喷嘴,使液态 TiCl_4 与液态 Mg 充分混合、接触、反应,反应速率较高,液态金属钛或者钛合金内的杂质在反应炉或者精炼炉的真空条件下进入炉气,使产品纯度得以提升。该工艺采用的前提是生产规模较大,能够连续产出大量的 Ti 液或 Ti 合金液,且在 Ar 气密封仓内实现 Ti 液“一次成型连铸技术”,具有生产效率高、生产能力大、产品质量高、加工成本低、易于实现智能化等优点。该工艺的研发成功,不但可以大幅度降低钛材和钛合金材生产成本,还可以迅速扩大钛材和钛合金材的应用范围。

[关键词] 钛; 钛合金; 连续生产; 智能控制; 低成本制造; 炉气回收; 节能环保

[中图分类号] TF823; TG146. 23 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2023)04-0007-10

DOI:10. 19612/j. cnki. cn11-5066/tf. 2023. 04. 002

[收稿日期] 2023-02-20 **[修订日期]** 2023-04-09

[录用日期] 2023-04-13 **[出版日期]** 2023-08-28

[第一作者] 高师敏(1944—),男,重庆人,1967年毕业于成都工学院(现四川大学)化工系稀有元素工学本科专业,原中国金属学会会员,高级工程师,主要研究方向为冶金、化工、低变质煤热解及焦化、建材等行业的新工艺和新设备。

[引用格式] 高师敏,吕松. 一种新型连续钛及钛合金制造工艺探讨[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 7-16.

钛及钛合金具有无毒、耐高低温、抗强酸碱、高强度、低密度等性质,又具有抑菌性和亲生物性,是国家经济建设、国防建设和生活迫切需要的优质材料,生产成本高是限制钛应用推广的主要因素之一。制备金属钛的方法较多,包括 Kroll 法、Hunter 法、熔盐电解法(FFC 法)、OS 法、EMR/MSE 法以及美国 UAT 公司和日本东帮钛公司联合开发的钛提取新技术等,这些方法中大多数还处于实验室研发、改

进和完善过程中。目前,国内、外金属钛生产厂家采用 Kroll 法生产海绵钛,再经真空熔铸制造钛及钛合金^[1]。Kroll 法流程长、能耗高,而且间歇生产,产品成本较高。历年研究工作表明,一些微小的技术革新不能彻底改变高成本这一现状的,需要通过开发新的低成本钛提取工艺来加速我国钛工业发展,使我国由钛资源大国转变成钛生产大国^[1]。

为此,笔者沿用 Kroll 法机理,设计了新的设备和流程,提出一种钛和钛合金制造工艺。该工艺预期生产规模较大,能够连续产出大量的 Ti 液或 Ti 合金液,在 Ar 气密封仓内实现 Ti 液“一次成型连铸技术”,具有生产效率高、生产能力大、产品质量高、加工成本低、易于实现智能化等优点。

1 工艺介绍

1.1 原料和还原剂

原料 TiCl_4 和还原剂金属 Mg, 可以自行生产, 也可从市场中购买。

1.1.1 TiCl_4 质量要求

参考有色金属行业标准 TiCl_4 YS/T655—2016, 符合 TiCl_4 化学成分及色度要求的 TiCl_4 -01、 TiCl_4 -02、 TiCl_4 -03、 TiCl_4 -04 等 4 个牌号的产品。

1.1.2 Mg 锭质量要求

参考有色金属行业标准 GB/T 38786—2020, 符合该标准要求的 Mg9999、Mg9998、Mg9995A、Mg9995B、Mg9995C、Mg9990、Mg9980、Mg9995 等 8 个牌号的产品。

1.2 工艺流程

1.2.1 流程概述

Mg 热还原 TiCl_4 过程是分步完成的。在喷嘴还原反应区内和反应炉内、外存在着多种还原反应过程^[2]。

1) 喷嘴还原反应区的温度在 $966 \sim 1\,082\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 主要为四氯化钛还原过程: $\text{TiCl}_4\text{-TiCl}_3\text{-Ti}$ 。

2) 反应炉内温度为 $1\,520 \sim 1\,600\text{ }^\circ\text{C}$, 主要实现未反应的气态 TiCl_4 的继续还原反应和固体微粒 Ti 的初步净化。

3) 中频感应炉内温度为 $1\,700 \sim 1\,800\text{ }^\circ\text{C}$, 主要作用是熔化由反应炉落入的固体微粒 Ti, 进一步分离 MgCl_2 、Mg、 TiCl_4 、Ti 的低价氯化物及 Ar 等气体, 使其从炉顶被抽出。

4) 精炼炉内温度为 $1\,700 \sim 1\,800\text{ }^\circ\text{C}$, 真空度为

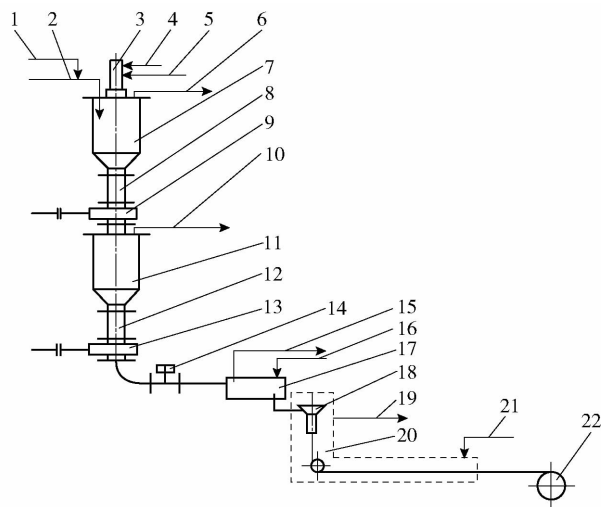
$6.6 \times 10^{-3} \sim 6.6 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 主要作用是精炼 Ti 液, 分离出残留的杂质和气体。

5) 高频感应炉精炼温度为 $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 主要作用是进一步净化 Ti 液。

6) 在 Ar 气密封仓内实现 Ti 液“一次成型连铸技术”^[3], 可连铸成板材、型材、管材等, 从 Ar 密封仓里运出的钛锭或钛材温度小于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2.2 工艺设备连接

整个还原反应周期估计为 $10 \sim 60\text{ s}$, 具有生产效率高、产品质量高的特点。该工艺用到的主要设备有喷嘴、反应炉、中频反应炉、精炼炉、高频感应炉等, 工艺设备连接示意图见图 1。



1 - 氩气管; 2 - 合金料管; 3 - 喷嘴; 4 - 液镁管; 5 - 四氯化钛管; 6 - 反应炉气抽出管; 7 - 反应炉; 8 - 中频感应炉; 9 - 阀门 1; 10 - 精炼炉气抽出管; 11 - 精炼炉; 12 - 高频感应炉; 13 - 阀门 2; 14 - 电磁流量计; 15 - 氩气抽出管; 16 - 氩气输入管; 17 - 连铸分配槽; 18 - 结晶器; 19 - 氩气抽出管; 20 - 密封仓; 21 - 氩气输入管; 22 - 钛材产品

图 1 工艺设备连接示意图

Fig. 1 Process equipment connection schematic diagram

2 工艺可行性分析

2.1 热力学分析

按照热力学分析, Mg 与 TiCl_4 的还原反应在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上就可以进行, 而且反应完全, 反应产物和还原剂不与 Ti 生成合金。该反应是放热反应, 反应热能够维持还原反应自热进行。本工艺中 Mg 还原 TiCl_4 的反应在三段立式喷嘴中进行, 喷嘴内温度为 $966 \sim 1\,082\text{ }^\circ\text{C}$, 可以满足 Mg 还原 TiCl_4 的热力学条件。

2.2 动力学分析

Mg 还原 TiCl₄ 的反应在三段式立式喷嘴内进行,在 966 ~ 1 082 ℃ 温度下,喷嘴内的液态 Mg 和液态 TiCl₄ 经过喷入段、混合段和还原反应段(历经喷雾、雾-雾混合和变速流动过程),进行还原反应,反应生成物等呈分散微粒状进入反应炉。因为 TiCl₄ 很难吸附在 Ti 微粒表面,喷嘴内的还原反应过程具有液-液接触面积大、接触充分、还原反应速率高、反应热量被迅速带走等特点;同时,反应炉内具有合适的真空度和温度,且有足够的高度和空间,利于过量的气态 Mg 和残存气态 TiCl₄ 再次或多次碰撞,继续进行还原反应;另外,在反应炉下部锥筒里,大量 Ti 微粒相互碰撞,”黏连“成较大颗粒,在重力作用下落入中频感应炉,被熔化成 Ti 液。据上所述,本工艺能满足 Mg 还原 TiCl₄ 反应速率较高的动力学条件。

2.3 工艺原理

2.3.1 参与反应的物质的物理性质

表 1 为与工艺相关的几种物质的物理性质。

表 1 几种物质的物理性质

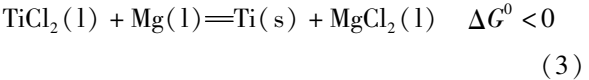
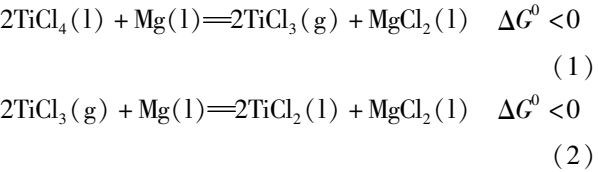
Table 1 The physical properties of several substances

物质名称	熔点/℃	沸点/℃	密度/(g·cm ⁻³)
金属钛	1 664 ~ 1 672	3 240 ~ 3 280	4. 50
金属锆	1 852	4 377	6. 49
金属铪	2 227	4 603	13. 31
金属镁	650	1 107	1. 74
四氯化钛	- 23. 95	136. 20	1. 73
二氯化镁	714	1 412	2. 33
三氯化钛	440	660	2. 64
二氯化钛	1 035	1 500	3. 13
氩气	- 189. 20	- 185. 70	1. 78

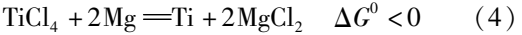
2.3.2 反应机理

该工艺中发生的主要化学反应见式(1) ~ (5)。

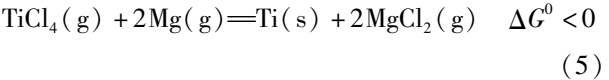
1) 三段式立式喷嘴内发生的化学反应见式(1) ~ (4)。



总反应式:



2) 反应炉内发生的化学反应见式(5)。



3) 精炼炉内发生的反应主要是 Ti 液除杂反应,即在合适的负压和温度条件下,残留在 Ti 液中的杂质发生气化反应,与残留的气体一同溢出,被抽出炉体,从而使 Ti 液得以提纯净化。

3 工艺流程

3.1 金属钛及钛材制造流程

3.1.1 喷料前准备工作

测试工艺中各设备气密性良好,抽真空,并被热氩气 2 次置换,保持各设备内氩气压力 100 ~ 500 Pa,温度 200 ~ 400 ℃。

3.1.2 喷料

计量后的液态 Mg(温度 725 ℃、压力 0. 10 Ma ~ 1. 0 MPa) 和液态 TiCl₄(温度 - 10 ~ 60 ℃、压力 0. 10 ~ 1. 0 MPa) 连续输入三段式立式喷嘴。Mg 和 TiCl₄ 在喷嘴内进行还原反应。喷嘴内还原反应区温度 966 ~ 1 082 ℃,在极短时间内,生成金属 Ti 微粒、MgCl₂ 以及 Ti 的低价氯化物,还存在过量的 Mg 和少量未参与反应的 TiCl₄ 等。

3.1.3 反应炉及中频感应炉内反应

将还原产物等从反应炉顶部通过喷嘴喷入炉内。喷嘴出口气-液流速度为 100 ~ 200 m/s,反应炉内温度为 1 520 ℃ ~ 1 600 ℃。在此温度下,炉内的 Ti 为固体微粒,其他物质变成了气态,过量的气态 Mg 和未参与反应的气态 TiCl₄ 在炉内继续进行还原反应。在反应炉下锥筒狭窄空间里,大量 Ti 微粒之间相互碰撞,”黏连“成直径较大的 Ti 颗粒,较大直径 Ti 颗粒又与多个 Ti 微粒黏连、团聚(类似“卫星球黏连”)。

中频感应炉内反应。受重力作用,较大直径 Ti 颗粒不断地落入中频感应炉内。保持反应炉内真空度为 500 ~ 1 000 Pa,炉内有 MgCl₂、Mg、TiCl₄ 以及 Ti 的低价氯化物,Ar 等气体从炉顶被抽出(带走大量热量),进入分离设备。中频感应炉内温度为 1 700 ~ 1 800 ℃,Ti 颗粒熔化为钛液;吸附在 Ti 颗粒

表面、凹坑或洞坑内的 TiCl_4 、 MgCl_2 气体、 Mg 蒸气以及杂质等气态物质脱离 Ti 颗粒表面向上流动,从反应炉顶被抽出。

3.1.4 精炼炉及高频感应炉内反应

中频感应炉内 Ti 液通过阀门 1 孔板被分流成多股细流流入精炼炉,精炼炉内温度为 $1\,700 \sim 1\,800\text{ }^\circ\text{C}$,真空度为 $6.6 \times 10^{-3} \sim 6.6 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。在细流流经精炼炉上部空腔过程中,残留于 Ti 液中的杂质和气体被溢出,并从精炼炉顶被抽出;细股钛液流入精炼炉下部高频感应炉内精炼。

高频感应炉内精炼温度为 $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,精炼后的钛液通过阀门 2、电磁流量计、保温管道流入 Ar 气体密封仓内,钛液可流入浇注机,浇注成钛锭;或流入“一次成型”连铸机结晶器,连铸成板材、型材、管材等。从 Ar 密封仓里运出的钛锭或钛材温度小于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.1.5 反应炉气的回收利用

在反应炉气抽出管道中,也存在着少量还原反应,但情况较为复杂,后续可通过试验进行分析判断。通过调整喷嘴中液 Mg 和液态 TiCl_4 流量、温度、压力,以及反应炉内温度、压力、真空度等参数,可将反应炉气管道的还原反应物质降到许可范围。

从反应炉顶抽出的炉气温度约 $1\,500 \sim 1\,600\text{ }^\circ\text{C}$,主要成分为 MgCl_2 、 Mg 、 TiCl_4 、 TiCl_3 、 TiCl_2 、 Ar 等气体以及少量 Ti 微粒等。炉气经过下降冷却管后,气流温度小于 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$,进入气液分离器;气液分离器下部锥筒主要集聚液态 TiCl_2 和少量钛粒,经分离、精制,得到金属 Ti 和 TiCl_2 ;从气液分离器上部侧壁流出的炉气(温度为 $1\,420 \sim 1\,460\text{ }^\circ\text{C}$)进入冷却器 I,使气流温度小于 $1\,410\text{ }^\circ\text{C}$ 。冷却器 I 下部锥筒里主要集聚液态 MgCl_2 ,经精制可得到 MgCl_2 ,再经熔盐电解可以得到 Mg 和 Cl_2 ,实现循环使用。

从冷却器 I 上部侧壁流出的炉气(温度为 $1\,200 \sim 1\,260\text{ }^\circ\text{C}$)进入冷却器 II,使气流温度小于 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 。冷却器 II 下部锥筒里主要集聚液态 Mg ,精制后可循环使用。

从冷却器 II 上部侧壁流出的炉气(温度为 $700 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$)流入冷凝器 I,使气流温度小于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。冷凝器 I 下部锥筒里主要集聚液态 TiCl_3 ,精制后可作副产品出售。

从冷凝器 I 上部侧壁流出的炉气(温度为 $400 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$)流入冷凝器 II,使气流温度小于 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 。冷凝器 II 下部锥筒里主要集聚液态 TiCl_4 ,经精制后

可循环使用。

从冷凝器 II 上部流出的炉气(温度为 $100 \sim 120\text{ }^\circ\text{C}$)主要为 Ar 等气体,通过抽风机,输入氩气柜,精制后循环使用。

从精炼炉顶抽出炉气的主要成分为 Ar 气和 Ti 液中残留的微量气体或杂质,该炉气温度为 $1\,600 \sim 1\,700\text{ }^\circ\text{C}$,经高温除尘后,依次流入高温蒸汽锅炉、中温蒸汽锅炉和布袋除尘器。从布袋除尘器抽出的炉气温度约 $120 \sim 160\text{ }^\circ\text{C}$,可从中回收 Ar 气;经成分检测合格后,达标排放。蒸汽锅炉产生的过热蒸汽可用于发电;除尘器、锅炉等回收的粉尘,经处理后可作建材原料。

反应炉抽出气态物质分离回收示意图见图 2,通过在线检测技术和计算机控制,整个流程可以实现连续性运行。

3.2 钛合金及其型材制造流程简述

3.2.1 喷料前准备

喷料前,工艺中各设备内残留空气已经抽空,并输入热氩气,置换 2 次;保持炉内氩气压力 $100 \sim 500\text{ Pa}$;原料为净化处理后的钛粉,或钛边角料、返回料,合金料等,经破碎、磨碎成粉末,粒度 $100 \sim 200\text{ 目}$ ($165 \sim 74\text{ }\mu\text{m}$),再经计量、配料、混合成料粉;料粉经过真空处理后,输入氩气仓储存。

3.2.2 喷料

用压力 $0.10\text{ MPa} \sim 1.0\text{ MPa}$ 、温度 $100 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 氩气为载气,通过精矿粉喷嘴(喷嘴出口管可伸入炉内)将料粉连续喷入反应炉内,喷射速度为 $50 \sim 100\text{ m/s}$ 。

3.2.3 反应炉内反应

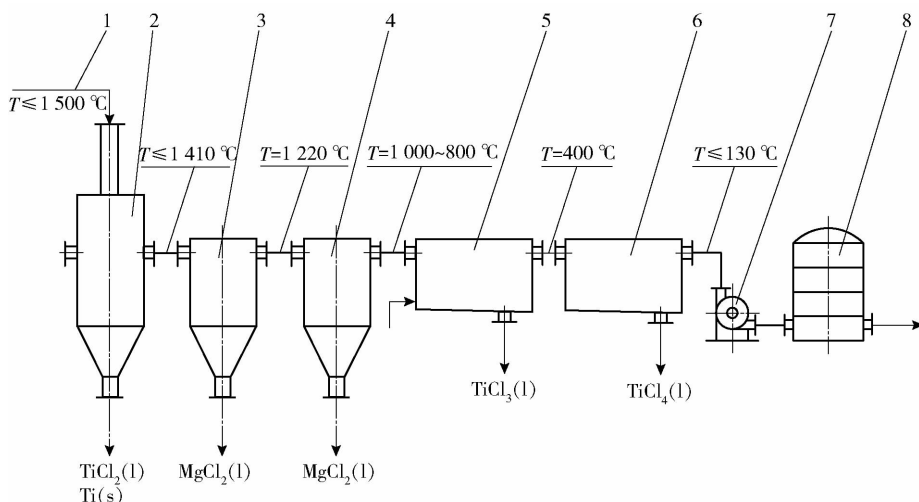
料粉穿过反应炉空腔,进入中频感应炉。启动中频感应炉,调控中频感应炉内温度,使料粉熔化、均化,保持反应炉内真空度为 $100 \sim 500\text{ Pa}$,料粉中的杂质或残留气体等从炉顶部被抽出处理。

3.2.4 精炼炉内反应

待中频感应炉内钛合金液充满率达到 $60\% \sim 80\%$ 时,部分开启阀门 1,钛合金液变成多股液流,流过精炼炉空腔进入高频感应炉,精炼炉内真空度为 $6.6 \times 10^{-3} \sim 6.6 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。钛合金液中微量杂质和气体等从精炼炉顶部被抽出处理,调控高频感应炉内温度,使钛合金熔液在炉内净化。

3.2.5 成材

待高频感应炉内钛合金液充满度达到 $60\% \sim$



1 - 反应炉抽出炉气; 2 - 气液分离器; 3 - 冷却器 I; 4 - 冷却器 II; 5 - 冷凝器 I; 6 - 冷凝器 II;
7 - 抽风机; 8 - 氩气柜

图 2 反应炉抽出气态物质分离回收示意图

Fig. 2 The schematic diagram of separation and recovery of gaseous substances extracted from the reaction furnace

80% 时, 部分开启阀门 2, 钛合金熔液经过阀门 2、电磁流量计和密封保温管道, 流入 Ar 气体密封仓内的连铸机结晶器内, 连铸成钛合金型材。从密封仓送出的钛合金型材表面温度小于 100 °C。

通过在线检测技术和计算机调控, 整个流程可以实现连续性运行。

3.3 小批量、多品种钛合金制造工艺简述

1) 工艺条件。钛液储存在反应炉内, 配用几种经抽真空和 Ar 气处理的合金粉料。

2) 工艺流程。将经计量的某种合金料粉, 加入至精炼炉内。开启阀门 1, 向精炼炉流入一定量钛液; 关闭阀门 1, 启动高频感应炉, 抽真空, 进行真空电磁感应熔炼; 熔炼完成后, 停止抽真空, 开启阀门 2, 从高频感应炉排出全部钛合金熔液; 关闭阀门 2。

这种状态下, 可以进行另一种钛合金的制造。

3.4 产品杂质控制

3.4.1 杂质来源

产品金属 Ti 中的杂质主要来源于原料, 如 TiCl_4 带入 O、N 等, Mg 液带入 Si、Fe 等, 合金料、Ar 气等辅料带入微量杂质, 坩埚剥落带入耐火材料微粒等。这些杂质, 在炉内温度下, 一部分变成气态被抽出如 O、N、H、Cl、C 等; 一部分杂质变成液态进入钛液中如 Fe、Si、Mn 等; 还有一部分杂质(如坩埚材料微粒等) 为固态, 飘浮在钛液表面或黏附在坩埚

内表面上, 部分进入钛液, 对产品质量有一定影响。

3.4.2 降低产品杂质措施

严格控制原料、合金料、Ar 气等的杂质含量; 保持设备喷嘴、加料孔、测量仪器孔、抽真空孔、炉体连接法兰、阀门连接法兰、阀门阀体移动、产品流量计连接、浇注密封仓连接等处的密封性; 保持产品浇注或连铸密封仓内 Ar 气的密封性; 保持仓内 Ar 气压力大于车间内的空气压力; 保障产品运出密封仓时, 产品表面温度小于 100 °C。

同时, 选择优质坩埚材料, 提高坩埚制造工艺, 特别是坩埚内表面处理等。在实际生产中, 设备运行一段时期后, 可停产, 拆卸反应炉、精炼炉、阀门等设备, 清除坩埚、管道等设备内衬表面残存的杂质微粒、结疤等, 并对内表面进行修复。

3.5 操作要点

1) 对整条工艺线内设备、管道、连铸密封仓(仓内两重式产品出口门关闭)等设施进行气密性检测合格。抽真空, Ar 气置换 1~2 次; 保持 Ar 气一定压力和温度, 动态检测无泄漏。

2) 关闭阀门 1、阀门 2, 从反应炉盖上加料孔处连续、均匀加入经净化的 Ar 气包裹的 Ti 粉或返回料 Ti 粉。Ti 粉穿过反应炉空腔, 落入中频感应炉内。启动中频感应炉, 保持中频感应炉内温度为 1700~1800 °C, 使 Ti 粉熔化成 Ti 液。

3) 当中频感应炉内 Ti 液体积为该感应炉总容量的 70% ~ 90% 时, 部分开启阀门 1, 使 Ti 液流入精炼炉下部的高频感应炉内, 保持高频感应炉内温度为 1 700 ~ 1 800 °C。

4) 当高频感应炉内 Ti 液体积为该感应炉总容量的 50% ~ 80% 时, 启动精炼炉抽真空设备, 暂时关闭阀门 1, 使中频感应炉内 Ti 液容量为该感应炉总容量的 50% ~ 70%, 停止加入 Ti 粉。

5) 开启三段式立式喷嘴, 向反应炉内连续喷入高温气-液态流和 Ti 微粒。当反应炉内温度升至 1 510 °C 时, 启动变频抽风机, 将反应炉内的 $MgCl_2$ 和 Mg 蒸气等气体抽出炉外。调控抽风机转速, 保持反应炉内温度在 1 520 ~ 1 600 °C 范围内, 当中频感应炉内 Ti 液体积为感应炉总容量的 70% ~ 90% 时, 开启阀门 1, 并调控其开启程度, 使 Ti 液流入精炼炉。

6) 当精炼炉下部高频感应炉内 Ti 液体积为该感应炉总容量的 70% ~ 90% 时, 部分开启阀门 2, 使 Ti 液排出, 并通过电磁流量计、保温管道流入密封仓内的一次成材连铸机结晶器内, 连铸成钛材。

7) 钛材冷却后, 开启密封仓二重式产品出口门, 运出产品钛材。

根据反应炉和精炼炉内温度、压力、液位等参数

变化情况, 实时调节喷嘴内液态 Mg 和液态 $TiCl_4$ 的流量、压力, 抽真空机抽风量和冷却水压力、流量, 阀门 1 和阀门 2 的开启程度等, 可以使 Ti 液按一定流量连续从阀门 2 排出。同时, 中频感应炉和高温感应炉内钛液体积需维持在该感应炉总容量的 60% ~ 90% 范围内, 此时, 整个工艺流程处于动态平衡状态。

4 主要设备介绍

4.1 反应炉

反应炉由炉盖和炉体组成, 炉盖和炉体用法兰加密封装置连接; 炉体由一段较大直径圆筒、一段倒圆锥台和一段较小直径圆筒组成; 较小直径圆筒下端为开口法兰, 与阀门 1 连接。

炉壳用耐热钢板焊接而成, 炉壳内壁是隔热层(或水冷却层), 隔热层内腔中套入坩埚。坩埚由一段较大直径圆筒、一段倒圆锥台和一段较小直径圆筒组成, 较小直径圆筒下端为开口法兰, 与下面中频感应炉上端开口法兰对接。炉盖中央有喷嘴安装孔, 边缘处有抽气孔、测温、测压、测流速等仪器安装孔、取样孔、观察孔、加料孔、Ar 气体输入孔等。在炉体中部有炉体安装法兰盘(图中未画出)与支撑架链接, 反应炉结构示意图见图 3。

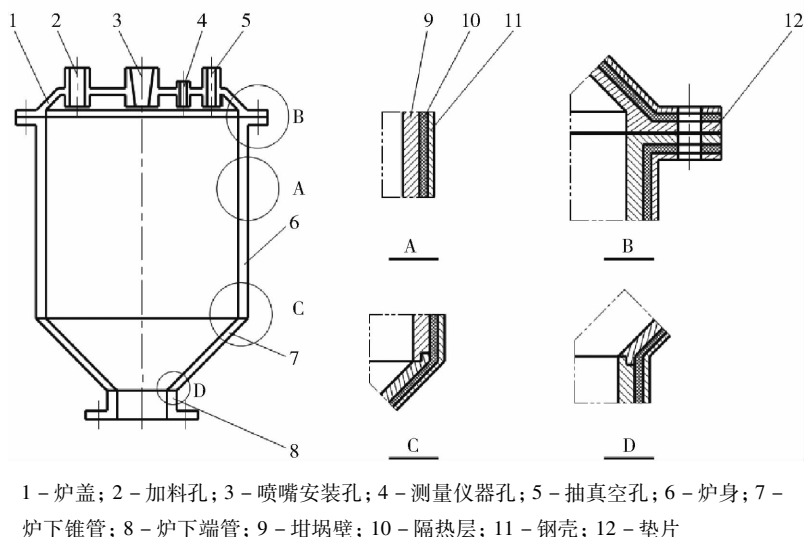


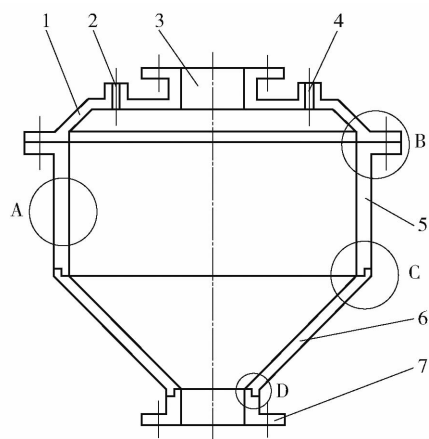
图 3 反应炉结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the reactor structure

4.2 精炼炉

精炼炉的形状和结构, 与反应炉的形状和结构基本相同, 不同之处是精炼炉上部圆柱筒较短。炉

上端管有连接阀门 1 的法兰, 炉下端管有连接高频感应炉的法兰。精炼炉结构示意(炉盖上加料孔未画出)见图 4。



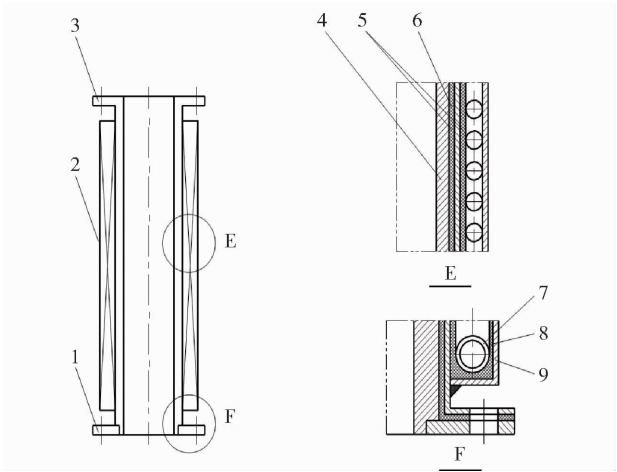
1 - 炉盖；2 - 测量仪器孔；3 - 炉上端管；4 - 抽真空孔；5 - 炉身；6 - 炉下锥筒；7 - 炉下端管；A、B、C、D 放大图见图 3。

图 4 精炼炉结构示意图

Fig. 4 Structure diagram of refining furnace

4.3 中频和高温真空感应炉

中频和高温真空感应炉的形状、结构相同,均为圆筒形,由炉身感应线圈,上、下端管开口法兰,坩埚内衬,外壳等部件组成。中频(含高频)电磁感应炉结构示意图见图 5。



1 - 炉下端管；2 - 炉身感应线圈；3 - 炉上端管；4 - 坩埚壁；5 - 隔热层；6 - 内壳；7 - 铜管；8 - 隔离层；9 - 外壳。

图 5 中频(高频)电磁感应炉结构示意图

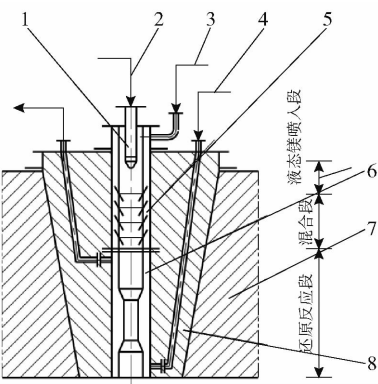
Fig. 5 Structure diagram of medium frequency (high frequency) electromagnetic induction furnace

电磁感应炉对炉内熔化金属液的搅拌力(电磁力)与交变电流频率的平方根成反比。利用这一特性,在反应炉下部的中频感应炉运行中采用较低的交变电流频率;在精炼炉下部的高频感应炉采用较

高的电流频率。原因是落入反应炉下部中频感应炉内的金属 Ti 颗粒夹带有少量气态 TiCl_4 、 MgCl_2 、 Mg 等杂质蒸气,Ti 液需要有较强的搅拌力,使这些气体或杂质从 Ti 液中溢出,被抽出;流入精炼炉内的多股 Ti 液中,残存气体和杂质极少,在高真空度环境中,只需要较弱的搅拌力,就能使溶解在 Ti 液中的气体或杂质溢出 Ti 液,被抽出。另外,感应炉内的电磁搅拌力还与炉的内径、高度等因素有关,可以通过多种条件下的模拟试验,优选出合适的交变电流频率。

4.4 三段式立式喷嘴

三段式立式喷嘴结构示意图见图 6。



1 - 喷头；2 - 液态镁管；3 - 四氯化钛管；4 - 冷却水管；5 - 四氯化钛夹层管多孔段；6 - 冷却水夹层管；7 - 反应炉盖；8 - 隔热层

图 6 三段式立式喷嘴结构示意图

Fig. 6 Structure diagram of three-stage vertical nozzle

液态 Mg 输入管 2 为中心管,中心管下端部为喷头 1,3 为液态 TiCl_4 管;中心管外面套装夹层管(夹层管内径大于中心管外径,且长度长于中心管)。上段夹层管内为液态 TiCl_4 通道,下段夹层管内为冷却水管 4,上、下两段夹层管的内径相同。在喷头以下的 TiCl_4 夹层管内管壁四周,沿管长度方向,有多个小圆孔,圆孔中心线为斜下向内,此段为 TiCl_4 夹层管多孔段 5,该夹层管下端的夹层通道被密封,并有法兰盘与下段冷却水夹层管 6 的上端法兰盘连接。冷却水夹层管 6 的下端面被密封,冷却水 4 从喷嘴右侧上端面输入,经过隔热层 8,从冷却水夹层管 6 的下部流入,升温后的冷却水从喷嘴 1 左侧上端面被抽出。

此结构从上到下,依次为液态镁 Mg 喷入段,液态 TiCl_4 与液态 Mg 混合段,液态镁 Mg 与 TiCl_4 发生还原反应段。还原反应段的管内径为变径结构,利

于反应物充分混合,混合段产生的热量由低温 TiCl_4 液体吸收;还原反应段产生大量热,小部分热量被夹层管内的冷却水带走,大部分热量被还原反应产物等带入反应炉内;通过调控液态 Mg 、 TiCl_4 和冷却水的压力和流量,可保持还原反应段内的温度在合适的范围内。

4.5 阀门 1 和阀门 2

阀门 1 和阀门 2 的基本结构相同,由液压驱动推杆、阀体、阀座、上(下)连接法兰、密封件(含阀体和阀座的移动密封)等部件组成。推杆左右运动,拉动阀体作水平往复移动,从而实现关闭、开启、开启程度调节等功能;阀门 1 有孔板(孔板也可以设置在上法兰内);阀门 2 无孔板。阀门(阀门 1、阀门 2)结构示意图见图 7。

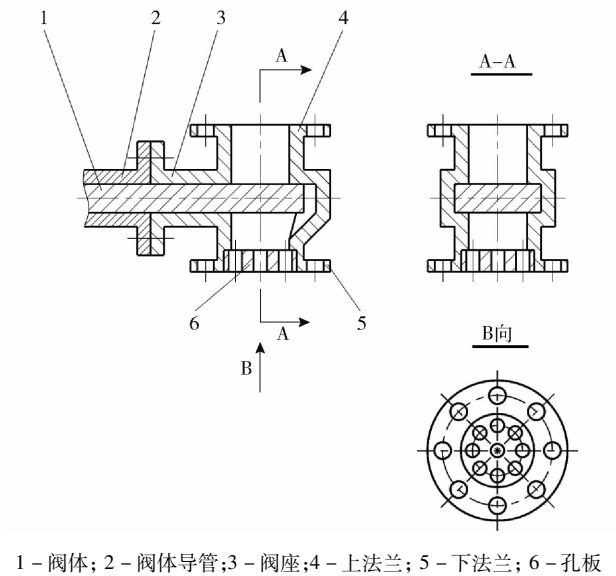


图 7 阀门(阀门 1、阀门 2)结构示意图

Fig. 7 Valve (valve 1, valve 2) structure diagram

4.6 主要附属设备

其他主要附属设备明细见表 2。

表 2 主要附属设备明细

Table 2 Details of main ancillary equipment

序号	设备名称	备注
1	Mg 锭熔化炉和液态 Mg 增压机	选型
2	液态 TiCl_4 增压机	选型
3	抽风机设备	选配
4	抽真空设备	选配
5	冷却器	选配或设计
6	冷凝器	选配或设计
7	真空感应炉及其配套设备	选配
8	Ar 气储存、输送、加温、加压设备及回收、净化、储存设备及其控制设备等	—
9	Ti 液铸锭或连铸设备,密封仓及仓内 Ar 气密封系统、循环、净化系统及其调控设备等	—

4.7 主要在线检测分析和控制的参数或设备

需要进行在线分析、检测和控制的主要参数或设备包括:原料、还原剂、Ar 气体等的质量、计量;喷嘴内的温度、压力、流量、流速监测及其控制;反应炉和精炼炉内的温度、压力、液位、流量监测及其控制;阀门运行状态、易泄漏设备等的监测及控制。

4.8 内衬耐火材料的选择

金属钛在高温条件下化学活性极强,工艺中使用的内衬材料,必须具备优良的高温化学稳定性和高温下高强度、耐磨损、耐侵蚀等性质。目前,国内有几家耐火材料企业,已研制出钛及钛合金熔炼用的坩埚材料,可供参考、选择:①中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司研制的钛合金熔炼用坩埚材料;②陕西海恩德公贸公司研制的熔炼钛及钛合金坩埚用材料;③上海大学正在研制的复合钙钛矿氧化物坩埚耐火材料等。其中,中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司研制的钛合金熔炼用坩埚材料原料组成见表 3。

表 3 坩埚材料组成及指标

Table 3 Material composition and index of crucible

组成材料	质量占比/%	纯度/%	粒度/ μm	密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
二硼化锆 ZrB_2	40	99	15	6.985	3 200	—
电熔氧化钙稳定氧化锆 ZrO_2	30	93	45	5.89	2 715	4 300
氧化钇 Y_2O_3	20	99	2	5.01	2 410	4 300
氮化钛 TiN	10	99	20	5.44	3 290	—
黏合剂(聚乙烯醇)PVA	上述原料总量的 5%	—	—	1.27 ~ 1.31	230	—

坩埚及管道、阀门等的内衬材料性能,是决定本工艺长周期运行的关键之一,不断研制出更高性能的坩埚及内衬材料和结构,是本工艺进一步降低产品成本和提高产品质量的重要措施。

4.9 坩埚结构

反应炉、精炼炉内的坩埚由坩盖和坩体组成,锅体可为分段承插式结构,即:坩体由几段坩体组成,承插部位的坩体接触面需经过研磨、磨合、预装、矫正等工序,并选择优质的接触面黏合剂;电磁感应炉内的坩埚也可为承插式结构。

5 技术特点及应用范围

5.1 技术特点

1)采用三段式立式喷嘴,使液态 TiCl_4 与液态 Mg 充分混合、接触、反应,反应速率较高。

2)反应炉内温度保持在 $1\,520 \sim 1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,反应产物 Ti 为固体微粒, MgCl_2 、多余的 Mg 以及其他副产物均为气体。

3)通过孔板使 Ti 液变成细流,增大 Ti 液表面积;采用高真空抽风机将 Ti 液中残存气体、杂质等抽出至炉外处理,在炉外进行分离、回收利用,炉内留下金属钛微粒。

4)金属钛颗粒在中频感应炉内($1\,700 \sim 1\,800\text{ }^\circ\text{C}$)被熔化。

5)通过对原料流量、阀门开启程度、反应炉和精炼炉内液态 Ti 排出流量等的调控,工艺可以实现连续性运行。

5.2 工艺应用范围

1)作为海绵钛熔炼设备。以海绵钛粉料、回收钛粉料、合金粉料等为原料,经配料、净化及 Ar 气处理后,通过本文设备冶炼,可制取钛或钛合金的铸锭或型材。

2)作为金属锆、金属钪及其合金冶炼设备。使用四氯化锆 ZrCl_4 或四氯化钪 HfCl_4 为原料,以 Mg 为还原剂,选择合适的操作温度、真空度、坩埚材料等,可以制取工业用金属锆或金属钪;或配加合金料,制造锆合金或钪合金。 ZrCl_4 经熔盐精馏等技术分离出 HfCl_4 后,可制取原子能级金属锆和金属钪。

本文涉及的工艺设备可根据容量大小用于不同场合:小型设备可用于实验室,进行钛及钛合金新产

品开发;中型设备可用于机械制造企业生产钛及钛合金铸件等;大型设备可用于钛及钛合金板材、型材和管材等产品大批量生产。

6 结语

本工艺以 TiCl_4 为原料,沿用 Kroll 法机理,理论分析可以制造出钛材和钛合金材,而且具有流程较短、设备连续性运行、生产效率较高、产品质量较好、对环境污染较小的优势,如果研发成功,不但可以大幅度降低钛材和钛合金材生产成本,还可以迅速扩大钛材和钛合金材的应用范围,对我国经济建设和国防建设的快速发展有着重要的战略意义。

目前,国内、外在研的海绵钛和金属钛制造方法很多,其中最具代表性的方法是 TiO_2 熔盐电解法(FFC 法),该法具有工艺流程简单、绿色环保等优点。但是,该法在 2000 年提出后,至今技术上仍不够成熟,需要进一步探索和完善。与 TiO_2 熔盐电解法相比较,本工艺研发具有以下有利基础:①镁热还原 TiCl_4 制取金属钛(海绵钛)生产工艺技术成熟;②本工艺沿用镁热还原 TiCl_4 制取金属钛的反应机理,只是使用了不同的反应炉及炉内温度等;③研发本工艺只涉及到新设备研制和炉内温度控制等;④目前,国内、外钛厂普遍采用镁热还原法生产海绵钛,对本工艺容易接受。另外,本工艺还具有研发周期较短、投入较少、成功率较大等相对优势。

[参考文献]

- [1] 王志,袁章福,郭占成. 金属钛生产工艺研究进展[J]. 过程工程学报, 2004, 4(1): 90-96.
WANGZhi, YUAN Zhangfu, GUO Zhancheng. Research progress of production of metallic titanium[J]. The Chinese Journal of Processing Engineering, 2004, 4(1): 90-96.
- [2] 石玉英,王双,周云英. 镁热还原法在不同温度下的反应路径探讨[J]. 金属材料与冶金工程, 2014, 42(5): 14-27.
SHI Yuying, WANG Shuang, ZHOU Yunying. An investigation on the reaction path of magnesium reduction process at different temperatures[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2014, 42(5): 14-27.
- [3] 高师敏. 一种高铬型钒钛磁铁矿冶炼工艺探讨[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(5): 27-36.
GAO Shimin. Discussion on smelting technology of a high chromium vanadium titanium magnetite[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(5): 27-36.

Exploration on a new type of continuous manufacturing process of titanium and titanium alloy

GAO Shimin¹, LYU Song²

(1. Dazhou Bureau of Economy and Information, Dazhou 635002, China;

2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: At present, domestic and foreign titanium manufacturers use Kroll method to produce sponge titanium, and then use vacuum melting and casting to produce titanium and titanium alloy. This method has long process, high energy consumption, and batch production. The product cost is high, which limits the application and promotion of titanium metal. The TiO_2 molten salt electrolysis method (FFC method) concerned by many scholars has the advantages of simple process flow and environmental friendly, but it is still not mature enough in technology, and needs further exploration and improvement. Based on the mechanism of Kroll method, a new continuous manufacturing process of titanium and titanium alloy was designed by using TiCl_4 as raw material, Mg as reducing agent, and different reaction furnaces and furnace temperatures. The process uses a three-stage vertical nozzle to fully mix and contact react liquid TiCl_4 with liquid Mg, and the reaction rate is high. The impurities in the liquid metal titanium or titanium alloy enter the reaction furnace gas under the vacuum condition of the reaction furnace or refining furnace, so that the purity of the product can be improved. The premise of this process is that the production scale is large, a large amount of Ti liquid or Ti alloy liquid can be continuously produced, and the Ti liquid one-time forming continuous casting technology can be realized in the Ar gas sealed chamber, which has the advantages of high production efficiency, large production capacity, high product quality, low processing cost and easy to realize intelligence. The successful development of this process can not only greatly reduce the production cost of titanium and titanium alloy materials, but also rapidly expand the application range of titanium and titanium alloy materials.

Key words: titanium; titanium alloy; continuous production; intelligent control; low cost manufacturing; recovery of furnace gas; energy saving and environmental protection

韶关冶炼厂自主成功制备出高质量砷化镓单晶

7月14日,中金岭南韶关冶炼厂稀贵金属绿色回收与提取实验室半导体衬底材料中试团队利用自有技术成功生产出第一根砷化镓单晶棒,单晶棒外观质量优良,初步判定为零缺陷长单晶体。此次实验第一次投料就成功产出成晶率高、质量优良的单晶棒,说明该厂在砷化镓单晶装备、晶体生长工艺控制等方面拥有的技术成熟可靠,已达到国内同行业领先水平。

砷化镓是一种半导体材料,它具有高电子迁移率、宽禁带宽度、高热导率等特点,是高频电子器件制造中的重要应用基底材料之一,在光电子器件、微波电子器件、高亮度的发光二极管和激光器以及高频率的晶体振荡器等领域应用广泛。

此次自主成功制备出砷化镓单晶,标志着韶关冶炼厂在工艺和装备上已趋于成熟,将为86万片高纯半导体衬底材料项目建成投产奠定坚实基础,使其成为全新的、重要的效益增长点,持续夯实高质量发展基础。

(资料来源:中国有色金属报)