

无定型钛白制取海绵钛技术经济可行性评价

邹建新

攀枝花学院中国钛产业研究中心

摘 要 本文提出了采用无定型钛白(偏钛酸)取代高钛渣为原料制取海绵钛的思路,分析了无定型钛白制取 TiCl_4 的工艺技术路线的可能性,对关键技术难点进行了剖析,估算了该工艺路线与现有生产技术在成本上的差异,获得了工艺技术路线总体可行、成本变化不大、能耗明显降低的结论。

关键词 钛白 偏钛酸 四氯化钛 海绵钛 技术经济分析

1 现有金属钛生产技术概况

金属钛的提取技术目前主要有三种方法:一是还原法,二是电解法,三是间接法。电解法目前还处于实验室研究阶段,技术难度较大,国内外近年来形成了一股电解钛研发热潮,但都还没有取得实质性进展,不少单位已逐渐放弃了该技术的研发。还原法主要有镁法和钠法,近年钠法已逐渐被淘汰,唯有镁还原法通过多年的生产运行,已十分成熟可靠,并几乎成为全球海绵钛制备的唯一技术路线。间接法主要是先制备出钛的氯化物,或者纯氧化物,或者是钛的合金化合物,再通过热分解、热还原或电解还原等手段制得金属钛,工艺过程比较复杂,难度较大,国外也只在实验室开展了一些实验,目前国内外厂家投入资金进行该方面研究的几乎未见报道^[1-2]。

镁热还原法生产海绵钛技术是利用高钛渣或金红石进行加碳氯化,生产出 TiCl_4 ,再在还原蒸馏炉中用金属镁高温还原,从而获

得海绵钛的方法。该法采用的原料是 TiO_2 品位为 90% 以上的高品质富钛料。其生产工艺技术原则流程如图 1 所示。

2 当前海绵钛生产技术存在的问题

2.1 镁热还原法生产海绵钛技术,对原料有严格的要求。由于天然金红石及人造金红石很少,一般厂家都采用 90% 以上 TiO_2 含量的高钛渣为原料。

2.2 现有技术需建设高钛渣生产线,投资大,成本高,耗电量大。

2.3 由于原料高钛渣中杂质含量较高,粗 TiCl_4 需要进行复杂的蒸馏、精馏处理,才能获得精制 TiCl_4 。

2.4 现有金属钛生产只有一条提钛技术路线,探索研究出其他的提钛技术路线已成为钛工业发展十分迫在眉睫的科研工作。

3 利用钛白生产过程中的中间产物制取海绵钛的思路

3.1 采用无定型钛白制取海绵钛的技术可能性^[3-4]

传统海绵钛生产方法采用高钛渣为原

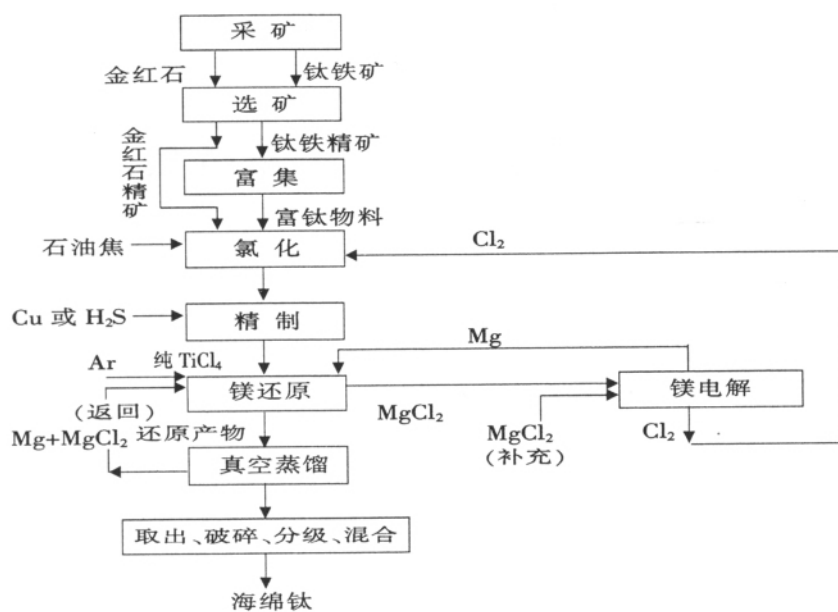


图1 现有海绵钛生产工艺技术原则流程

料,虽然 TiO_2 含量达到 90% 以上,但各种杂质被氯化后,会产生大量副产氯化物,需要通过精制过程除杂,才能获得较纯的 TiCl_4 ,其间成本增加, TiCl_4 质量也不是特别高。如果氯化对象混合物料中, TiO_2 含量非常纯,达到 99% 以上,可能氯化后 TiCl_4 纯度非常高,也许

不再需要蒸馏和精馏工艺,即使进行蒸馏和精馏,成本也会明显降低,产品纯度会进一步提高。因此,可以考虑采用钛白为原料进行氯化,由于只关心纯度,且不考虑 TiO_2 晶型结构,所以直接采用无定型钛白即可。无定型钛白制取海绵钛原则工艺流程如图 2 所示。

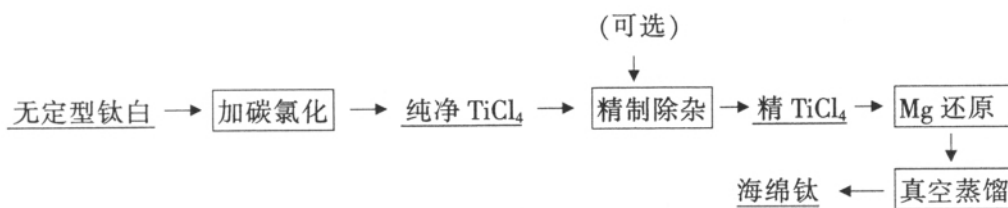


图2 无定型钛白制取海绵钛原则工艺流程

尽管钛原料成本可能会增加一些,但将带来精制成本的下降和 TiCl_4 质量的提高。

3.2 简化流程制取无定型钛白

现有硫酸法钛白生产过程中,偏钛酸经水洗、漂洗后,不进行盐处理,不加任何添加剂,此时 TiO_2 晶型为无定型,在回转窑或相关设备中低温进行脱水、脱硫干燥处理后,即

可作为氯化原料。

4 无定型钛白制取海绵钛需要解决的技术问题和关键技术难点

4.1 晶型对氯化过程的影响研究

研究 TiO_2 在高钛渣中的晶型与 TiO_2 在钛白粉中的晶型差异,是否会对氯化过程产生影响。

4.2 氯化热力学和动力学研究

由于 TiO_2 纯度的显著提高,需要研究氯化过程中热力学和动力学的变化情况,从而分析氯化参数的变化。

4.3 无定型钛白加碳氯化工艺参数的确定

采用精料入炉后,各种控制参数的确定;分析氯化产物组分的变化。

4.4 精制过程分析

根据氯化产物的组分,研究是否进行精制;对蒸馏和精馏热力学、动力学进行分析,研究精制工艺的变化。

4.5 关键技术难点

一是采用偏钛酸做原料要比高钛渣做原料的传统工艺简化,究竟哪些工序可以取消、哪些工序参数可以降低要求,需要研究;二是偏钛酸合理含水量的确定。

5 经济性评价

5.1 投资分析

需投资新建偏钛酸生产线或与现有钛白粉厂合作。

5.2 成本分析

以 1 吨偏钛酸产出 2.3 吨的粗 TiCl_4 、以 1 吨高钛渣(90%品位)产出 2.1 吨的粗 TiCl_4 为基数计算,则每产出 1 吨的粗 TiCl_4 ,需要 0.43 吨偏钛酸和 0.48 吨高钛渣。

锐钛型钛白价格以 18000 元/吨计,偏钛酸价格按其 70% 估算,即偏钛酸价格估算为 12600 元/吨。

5.2.1 采用偏钛酸增加的成本估算

高钛渣价格按 9500 元/吨计,偏钛酸价格按 12600 元/吨计,则每产出 1 吨的粗 TiCl_4 ,使用偏钛酸的成本为 $0.43 \text{ 吨} \times 12600 \text{ 元/吨} = 5418 \text{ 元}$,使用高钛渣的成本为 $0.48 \text{ 吨} \times 9500 \text{ 元/吨} = 4560 \text{ 元}$ 。

$$5418 - 4560 = 858 \text{ 元}$$

即:每生产 1 吨粗 TiCl_4 ,当使用偏钛酸为原料时,比使用高钛渣为原料增加成本 858 元。

5.2.2 因氯气耗量降低而减少的成本估算

由于高钛渣品位设为 90%,每生产 1 吨粗 TiCl_4 ,就有部分氯气消耗在杂质硅、钙、镁的氯化之中,粗略估算,当使用高钛渣为原料时,比使用偏钛酸为原料增加 10% 的氯气消耗。

按照化学反应方程式计算,每生产 1 吨粗 TiCl_4 需要 0.75 吨氯气。当使用高钛渣为原料时,比使用偏钛酸为原料多消耗氯气 0.075 吨,氯气价格按 1200 元/吨计,则 $0.075 \text{ 吨} \times 1200 \text{ 元/吨} = 90 \text{ 元}$ 。

即:每生产 1 吨粗 TiCl_4 ,当使用偏钛酸为原料时,比使用高钛渣为原料减少成本 90 元。

5.2.3 精制成本降低值估算

目前 TiCl_4 市场售价约为 11000 元/吨,假定精制过程成本占 10%,当采用偏钛酸为原料而获得的 TiCl_4 非常纯时,可较大程度简化精制过程,假定节约精制成本 50%,即精制过程成本降为 5%,即精制成本降低 550 元/吨。

5.2.4 其他成本变化值

采用精料方针后,由于废盐处理大量减少、生产效率提高、管理成本降低,势必降低一定的成本(设为 Δ 元)。

5.2.5 总成本估算

按照上述各种成本估算值,当使用偏钛酸取代高钛渣为原料时,每生产 1 吨的精 TiCl_4 ,成本增加值为:

$$\text{当不考虑其他成本时, } 858 - 90 - 550 = 218 \text{ 元/吨。}$$

(下转第 53 页)

文章,很多果农阅读后今年都没用杀虫粉,加之在各种农业技术培训班上都宣讲芒果套袋使用杀虫粉的弊端,今年确实鲜见芒果使用杀虫粉的情况,也使农药经销商们今年杀虫粉滞销。11月4日在桐子林镇金河村果农培训班上,果农讨论到套袋时都表示今后都不再使用杀虫粉,可见对杀虫粉的科技宣传、技术培训收到了好的效果。

2. 开展芒果质量安全监测

2011年四川省水果监督检验检疫检测项目30个:甲胺磷、氧乐果、甲拌磷、对硫磷、甲基对硫磷、水胺硫磷、六六六、久效磷、乐果、敌敌畏、毒死蜱、乙酰甲胺磷、三唑磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、氯氰菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、溴氰菊酯、联苯菊酯、三唑酮、百菌清、三氯杀螨醇、甲基异柳磷、丙溴磷、伏杀硫磷、氟胺氰菊酯、腐霉利。检测依据按 NY/T 761-2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药检测方法》规定执行。

我们抽取了锐华公司、德意公司、普达果园、红格镇金河村二社的芒果18个样品,检测了30个农药的残留(其中涉及杀虫粉的3

个,有效成分标准是氯氰菊酯 $\leq 2\text{mg/kg}$ 、氰戊菊酯 $\leq 0.2\text{mg/kg}$ 、溴氰菊酯 $\leq 0.05\text{mg/kg}$),皆全部合格,无一超标。尤其是红格镇金河村二社的芒果样品使用了杀虫粉也未检出杀虫粉的有效成分。

五、杀虫粉对芒果质量安全影响的结论

依据2010年至今四川省攀西无公害农产品监测中心出具的检验报告,尤其是对中坝乡苍房社和红格镇金河二村使用了杀虫粉的芒果检测,杀虫粉的有效成分(未检测残杀威)无一检出,杀虫粉对芒果质量安全没有不利影响。

尽管如此,芒果套袋仍以不使用杀虫粉为佳,防止蚂蚁进袋推荐德益芒果庄稼大院的做法:冬季树干刷白和正常防治病虫害,果袋在杀虫剂、杀菌剂药液中浸泡2~3分钟后晾干使用,杀虫剂一般采用氯氰菊酯、啶虫咪、吡虫啉;杀菌剂为丙环唑和代森锰锌。做法:用大桶(盆)兑入4.5%氯氰菊酯1000倍液+2%啶虫咪1000倍液或10%吡虫啉500倍液+25%丙环唑500倍液+80%代森锰锌500倍液搅拌均匀后使用。

(上接第33页)

当考虑其他成本时, $858 - 90 - 550 - \Delta = 218 - \Delta \approx 0$ 元/吨。

所以,按生产1吨合格海绵钛需要4.2吨 TiCl_4 计,则每生产1吨海绵钛的成本变化值范围介于218元/吨 $\times 4.2$ 吨=0.09万元与0元/吨 $\times 4.2$ 吨=0万元之间。

备注:钛白和钛渣价格应以市场价变化而分析。

6 结论

6.1 采用无定型钛白(偏钛酸)为原料生产海绵钛时,成本变化不大,总成本增加值介于0.09与0万元之间。

6.2 由于取消了电炉冶炼高钛渣工序,每吨产品能耗明显降低。

6.3 工艺技术路线上总体可行,但一些关键技术问题还需要深入研究。

(参考文献略)