

# 氧化法生产钛白工艺中高频机 容量及氧化器直径的计算<sup>①</sup>

胡政誉

(上海远东有色金属公司, 上海 200122)

**摘 要** 对四氯化钛氧化生产金红石钛白的质量影响因素进行了初步的理论分析, 通过对过程的热力学计算, 确定高频机的容量, 并在此基础上计算反应器的直径。根据计算结果拟定的条件进行工业试验, 产品的粒度及其分布达到日本 R820 钛白的水平。

**关键词** 钛白 四氯化钛 气相氧化

钛白(二氧化钛)是钛工业中生产量最大, 用途最广的一种产品, 世界上每年产出钛矿的90%(中国约80%)都用于生产钛白。有人用钛白的人均消耗量来衡量一个国家的人民生活水平, 尽管不完全确切, 但也可见它在国民经济中的重要地位。目前生产钛白的方法有硫酸法与氯化氧化法两种。氯化氧化法生产能力大, 容易获得高质量的金红石型钛白, 其产品粒度均匀, 白度好, 着色力强, 分散性好, 耐老化性能好。因此在发达国家中氯化-氧化法在钛白生产中已占有相当大的比重, 我国在这一技术领域尚有较大差距, 生产钛白的主要方法还是硫酸法, 高质量的金红石型钛白尚需进口。

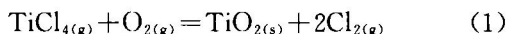
高频等离子体是实现四氯化钛气相氧化的重要手段, 国内一些单位在这方面也作过一些研究, 但由于对高频机容量的选择与氧化器直径的计算缺乏正确的理论分析, 故产品质量往往达不到要求。本文就此作一些探讨。并根据新的热力学数据对计算结果作了修正。

## 1 理论分析及计算

### 1.1 流体状态与粒度分布<sup>[1]</sup>

作为涂料钛白应有良好的光学性质。在一定的介质中, 白色颜料对入射光的散射能力是十分重要的光学常数。散射力的大小, 除了颜料与基料的折光指数、颜料的体积浓度之外, 与颜料的粒度及粒度分布密切相关。粒度太大, 降低了光散射能力, 太小( $<0.1\mu\text{m}$ )则发生光的绕射(衍射), 因此在四氯化钛的氧化中, 必须严格控制操作条件, 保证产品粒度, 才能获得高质量钛白。

在四氯化钛与氧的气相反应中, 发生下列基本反应:



过程前后气体体积相等。 $\text{TiO}_2$ 颗粒的形成、长大与两种气体的流动状态密切相关。如果控制流体状态使其雷诺数  $Re > 1 \times 10^4$ , 则四氯化钛与氧气混合流处于紊流状态, 故在氧化器中流体各部位流速接近, 从而在氧化器中停留时间相同, 因此可以获得粒度分布均匀的产品。

### 1.2 高频机容量和氧化器直径的计算

主要技术条件和数据:

日处理  $\text{TiCl}_4$  量 6.84 t(包括 2%  $\text{AlCl}_3$  在内);

配氧系数 1 : 1.1~1.25;

<sup>①</sup> 收稿日期: 1995-03-15; 修回日期: 1995-05-10

反应平均温度 1 300 °C,  $\text{TiCl}_4$  予热至 400 °C;

混合气体密度  $\rho = 0.85 \text{ kg/m}^3$  (计算值);

混合气体粘度  $\mu = 6 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{s/m}^3$  (查表推算值);

高频机输出功率的有效利用率  $\eta = 75\%$ ;

氧化器中流体  $Re$  取  $(1.7 \sim 2) \times 10^4$ ;

反应物及产物的基本热力学数据见表 1。

表 1  $C_p = A + B \times 10^{-3}T + C \times 10^5T^{-2}$  中的系数及有关  $\Delta H_{298}^\circ$  值<sup>[2,3]</sup>

| 物质                   | A                                        | B    | C      | 温度范围       | $\Delta H_{298}^\circ$ (298 K) |
|----------------------|------------------------------------------|------|--------|------------|--------------------------------|
|                      | /J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> |      |        |            | /kJ · mol <sup>-1</sup>        |
| TiO <sub>2</sub>     | 62.84                                    | 1.05 | -9.96  | 298—2143 K | -944.75                        |
| Cl <sub>2(g)</sub>   | 36.90                                    | 0.25 | -2.85  | 298—3000 K |                                |
| O <sub>2(g)</sub>    | 29.96                                    | 4.18 | -1.67  | 298—3000 K |                                |
| TiCl <sub>4(g)</sub> | 107.18                                   | 0.47 | -10.55 | 298—2000 K | -763.16                        |

### 1.2.1 高频机容量的热量计算

(1) 四氯化钛由予热温度至反应温度吸热  $Q_1$ , 日处理  $\text{TiCl}_4$  为 6.84 t (为简化计算,  $\text{Al-Cl}_3$  也以  $\text{TiCl}_4$  计), 则投料为 285 kg/h 或  $n_{\text{TiCl}_4} = 1503 \text{ mol}$ , 假设在 400 K 下  $\text{TiCl}_4$  全部为气体, 应用表 1 数据, 有:

$$Q_1(\text{kJ}) = 145147.3 \quad (2)$$

(2) 氧化由室温加热至反应温度吸热  $Q_2$ , 按配氧系数 1.25 进行计算, 则氧气的摩尔数

$$n_{\text{O}_2} = 1.25 \times 1503 = 1878.75 \quad (3)$$

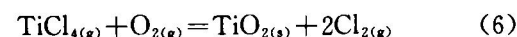
同样可算出:

$$Q_2(\text{kJ}) = 1878.75 \times 42.73 = 80278.99 \quad (4)$$

(3) 氧化器热损失近似计算为:

$$Q_3(\text{kJ}) = 167360 \quad (5)$$

反应



放出热量  $Q_4$  计算为:

$$\Delta_r H_{m(298\text{K})}^\circ(\text{kJ}) = (-944.75 + 763.16) = -181.59 \quad (7)$$

$$\Delta C_p = -0.5 - 3.1 \times 10^{-3}T - 3.34 \times 10^5 T^{-2} \quad (8)$$

$$\Delta_r H_{m(1573\text{K})}^\circ(\text{kJ}) = -181.59$$

$$+ \frac{1}{1000} \int_{298}^{1573} \Delta C_p dT = -184.99 \quad (9)$$

$$Q_4(\text{kJ}) = n_{\text{TiCl}_4} \times [-\Delta_r H_{m(1573)}^\circ] = 277482 \quad (10)$$

高频机补充的有效热为:

$$Q_5(\text{kJ}) = Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_4 = 115304.29 \quad (11)$$

求得高频机输出功率(容量)为:

$$W(\text{kJ/h}) = Q_5/\eta = 11530.29/0.75 = 153739.05 \quad (12)$$

或 42.7 kW。

### 1.2.2 初始反应温度(混合后温度)的估算

由于氧化器热损失大, 如果没有得到反应放出热的补偿, 在给定的处理量和高频机容量的情况下, 反应温度很难达到 1 300 °C。当  $\text{TiCl}_4$  予热到 400 °C, 氧气的平均热容为 30.84 J/k mol,  $\text{O}_2$  与  $\text{TiCl}_4$  的混合热容为 65.74 J/k mol, 而且少计与不计热损失时, 则初始反应温度( $\text{O}_2$  仅与  $\text{TiCl}_4$  混合, 而未实际进行反应的温度)可根据下式估算出, 即

$$Q_5 - Q_3 = 1878.75 \times \frac{1}{1000} \times 30.84 \times (673 - 298) + (1878.75 + 1503) \times \frac{1}{1000} \times 65.74(T_s - 673) \quad (13)$$

$$\text{取 } Q_3 = 0, Q_5(\text{kJ}) = 115304.29$$

$$\text{则可得 } T_s = 1094 \text{ K} = 821 \text{ °C} \quad (14)$$

根据反应的热效应可以计算出 298 K 时的  $\Delta_r G_m^\circ$  为  $-162.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而在 1573 K 时为  $-96.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这表明在很宽的温度范围内反应的热力学趋势均很大, 反应的初始温度主要影响引发反应的速度, 续后的工业试验表明, 我们所设定的反应初始温度和反应平均温度都是足够的。

### 1.2.3 氧化器直径的计算

$Re$  取  $(1.7 \sim 2) \times 10^4$ , 反应前后气体摩尔数不变, 根据每小时投料量, 我们可以算出氧化器中流体的体积流量为:

$$v(\text{m}^3/\text{s}) = (n_1 + n_2) \times 22.4 \times \frac{1573}{273.2}$$

$$\times 10^{-3} \times \frac{1}{3600} = 0.1128 \quad (15)$$

$$Re = \frac{d\omega\rho}{\mu g} = \frac{dv\rho}{\mu g(d^2/4)\pi} = \frac{4v\rho}{\mu g d \pi} \quad (16)$$

$$\text{即 } (1.7 \sim 2) \times 10^4 =$$

$$\frac{4 \times 0.1128 \times 0.85}{6 \times 10^{-6} \times 9.8 \times 3.14d} \quad (17)$$

$$\text{则 } d = 0.104 \sim 0.122 \text{ m} \quad (18)$$

根据以上计算,在所定的条件下氧化器直径以100~130 mm为宜。至于氧化器长度则由停留时间来确定。

## 2 试验验证

根据上述理论计算,设计了40 kW高频等离子氧化法制取钛白的试验。试验达到了预期的结果。

试验条件归纳如下:

高频机系统总功率57~59 kW,输出功率32~38 kW;

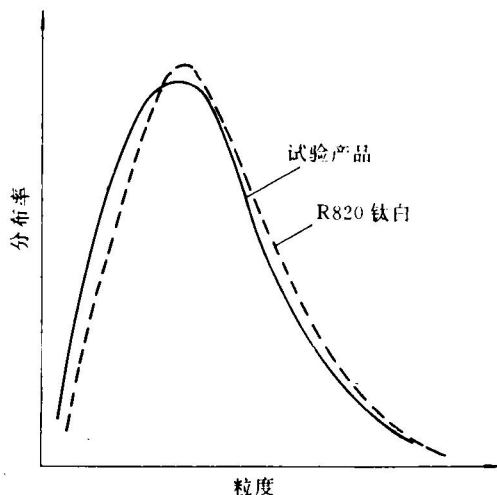
$\text{TiCl}_4$  投料量为200~250 kg/h;

$\text{TiCl}_4$  预热温度360~410℃,反应温度1200~1300℃;

过氧系数1.1~1.25;

氧化器直径 $d$  100 mm。

当高频机容量和投料量与氧化器直径匹配情况良好,高频机输出功率满足要求,流体速度较大,保证反应区内呈紊流状态的情况下,可获得与日本R820型号钛白相当的产品。具体结果见附图。



附图 试验产品与日本R820钛白的  
粒度分布曲线

## 3 结论

(1) 根据本文总结的计算方法设计氧化器及选择高频机容量完全满足了试验的需要。

(2) 高频机容量与投料量及氧化器直径的匹配,保证反应器内流体达到紊流状态是保证产品质量的关键,试验所得产品的粒度及其分布达到了日本R820产品的水平。

### 参考文献

- 1 甘肃油漆涂料研究所第四研究室. 涂料工业, 1974(1): 18-34; 1974(2): 22-23; 1974(3): 66-89.
- 2 许志宏, 王采珊编著. 无机热化学数据库. 北京: 科学出版社, 1987.
- 3 叶大伦编著. 实用无机物热力学数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- 4 遵义钛厂. 40 kW 高频等离子生产金红石型涂料钛白工业试验, 1974.