**石油焦中硫含量对熔盐氯化过程的影响**

**doi**：10.3969/j.issn.1007-7545.2016.02.004

苗庆东1，李开华1，李亮1，陈爱祥2，程晓哲1，张瑶1

（1.攀钢集团研究院有限公司，钒钛资源综合利用国家重点实验室，四川攀枝花 617000；

2.攀钢集团钛业有限责任公司，四川攀枝花 617000）

**摘要**：利用HSC软件计算了硫在熔盐氯化过程中发生化学反应的标准吉布斯自由能，研究了石油焦中硫含量对粉磨性质、熔盐氯化过程控制、粗四氯化钛质量和精制除杂的影响。结果表明，硫在熔盐氯化体系中的主要反应产物是SO2、COS、SO2Cl2和SOCl2；硫含量不会影响熔盐氯化过程连续稳定运行，但会导致熔盐、收尘渣、尾气和粗四氯化钛中硫含量增大；硫在精制过程中难以除去，应选择硫含量低于0.45%的石油焦。

**关键词**：石油焦；硫含量；熔盐氯化；四氯化钛

**中图分类号：TF823 文献标志码：A 文章编号：1007-7545（2016）02-0000-00**

**[Effect](http://www.bing.com/dict/search?q=effect&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) of Sulfur** [**Content**](http://www.bing.com/dict/search?q=content&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)[**in**](http://www.bing.com/dict/search?q=in&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)[**Petroleum**](http://www.bing.com/dict/search?q=petroleum&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)[**Coke**](http://www.bing.com/dict/search?q=coke&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)[**on**](http://www.bing.com/dict/search?q=on&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)**Molten Salt Chlorination** [**Process**](http://www.bing.com/dict/search?q=process&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)

MIAO Qing-dong1, LI Kai-hua1, LI Liang1, CHEN Ai-xiang2, CHENG Xiao-zhe1, ZHANG Yao1

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co. Ltd, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2.Pangang Group Titanium Co. Ltd, Panzhihua 617000, Sichuan, China）

**Abstract**：Standard Gibbs free energy *ΔGθ* of sulfur in molten salt chlorination [process](http://www.bing.com/dict/search?q=process&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) was calculated by HSC soft. The effects of sulfur content in [petroleum](http://www.bing.com/dict/search?q=petroleum&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) [coke](http://www.bing.com/dict/search?q=coke&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) on g[rinding](http://www.bing.com/dict/search?q=Grinding&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn), molten salt chlorination [process](http://www.bing.com/dict/search?q=process&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn), [rough](http://www.bing.com/dict/search?q=rough&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) [titanium](http://www.bing.com/dict/search?q=titanium&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) [tetrachloride](http://www.bing.com/dict/search?q=tetrachloride&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) [quality](http://www.bing.com/dict/search?q=quality&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) and [impurity](http://www.bing.com/dict/search?q=impurity&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) removal were investigated. The results show that the main [reaction](http://www.bing.com/dict/search?q=reaction&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) [product](http://www.bing.com/dict/search?q=product&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)s in molten salt chlorination system are SO2, COS, SO2Cl2 and SOCl2, which will not affect the [continuous](http://www.bing.com/dict/search?q=continuous&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) and [stable](http://www.bing.com/dict/search?q=stable&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) [operation](http://www.bing.com/dict/search?q=operation&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) of molten salt chlorination [process](http://www.bing.com/dict/search?q=process&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn), but sulfur content in molten salt, dust slag, tail gas and [rough](http://www.bing.com/dict/search?q=rough&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) [titanium](http://www.bing.com/dict/search?q=titanium&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) [tetrachloride](http://www.bing.com/dict/search?q=tetrachloride&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) rises. It is difficult to remove sulfur during [refining](http://www.bing.com/dict/search?q=impurity&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) process, and the [optimual](http://www.bing.com/dict/search?q=best&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) sulfur [content](http://www.bing.com/dict/search?q=content&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) in [petroleum](http://www.bing.com/dict/search?q=petroleum&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) [coke](http://www.bing.com/dict/search?q=coke&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) is [0.45](http://www.bing.com/dict/search?q=0.45&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)% below.

**Key words**：[petroleum](http://www.bing.com/dict/search?q=petroleum&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) [coke](http://www.bing.com/dict/search?q=coke&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn); S content; molten salt chlorination; [titanium](http://www.bing.com/dict/search?q=titanium&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) [tetrachloride](http://www.bing.com/dict/search?q=tetrachloride&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)

钛是重要的战略金属材料[1-4]。四氯化钛是制备海绵钛和钛白粉等高附加值钛产品的重要中间产品，主要采用富钛料氯化法生产，工业化生产的氯化方法有熔盐氯化和沸腾氯化[5-8]。无论采用哪种氯化方法，氯化过程中必须加入碳质还原剂，否则氯化反应无法进行。常用的碳质还原剂有无烟煤、锻后石油焦和未煅石油焦等。

某海绵钛厂采用熔盐氯化工艺生产四氯化钛，使用锻后石油焦作为碳质还原剂。设计要求煅后石油焦中碳含量大于98.27%，硫含量≤0.45%。参考石油焦质量标准（SH/T0517-1992），不同级别的石油焦中碳含量基本相同，影响其质量和价格的主要是硫含量，硫含量不同，价格差异很大。硫含量≦0.5%的石油焦较之硫含量为1%~3%的价格高500~600元/t。因此，有必要开展石油焦中硫含量（ΣS）对熔盐氯化过程及产品质量影响的研究，以判断通过降低石油焦指标标准降低精四氯化钛成本的可行性。

**1 试验原理及工艺流程**

以富钛料为原料熔盐氯化制备四氯化钛过程，主要是钛、铁、钙、镁等的氧化物与氯气的加碳反应过程。熔盐氯化过程中，在600~1 000 ℃范围内，TiO2、FeO、CaO、MgO和MnO加碳氯化的标准吉布斯自由能*ΔGθ*均为负值[9]，均可自发进行，根据*ΔGθ*的大小可判断各氧化物的加碳氯化反应顺序为：CaO>MnO>FeO>MgO>TiO2。石油焦中硫可能发生的主要反应有：

2S+C=CS2 （1）

S+O2（g）=SO2（g） （2）

S+0.5O2（g）+C=COS（g） （3）

S+O2（g）+Cl2（g）=SO2Cl2（g） （4）

S+0.5O2（g）+Cl2（g）=SOCl2（g）（5）

S+Cl2（g）=SCl2（g） （6）

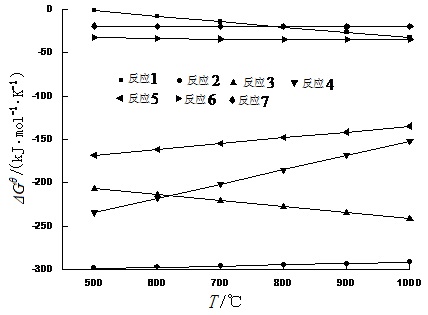
S+0.5Cl2（g）=0.5S2Cl2（g） （7）

**收稿日期**：2015-08-28

**基金项目**：国家重点基础研究发展计划项目（2013CB632606）

**作者简介**：苗庆东（1985-），男，河南商丘人，工程师.

本文计算了500~1 000 ℃时各反应的*ΔGθ*，结果如图1所示。



**图1 各反应的*ΔGθ*-*T*曲线**

**Fig.1 Curves of *ΔGθ*-*T* of various reaction**

如图1所示，在500~1 000 ℃范围内，反应2~5的*ΔGθ*为负值，可自发进行，反应6的*ΔGθ*接近零，自发进行可能性小，反应1和7的*ΔGθ*为正值，反应不能自发进行。800 ℃时，根据*ΔGθ*的大小可判断各反应发生顺序为：反应2>反应3>反应4>反应5。硫在熔盐氯化体系中的发生化学反应的主要产物是SO2、COS、SO2Cl2和SOCl2。SO2和COS常温下为气体[10]，在TiCl4中的溶解度分别为10.5%和9.5%，与TiCl4相对挥发度>>1，易于分离。SO2Cl2、SOCl2和SCl2与TiCl4无限互溶，其沸点均高于SiCl4，分离难度大于SiCl4，且SOCl2和SCl2是显色液体，对精四氯化钛质量影响较大。

**2 试验部分**

**2.1 试验原料**

选用外购钛渣和石油焦，钛渣的化学组成(%)：TiO2 78.70、CaO 1.75、MgO 5.67、SiO2 5.48、Al2O3 2.51、ΣS 0.30。3种石油焦的化学组成如表1所示。

**表1 石油焦的化学组成**

**Table 1 Chemical composition of petroleum coke /%**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 固定炭 | 挥发分 | 灰分 | 水分 | ΣS |
| 设计值 | ≥98.27 | ≤0.72 | ≤0.46 | ≤0.100 | ≤0.45 |
| 0#焦 | 98.88 | 0.43 | 0.44 | 0.041 | 0.43 |
| 1#焦 | 98.76 | 0.65 | 0.38 | 0.038 | 0.91 |
| 2#焦 | 98.79 | 0.68 | 0.36 | 0.039 | 1.34 |

如表1所示，3种石油焦中固定碳、挥发分、灰分和水分含量均可达到设计值，但硫含量差距较大，其中2#石油焦中硫含量是设计值的3倍。

工业用盐采用外购氯化钠（NaCl含量98.6%），堆密度为800~1 100 kg/m3。氯气部分来自液氯库蒸发氯气。

**2.2 检测仪器设备**

主要仪器设备有X Pert Pro X射线衍射仪、ProdigyXP全谱直读等离子体发射光谱仪、MLA650矿物分析仪、Q150R ES真空蒸镀仪、Olmpus BX51岩相偏光显微镜等。

**3 试验结果与讨论**

分别使用上述3种石油焦在某海绵钛厂大型熔盐氯化炉上开展熔盐氯化试验，研究石油焦中的硫含量对石油焦粉磨性质、熔盐氯化过程、粗四氯化钛质量和后续精制系统的影响。

**3.1 硫含量对石油焦粉磨性质的影响**

采用*Φ*1.5 m×5.7 m球磨机处理石油焦，进料速度1.5~2.0 t/h，筒体转速25~30 r/min。粉磨前后，石油焦的粒径分布如表2和表3所示。

**表2 粉磨前粒度分布**

**Table 2** [**Particle size**](http://www.bing.com/dict/search?q=particle%20size&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)[**distribution**](http://www.bing.com/dict/search?q=distribution&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) **before grinding /%**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 粒度/mm | 0# | 1# | 2# |
| ＞5.0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.9~5.0 | 9.5 | 8.9 | 8.0 |
| 0.42~0.9 | 8.3 | 10.2 | 9.6 |
| 0.1~0.42 | 81.7 | 80.1 | 81.5 |
| <0.1 | 0.5 | 0.8 | 0.9 |

**表3 粉磨后粒度分布**

**Table 3** [**Particle size**](http://www.bing.com/dict/search?q=particle%20size&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)[**distribution**](http://www.bing.com/dict/search?q=distribution&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) **after grinding /%**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 粒度/mm | 0# | 1# | 2# |
| ＞0.3 | 15.5 | 38.5 | 50.2 |
| 0.3~0.2 | 27.65 | 22.35 | 21.25 |
| 0.2~0.071 | 36.65 | 25.35 | 19.25 |
| ＜0.071 | 20.2 | 13.8 | 9.3 |

从表2~3可见，粉磨前，3种石油焦的粒度分布基本一致，粉磨后随着石油焦中硫含量增大，粗颗粒比例增大，石油焦耐磨性增强。石油焦中的无机硫与碳结合形成C-S骨架，有机硫则以复杂结构分布在C-S骨架上。随着硫含量增大，C-S骨架结构更完整，石油焦表观耐磨性提高。

**3.2 硫含量对熔盐氯化炉控制的影响**

采用相同物料配比及氯化控制方法研究石油焦中硫对熔盐温度、炉顶压力和熔盐成分的影响，物料配比（t/h）：钛渣2.5、石油焦0.48、氯化钠0.5。试验结果见表4。

**表4 硫含量对熔盐氯化过程的影响**

**Table 4** [**Effect**](http://www.bing.com/dict/search?q=effect&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) **of sulfur** [**on**](http://www.bing.com/dict/search?q=on&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) **molten salt chlorination** [**process**](http://www.bing.com/dict/search?q=process&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 石油焦 | 熔盐温度/℃ | 炉顶压力/kPa | 熔盐中TiO2含量/% | 熔盐中碳含量/% |
| 0#焦 | 760.1 | -0.21 | 3.8 | 4.1 |
| 1#焦 | 762.3 | -0.18 | 3.7 | 3.9 |
| 2#焦 | 759.4 | -0.16 | 4.1 | 4.2 |

表4表明，石油焦中硫含量未对熔盐氯化过程产生不利影响，熔盐氯化过程可实现连续稳定运行。熔盐温度、熔盐成分等主要控制指标未发生明显变化。炉顶压力随石油焦中硫含量增大而增大，主要受石油焦中挥发分的影响。

**3.3 硫含量对氯化系统硫走向的影响**

采用相同氯化工艺参数时，使用不同硫含量石油焦，研究熔盐、收尘渣、尾气和产品中硫的含量，结果如表5所示。

**表5 硫含量对硫走向的影响**

**Table 5** [**Effect**](http://www.bing.com/dict/search?q=effect&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) **of sulfur** [**on**](http://www.bing.com/dict/search?q=on&FORM=BDVSP6&mkt=zh-cn) **trend of sulfur**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 石油焦 | 熔盐/% | 收尘渣/% | 尾气/(mg·L-1) | 产品/% |
| 0# | 0.019 7 | 0.030 3 | 1.25 | 0.003 |
| 1# | 0.021 2 | 0.037 8 | 3.68 | 0.008 |
| 2# | 0.063 6 | 0.046 7 | 4.18 | 0.017 |

从表5可看出，随着硫含量增大，熔盐、收尘渣、产品和尾气中硫含量均大幅增大，其中产品中硫含量增大了4.7倍。进入熔盐中的硫主要是无机硫，进入尾气和产品中的硫主要是有机硫与C、O和Cl等元素生成的低沸点硫化物。

**3.4 硫含量对粗四氯化钛质量的影响**

分析了不同硫含量石油焦时四氯化钛中主要杂质含量情况，结果如表6所示。

**表6 硫含量对TiCl4质量的影响**

**Table 6 Effect of sulfur content on TiCl4 quality**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 石油焦 | AlCl3/% | FeCl3/% | 固含量/(g·L-1) | ΣS/% |
| 0# | 0.009 6 | 0.018 | 4.51 | 0.003 |
| 1# | 0.011 0 | 0.022 | 4.31 | 0.008 |
| 2# | 0.008 3 | 0.015 | 4.75 | 0.017 |

表6表明，随着硫含量增大，粗四氯化钛中硫含量增大，说明石油焦中的硫参与了化学反应，生成的含硫化合物在淋洗和冷凝过程中无法除去。另外产品中FeCl3、AlCl3和固含量未发生明显变化，硫含量增大未影响钛渣中其它杂质加碳氯化过程和氯化率。

**3.5 硫含量对精制过程的影响**

不同硫含量石油焦生产的粗四氯化钛精制过程中物料中的硫含量如表7所示。

**表7 硫含量对精制过程影响**

**Table 7 Effect of sulfur content on refining process /%**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 石油焦 | 粗四氯化钛 | 预蒸馏物料 | 精四氯化钛 |
| 0# | 0.003 | 0.000 1 | 0.000 1 |
| 1# | 0.008 | 0.005 0 | 0.005 6 |
| 2# | 0.017 | 0.012 0 | 0.013 1 |

由表7可知，采用0#石油焦生产的粗四氯化钛精制后预蒸馏物料和精四氯化钛中硫含量较低，仅为0.0001%。1#和2#精四氯化钛中硫含量分别为0.0056%和0.0131%，远高于0#。说明1#和2#粗四氯化钛中硫的存在形态主要为低沸点有机硫化物，其分离难度较大，影响精四氯化钛质量及其后续应用。

**4 结论**

1）高硫石油焦可以应用于熔盐氯化制备四氯化钛过程中，石油焦中硫含量不会影响熔盐氯化过程及其连续稳定运行。

2）随着石油焦中硫含量增大，熔盐、收尘渣、尾气和粗四氯化钛中硫化合物含量均大幅度增大。

3）石油焦中的硫含量对精四氯化钛中硫含量影响较大，硫含量≥0.45%时，精制过程无法除去粗四氯化钛中的硫，因此应综合考虑精四氯化钛质量要求和成本选择合适的石油焦。

**参考文献**

[1] 王震，李坚，华一新，等. 钛的制取工艺及研究进展[J]. 稀有金属，2014，38(5)：915-916.

[2] ELDON R POULSEN，AMES A HALL. Extractive metallurgy of titanium: a review of the state of the art and revolving production techniques[J]. JOM，1983，35(6)：60-61.

[3] 金哲，张万明. 生物医用Ti-6Al-7Nb合金高温变形行为研究[J]. 稀有金属，2012，36(2)：218-219.

[4] 许国栋，王桂生. 钛金属和钛产业的发展[J]. 稀有金属，2009，33(6)：906-907.

[5] 刘立文. 四氯化钛生产工艺探讨[J]. 无机盐工业，2013，45(2)：36-37.

[6] 李志文，姜宝伟，朱卫平，等. 美国沸腾氯化与精制技术的生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分)，2014(1)：33-35.

[7] 胡克俊，姚娟，席歆. 攀枝花钛资源经济价值分析[J]. 世界有色金属，2008(1)：36-42.

[8] 熊堃，文书明，谢美芳. 攀枝花高钛渣的工艺矿物学[J]. 有色金属(冶炼部分)，2011(6)：14-15.

[9] 邓国珠. 钛冶金[M]. 北京：冶金工业出版社，2010：112-113.

[10] 刘长河，李俊强. 熔盐氯化反应机理的研究[J]. 钛工业进展，2011，28(6)：29-30.