锆英砂沸腾氯化法制备四氯化锆工艺

韩　钰　祝袁园　郭在伟（龙蟒佰利联集团股份有限公司，河南　焦作　454002）

摘　要：锆英砂沸腾氯化法是现代工业中制备四氯化锆的最为主要的工艺路线之一，也是未来国内四氯化锆生产工艺最为重要的发展方向，本文对锆英砂沸腾氯化法制备四氯化锆工艺的原理和技术路线进行了综述，并从各工艺参数的影响进行了分析，以期望读者对该工艺能够有初步理解和较为全面的认知。

关键词：锆英砂；氯化法；四氯化锆；沸腾氯化炉

1 简介

随着“绿色低碳发展”的理念逐渐深入人心，“碳达峰”行动方案的逐步落实，发展清洁能源、代替煤炭、石油等传统能源已是势在必行。由于核电具有安全清洁、技术成熟、运行稳定、能量转化效率高等特点，成为了最受青睐的清洁能源之一。而核级锆作为核电站建设、运行过程中必不可少的原材料，以及核动力航空母舰、核潜艇等军工反应堆的主要结构材料之一，其市场需求也必然会随着国内核电能源行业和军工行业的发展而增大。金属热还原法生产核级锆的主要原料四氯化锆主要可通过碱熔法或直接氯化法来制备。

碱熔法是目前工业中最常见的一种制备氯氧化锆的方法。在高温下，锆英砂与烧碱通过烧结反应，使锆砂中的 ZrO_2 和 SiO_2 分别与 Na^+ 结合生成易于后处理的 Na_2ZrO_3 和 Na_2SiO_3 烧结料，且此反应具有极高的生成率。随后，由于烧结料中的 Na_2SiO_3 可溶于水，Na_2ZrO_3 会水解成不溶于水的锆酰 $ZrO(OH)_2$，通过水洗的方法，可将 Na_2SiO_3 和 $ZrO(OH)_2$ 进行分离。得到的 $ZrO(OH)_2$ 通过溶剂萃取法去除其中的 Hf，最后通过对 ZrO_2 进行氯化，可获得纯 $ZrCl_4$。从碱熔法的工艺流程中我们可以看到，此生产工艺存在着流程工序较长；需要反复加热冷却，造成的能耗较高；消耗大量烧碱，造成大量污染等问题。在国内越来越严格的环保管控和资源节约利用的要求下，此种工艺将会逐步淘汰。

在氯化法制备四氯化锆工艺中，锆英砂作为原料，石油焦作为还原剂，两者按一定比例磨细混匀后，直接投入沸腾氯化炉，在高温下与氯气进行氯化反应，产生的氯化物以气体形式从氯化炉上部离开[1]。此反应过程中，锆英砂被氯化生成 $ZrCl_4$ 和 $SiCl_4$。$ZrCl_4$ 经过进一步的分馏去除其中的 $HfCl_4$ 后，即可得到纯 $ZrCl_4$。而产生 $SiCl_4$ 和其他氯化副产物可经过进一步回收利用，可以得到各种硅产品和其他有价金属。由于氯化法生产四氯化锆工艺具有流程短、产生“三废”污染少、对原料适应性强、易于提纯分离等诸多优点，因此已成为现今四氯化锆工业生产的主要发展方向。

目前，主流的氯化工艺是沸腾氯化法，即利用沸腾流化床进行氯化，该方法的主要优势在于，原料颗粒与流化氯气的界面发生的气固反应可以显著增加反应的接触面积，提高传质和传热效率，实现连续可控的规模化操作[2]。同时，相较于碱熔法制备四氯化锆工艺，其副产物 $SiCl_4$ 的回收利用难度较小。另外，其在环保方面的优势明显大于传统的生产工艺技术，可减少废气污染物排放达到 70% 以上水平，改善环境、节能减排的效果十分突出，而且可以消耗目前国内氯碱行业过剩的氯气，拉动氯碱行业发展，有利于调整改善产业结构，盘活闲置资产，提高就业水平。沸腾氯化工艺在国外已广泛地用于锆金属和锆化合物的生产，国内由于受限于西方的技术封锁和落后的装备制造技术，目前还基本处于研发和试生产阶段。本文将从锆英砂沸腾氯化法制备四氯化锆工艺的原理和工艺参数等方面对其进行分析和综述。

2 氯化法原理

氯化法生产 $ZrCl_4$ 的原料主要为锆英砂、ZrC 或 ZrO_2，使用氯气作为氯化剂，还原剂为碳[3]。以锆英砂为原料的主要反应机理如下：

$$\frac{1}{4}\ ZrSiO_4+Cl_2+C=\frac{1}{4}\ ZrCl_4+\frac{1}{4}\ SiCl_4+CO$$

$$\frac{1}{4}\ ZrSiO_4+Cl_2+\frac{1}{2}\ C=\frac{1}{4}\ ZrCl_4+\frac{1}{4}\ SiCl_4+\frac{1}{2}\ CO_2$$

在温度处于 600~1200K 区间范围内，上述反应在热力学上可以进行。由于两个反应的比例受到反应温度的影响，以及布多尔反应条件的制约，共同决定了气相中 CO_2 和 CO 的比例关系。

氯化过程的动力学影响因素主要为氯化的温度、碳含量、氯气流速、矿石粒度等，这些因素决定了氯化效率，通过找到这些限制因素的最佳条件，可以提高氯化速率，强化氯化过程，提高生产率，对工业生产具有重要意义。

3 各工艺参数的影响

沸腾氯化法生产四氯化锆主要由沸腾氯化炉来实现，其结构由炉顶、炉身和炉底三部分组成，其外层结构一般为钢壳，内衬由耐火材料砌成[4]。炉体要求耐高温、耐腐蚀、密封性好，同时配备氮气保护，水冷或风冷夹套。

炉内床层由锆英砂和石油焦的颗粒物构成。流化床内沸腾状态的形成与稳定与氯化炉本身的参数和效率、固体颗粒的性质、流体的性质及物料粒度与形状等条件有关，需要保持流态化速度介于临界流态化速度和最大流态化速度之间，因此需要对实际设备试验总结的数据

与化学理论计算进行结合，从而确定最佳反应条件。

3.1 温度的影响

四氯化锆的转化率随着氯化温度的提高而提高。这是由于锆英砂的氯化反应是一个吸热反应，升高温度有利于化学平衡向正向移动。同时，更高温度可以帮助生成的氯化物以气体形式更快地离开氯化炉，进一步提高氯化效率。但是，更高的温度也会导致更多的$SiCl_4$形成，当$SiCl_4$过多时，会导致炉体过快的损坏。

3.2 原料粒度的影响

物料粒度越小反应越充分，但过小的粒度会导致沸腾层难以控制，固体物料和气体氯化物之间的分离较为困难。同时，原料物料的粒度分布范围越小越好，如果微粒组分比例偏差过大会导致氯化不均匀，需要的炉体扩大段的高度更高，产生的夹带较多，浪费物料，而且影响产品质量。

3.3 碳含量的影响

已有的研究发现，在一定的碳含量变化范围内，锆的氯化率会随着碳含量的增加而增加，但是超过这个范围，锆的氯化率反而会下降。这是由于碳的过量会降低扩散速率，从而使氯化率下降。含碳量的理想值应为105~110%之间。

3.4 氯气流速的影响

当氯气总量一定时，氯气流速越高，氯化率越低。然而，要形成稳定的沸腾流化床，氯气的流速不能过低。因此氯气的流速需要充分考虑流化床的形成条件和氯化率，同时也要最大限度的使氯气反应完全，以减少尾气端对氯气的回收压力。

3.5 氯化炉型的确定

氯化炉的参数需要参考实际产能的需求来确定，且其高度、直径、氯气流速等参数会直接影响到沸腾层的形成和稳定。对于月产200t的$ZrCl_4$沸腾氯化炉，张玉驰等认为，氯气流速应设为0.83~1.11m/s，流化段直径和高度应分别为538mm和1800mm；扩大段直径和高度应分别为2000mm和2000~3000mm[5]。

3.6 热量的补充

由于锆英砂氯化反应为吸热反应，在1100℃反应条件下需要补热50%左右。国内普遍采用工频或中频感应加热方式进行补热，即在氯化炉外层装有感应线圈，内衬采用石墨筒，通过磁感应加热方法为反应炉内补充足够的热量。近年来，由于国内对氯化反应研究的深入，取得了许多技术进步，通过对加热系统进行重新设计，实现了氯化反应热量自持，无需外加热量。王卓等采用硅粉、碳化硅等新型促进剂来提供反应所需要的热量[6]。氯化炉反应开始时，利用感应加热的方式提供热量，当炉温上升到氯化反应所需的温度后，开始降低感应加热线圈的功率，与此同时，沸腾氯化炉的进料系统会通过自控装置将促进剂添加到沸腾氯化炉内，以补足氯化反应所需的热量[3]。继续控制沸腾氯化炉内温度稳定为1100℃，并持续降低感应加热线圈功率，直至完全由促进剂补热提供全部反应所需的热量。相对感应加热电炉而言，采用促进剂补热具有产品成本低、可以副产$SiCl_4$、能量消耗低、废弃物少等优势，更为重要的是，可以突破国内沸腾氯化炉尺寸小和单位产能低的瓶颈。

3.7 气相法白炭黑的生产

沸腾氯化法生产四氯化锆的过程中，会带有大量四氯化硅副产物，如何利用四氯化硅也是沸腾氯化法生产四氯化锆的重要课题之一。气相法白炭黑的主要原料之一就是四氯化硅，因此利用沸腾氯化法生产四氯化锆的副产物四氯化硅联产气相法白炭黑不仅可以解决副产物问题，而且可以以低成本原料创造较高的利润。

白炭黑是微细粉末状或超细粒子状无水及含水二氧化硅或硅酸盐类化学物质的统称，具有多孔性、不溶于水和酸、高分散性、化学稳定性好、耐高温、无毒无味及电绝缘性好等优异特性，目前已被广泛地应用于橡胶、轮胎、制鞋、饲料、塑料、造纸、化妆品、牙膏及油墨等领域。

四氯化硅生产白炭黑的主要过程可以简要叙述如下：四氯化硅气体、氢气、氧气经过提纯、干燥、加压后通入高温水解反应器，在1800℃条件下，四氯化硅气体进行气相水解，生成粒径极小的二氧化硅颗粒，当二氧化硅颗粒在聚集器中聚集成较大的颗粒后，在旋风分离器中进行气固分离，得到气相白炭黑，最后经过空气吹洗并将pH值调节至3.6以上，即为最终成品。

4 总结

相对于传统的碱熔法制备四氯化锆工艺，锆英砂沸腾氯化法制备四氯化锆工艺具有工艺流程短，单位时间内产量大，能源消耗低，“三废”污染排放少等优点，但由于需要较高的技术含量，对装备性能要求高，原料粒度等指标需求高等限制条件，目前在国内还不能广泛应用，因此需要对锆英砂沸腾氯化法制备四氯化锆工艺进行更多的研究和实践，以促进锆行业快速发展与转型升级，向更高技术领域迈进。

参考文献：

[1] 熊炳昆等 . 锆铪冶金 [M]. 北京 : 冶金工业出版社 .2010.
[2] 蒋东民等 . 我国锆化合物产品制备技术进步及未来发展 [J]. 钛工业进展 .2016(33).
[3] 白鸿等 . 锆英砂直接氯化工艺 [J]. 沈阳化工 .2000(29).
[4] 李学斌 . 沸腾氯化法制备氯氧化锆工艺 [J]. 中国氯碱 ,2015(8).
[5] 张玉驰等 . 用锆英石生产 $ZrCl_4$ 沸腾氯化工艺探讨 [J]. 稀有金属快报 .2004,23(5).
[6] 王卓等 . 一种沸腾氯化法生产四氯化锆的冷却方法 : 中国 ,CN201510522293.4[P].2015.