

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510003081.1

[51] Int. Cl.

B01D 3/14 (2006.01)

C01B 33/08 (2006.01)

C01B 9/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100425313C

[22] 申请日 2005. 5. 26

[21] 申请号 200510003081. 1

[73] 专利权人 贵州省材料技术创新基地

地址 550002 贵州省贵阳市南明区宝山南路 99 号(贵州省理化测试分析研究中心大院)

共同专利权人 中国科学院地球化学研究所
遵义钛业股份有限公司
贵州大学

[72] 发明人 田元江 余家华 陈天祥 王 宁
章 平 谭 红 刘洪贵 程代松
袁继维 李惠文 何锦林 张文忠
龚仕成 覃 岗 王大霞

[56] 参考文献

US5242549A 1993. 9. 7

CN1232043A 1999. 10. 20

US4385964A 1983. 5. 31

浮阀塔精制四氯化钛工艺参数的选择. 张常武等. 钛工业进展, 第 6 期. 1997

审查员 尹 力

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

一种分离和富集回收四氯化硅的工艺技术

[57] 摘要

本发明是一种从精制四氯化钛产生的含四氯化钛、四氯化硅及碳、硫的氯化物等众多杂质的低沸点粗四氯化钛混合物中分离和富集回收四氯化硅的工艺技术。采用四氯化钛/四氯化硅为关键组分系的不对称分馏和中间关键组分切割分馏工艺, 控制塔身和塔顶温度, 可将四氯化硅含量为 0.3 ~ 20% 的低沸点混合物分离和富集回收, 得到含量为 90% 以上的四氯化硅, 并同时解决了精制四氯化钛生产中四氯化硅的排防污染问题。

1、一种分离和富集回收四氯化硅的工艺，其特征在于所用原料为精制四氯化钛产生的含四氯化硅、四氯化碳、二硫化碳和二氯化硫众多杂质的低沸点混合物，采用四氯化钛/四氯化硅为关键组分系的不对称分馏和中间关键组分切割分馏工艺，工艺参数控制为：回流比为 3~25: 1；蒸馏釜内温度为 110~136℃，分馏塔控制温度为 32~56℃，冷凝器冷凝水温度低于 15℃，尾凝器的冷却水温度低于 5℃。

2、根据权利要求 1 所述的一种分离和富集回收四氯化硅的工艺，其特征在于所用的精制四氯化钛产生的含四氯化硅、四氯化碳、二硫化碳和二氯化硫众多杂质的低沸点混合物中四氯化硅含量为 0.3~20%，富集回收的四氯化硅含量为 90%以上。

一种分离和富集回收四氯化硅的工艺技术

技术领域

本发明属于分馏技术领域，具体涉及一种从精制四氯化钛产生的含四氯化钛、四氯化硅及碳、硫的氯化物等众多杂质的低沸点粗四氯化钛混合物中分离和富集回收四氯化硅的工艺技术。

技术背景

在海绵钛生产中，一种工艺路线是利用富钛料，例如钛铁矿冶炼中高钛渣，用氯气经高温氯化制成粗四氯化钛，粗四氯化钛精馏提纯后，用镁还原真空蒸馏获得海绵钛产品。在富钛料氯化过程中，还原剂石油焦等原料中含有的硅、硫等杂质成分进行副反应，产生四氯化硅、四氯化碳、二硫化碳、二氯化硫、一氯化硫、二氯硫碳、四氯氧二硫等众多杂质化合物。除少部份四氯化硅随不凝尾气排放外，其余四氯化硅进入粗四氯化钛中。根据海绵钛生产的质量要求，进入还原蒸馏工艺的四氯化钛的四氯化硅杂质含量需控制在 $\leq 0.01\%$ 水平，四氯化钛纯度需达到99.9%以上，因此粗四氯化钛必须进行精馏脱硅处理。在四氯化钛精制生产过程中，产生四氯化钛精液和由四氯化钛、四氯化硅、四氯化碳、二硫化碳、二氯化硫、一氯化硫、二氯硫碳、四氯氧二硫等众多杂质的低沸点混合物。现行工艺中，为了回收四氯化钛，将低沸点混合物返回精制系统，在回收四氯化钛的同时，四氯化硅等低沸点氯化物杂质在精制生产系统中多次循环后排入大气中，这种多次循环影响了浮阀塔的操作控制和精制效率。四氯化硅是有害物质，排入大气中会转化为纳米级二氧化硅气溶胶和高腐蚀性的氯化氢气体，既污染了环境，又造成资源的浪费。

在氯化法生产钛白工艺中，粗四氯化钛中也同样富含四氯化钛、四氯化硅、

四氯化碳和一氯化硫等成分的低沸点混合物。在四氯化钛水解生成二氧化钛时，未除去的四氯化硅生成二氧化硅杂质进入产品中，既影响钛白粉的质量，又浪费了四氯化硅资源。

发明内容

本发明提供一种从精制四氯化钛产生的低沸点混合物中分离和富集回收四氯化硅的工艺技术。

本发明所用原料为精制四氯化钛产生的含四氯化硅、四氯化碳、二硫化碳、二氯化硫等众多杂质的低沸点混合物，低沸点混合物中四氯化硅含量为 0.3~20%，采用以四氯化钛/四氯化硅为关键组分系的不对称分馏和中间关键组分切割工艺分馏技术。由于四氯化钛的沸点为 136.4℃、四氯化硅的沸点为 56.8℃，不对称分馏过程中工艺参数控制为：回流比为 3~25:1；蒸馏釜内温度为 110~136℃，分馏塔控制温度为 32~56℃，冷凝器冷凝水温度低于 15℃，尾凝器的冷却水温度低于 5℃。经分馏分别在冷凝器中得到四氯化硅液体和在蒸馏釜中得到四氯化钛液体。回收富集的四氯化硅含量为 90%以上。

采用本发明的工艺技术，能将从精制四氯化钛产生的低沸点混合物中的低含量四氯化硅富集为高含量粗四氯化硅产品。本工艺技术同时也富集了低沸点混合液中的四氯化钛，提高了资源的利用率和四氯化钛的精制效率，降低了生产成本，消除了原精制四氯化钛时四氯化硅向大气排放造成的环境污染。

具体实施方式

下面结合实施例进一步说明本发明。

实施例 1，用浮阀塔间歇分馏四氯化硅含量为 15%的低沸点混合物，蒸馏釜采用 $\Phi 1200 \times 1500\text{mm}$ 的浮阀塔蒸馏釜，分馏塔采用 $\Phi 270 \times 8910\text{mm}$ 的浮阀塔，冷凝器采用 25m^2 的冷凝器。蒸馏釜的温度控制在 $110^\circ\text{C} \sim 132^\circ\text{C}$ ，浮阀塔的塔顶

温度为 35℃~56℃, 冷凝器的冷凝水温度为 8~12℃, 尾凝器的冷凝水温度-2~2℃, 回流比为 3~16:1。回收的四氯化硅含量为 90%。

实施例 2, 用浮阀塔间歇分馏四氯化硅含量为 0.5%的低沸点混合物, 设备及流程与实施例一相同, 浮阀塔的塔顶温度为 32℃~56℃, 冷凝器的冷凝水温度为 6~10℃, 尾凝器的冷凝水温度-4~0℃, 回流比为 15~25:1。蒸馏釜的温度控制在 134℃~136℃。回收的四氯化硅富集液含量为 91%。

实施例 3, 用浮阀塔连续分馏四氯化硅含量为 15%的低沸点混合物, 设备及流程与实施例一相同, 浮阀塔的塔顶温度为 32℃~56℃, 冷凝器的冷凝水温度为 12~15℃, 尾凝器的冷凝水温度 2~5℃, 回流比为 15~20:1。蒸馏釜的温度控制在 130℃~136℃。回收的四氯化硅富集液含量为 93%。