

钛、锆、镍湿法冶金技术

■ 齐涛 编著



科学出版社

钛、锆、镍湿法冶金技术

齐 涛 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书属于钛、锆、镍提取冶金领域的专著。全书分为三篇,第一篇钛冶金,第二篇锆冶金,第三篇镍冶金。内容涉及钛、锆、镍的性质和用途,国内外资源状况,钛、锆、镍提取冶金的发展概况等。本书的特点是,对本研究团队近年来在相关领域的最新研究进展与成果——钛、锆、镍的湿法冶金清洁生产新技术进行了较系统的总结与介绍,主要包括二氧化钛的碱熔盐生产新方法及技术示范情况,从锆英砂制备氧氯化锆的碱-酸联合新工艺,红土镍矿的碱-酸联合冶金新方法及技术示范情况,分别涉及有关新方法的实验室研发工作、相关的应用基础及机理研究以及有关新技术的应用与示范工程进展情况等。

本书可作为从事钛、锆、镍冶金科研、设计、生产的科技人员以及大专院校相关专业师生教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

钛、锆、镍湿法冶金技术/齐涛编著. —北京:科学出版社,2016.3

ISBN 978-7-03-047541-1

I. ①钛… II. ①齐… III. ①钛-有色金属冶金-湿法冶金 ②锆-有色金属冶金-湿法冶金 ③镍-有色金属冶金-湿法冶金 IV. ①TF823 ②TF841.4 ③TF815

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 044387 号

责任编辑:牛宇锋 罗 娟 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏志印刷有限公司 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销

*

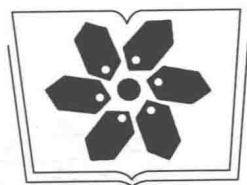
2016年3月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016年3月第一次印刷 印张:17 1/4

字数:333 000

定价:108.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



中国科学院科学出版基金资助出版

前 言

中国是有色金属生产大国和消费大国,十种常用有色金属的产量连续多年位居世界前列。然而,随着我国经济的持续发展,对有色金属的需求不断增长,而有色金属资源的紧缺、生产工艺落后和环境污染等问题日渐凸显,因此,针对我国有色金属资源的特点开发新的清洁生产方法,以实现有色金属资源的高效综合利用,是当前我国有色金属工业面临的重要任务。湿法冶金是重要的有色金属矿产资源提取冶金方法之一。随着矿产资源贫化以及节能减排和环保等方面的迫切需求,湿法冶金技术在国内外均得到了快速发展和广泛应用。钛渣、锆英砂、红土镍矿作为典型的重要有色金属资源,其传统冶炼方法多为高能耗、高污染生产工艺。鉴于此,近年来作者研究团队围绕上述有色金属资源分别开展了钛、锆、镍的湿法冶金清洁生产新技术的开发研究,取得了一些新的进展。

本书属于钛、锆、镍提取冶金领域的专著。全书分为三篇,第一篇钛冶金,第二篇锆冶金,第三篇镍冶金,内容涉及钛、锆、镍的性质和用途,国内外资源状况,钛、锆、镍提取冶金的发展概况等。本书的特点是,对作者研究团队近年来在相关领域的最新研究进展与成果——钛、锆、镍的湿法冶金清洁生产新技术进行了较系统的总结与介绍,主要包括二氧化钛的碱熔盐生产新方法及技术示范情况,从锆英砂制备氧氯化锆的碱-酸联合新工艺,红土镍矿的碱-酸联合冶金新方法及技术示范情况,分别涉及有关新方法的实验室研发工作、相关的应用基础及机理研究以及有关新技术的应用与示范工程进展情况等。本书由齐涛担任主编,第一篇由王丽娜、薛天艳、李洁、王伟菁、刘亚辉、陈德胜执笔;第二篇由曲景奎、宋静执笔;第三篇由郭强、魏广叶执笔。本书是作者研究团队长期积累的集体研究成果,包括一批博士研究生和硕士研究生以及博士后的辛勤工作。

作者研究团队在长期承担的 863 计划、973 计划、国家科技支撑计划、国家自然科学基金以及企业合作等项目中获得经费资助,特表感谢。同时,本书引用了国内外与钛、锆、镍冶金提取技术有关的著作及文献资料,在此向被引用著作及文献资料的作者一并致以衷心的感谢。

本书得以出版,要感谢中国科学院及过程工程研究所各级领导和老师的支持,特别感谢张懿院士、邱定蕃院士、张国成院士、柯家骏研究员等给予的技术指导。同时,本书在撰写过程中得到了韩冰冰、吕彩霞、赵宏欣等同事和科学出版社的大

力协助,一并表示衷心的感谢。

本书可供从事钛、锆、镍冶金科研、设计、生产的科技人员以及大专院校相关专业师生教学参考。书中疏漏和不足之处,敬请行业同仁和广大读者批评指正。读者如能从本书有所获益,将是最大的欣慰。

齐 涛

2015年8月31日

目 录

前言

第一篇 钛 冶 金

第 1 章 钛的性质及用途	3
1.1 钛的物理性质	3
1.2 钛的化学性质	4
1.3 钛的用途	4
1.3.1 军工	5
1.3.2 航空和航天	5
1.3.3 海洋工程	5
1.3.4 化工和石化	5
1.3.5 汽车	5
1.3.6 医疗	6
1.3.7 体育和日用品	6
1.3.8 建筑	6
1.3.9 钢铁工业	6
1.3.10 特种功能材料	6
第 2 章 钛资源概况	7
2.1 世界钛资源储量及其分布	7
2.1.1 澳大利亚	8
2.1.2 加拿大	8
2.1.3 南非	8
2.1.4 美国	8
2.1.5 俄罗斯及前独联体其他国家	8
2.1.6 其他国家	9
2.2 中国钛资源现状	9
2.2.1 钛铁矿岩矿	9
2.2.2 钛铁矿砂矿	10
2.2.3 原生金红石矿	10
2.2.4 金红石砂矿	11

第 3 章 TiO₂ 的传统生产方法	12
3.1 硫酸法	12
3.2 氯化法	14
3.3 盐酸法	15
第 4 章 碱熔盐生产二氧化钛新方法	17
4.1 引言	17
4.2 碱熔盐法特点与优势	18
4.3 原则流程	18
4.4 碱熔盐反应体系热力学	19
4.4.1 酸溶性钛渣的表征与分析	20
4.4.2 碱熔盐分解钛渣的热力学分析	20
4.5 碱熔盐分解过程宏观动力学	34
4.5.1 研究方法及模型	34
4.5.2 未反应核收缩模型	35
4.5.3 高钛渣在 NaOH 熔盐体系中的分解动力学	39
4.5.4 酸溶渣在 NaOH 熔盐体系中的分解动力学	41
4.5.5 酸溶渣在 NaOH-KOH 混合熔盐体系中的分解动力学	44
4.5.6 50 渣在 NaOH 熔盐体系中的分解动力学	46
4.6 工艺过程	49
4.6.1 碱熔盐分解过程	49
4.6.2 多级洗涤过程	54
4.6.3 低温酸解过程	56
4.6.4 钛液水解过程	61
4.6.5 偏钛酸洗涤	68
4.6.6 偏钛酸盐处理	69
4.6.7 偏钛酸煅烧	72
4.7 钛产物转化机理	74
4.7.1 钛酸钠的结构及形成机理	75
4.7.2 钛液的水解机理	83
4.7.3 离子掺杂对于 TiO ₂ 晶型转化的作用机理	86
4.7.4 二氧化钛表面包覆的理论研究	88
第 5 章 新技术应用与示范工程	91
5.1 熔盐反应工序	92
5.1.1 熔盐反应工序运行情况简介	92
5.1.2 熔盐反应工艺核心技术	92

5.1.3 现场运行数据	93
5.2 离子交换、洗涤工序	95
5.2.1 离子交换、洗涤工序运行情况简介	95
5.2.2 离子交换、洗涤工艺关键技术	95
5.2.3 现场运行数据	95
5.3 钛液制备、精制及水解工序	96
5.3.1 工序运行情况简介	96
5.3.2 钛液制备、精制及水解工艺关键技术	96
5.4 偏钛酸洗涤、盐处理、煅烧工序	97
5.4.1 运行情况简介	97
5.4.2 偏钛酸洗涤、盐处理、煅烧工艺关键技术	98
5.5 碱介质循环工序	98
第6章 小结	99
参考文献	100

第二篇 锆 冶 金

第7章 锆的性质及用途	105
7.1 锆的物理性质	105
7.2 锆的核性质	106
7.3 锆的化学性质	107
7.4 锆化学制品及其应用	108
第8章 锆矿类型和资源	110
8.1 锆英石的特性	110
8.2 锆英石的主要矿物及化学组成	111
8.3 世界及中国的锆资源分布和储量	112
8.4 锆英砂的分类规范	113
第9章 氧氯化锆的传统生产方法	114
9.1 氧氯化锆的性质及应用领域	114
9.2 氧氯化锆的传统制备工艺	115
9.2.1 氢氧化钠/碳酸钠烧结分解锆英砂制备氧氯化锆	115
9.2.2 碳酸钙、氧化钙或氢氧化钙高温分解锆英砂制备氧氯化锆	117
9.2.3 氯化水解法制取氧氯化锆	118
9.3 国内氧氯化锆生产企业及面临的挑战	119
第10章 氧氯化锆的清洁生产新工艺	121
10.1 氧氯化锆的清洁生产新工艺简介	121

10.2	氢氧化钠碱熔分解锆英砂新工艺研究	122
10.2.1	氢氧化钠分解锆英砂基本原理	122
10.2.2	影响锆英砂碱熔分解过程的因素	126
10.2.3	反应过程中硅锆酸钠的生成过程	129
10.2.4	氢氧化钠分解锆英砂新工艺	131
10.3	水洗工艺研究	132
10.3.1	水洗过程主要参数对脱硅脱钠的影响	132
10.3.2	逆流水洗对脱硅脱钠的影响	135
10.3.3	水洗过程硅/锆形态及其分离规律	136
10.4	转型新工艺研究	140
10.4.1	转型过程主要参数对脱钠的影响	141
10.4.2	转型过程硅/锆形态及其分离规律	143
10.5	酸解工艺优化及硅胶聚合过程讨论	149
10.5.1	酸解条件的优化	149
10.5.2	硅酸聚合过程讨论	151
10.6	絮凝工艺及硅胶聚合过程讨论	153
10.6.1	絮凝工艺影响因素	153
10.6.2	絮凝过程硅酸聚合过程讨论	155
10.7	新技术的工程应用	157
10.7.1	氧氯化锆产品指标	158
10.7.2	连续碱熔工艺的中试验证	159
10.7.3	转型工艺的应用	159
10.7.4	酸解-絮凝工艺的应用	160
10.7.5	新工艺产品与传统工艺对比	160
第 11 章 小结		162
参考文献		163

第三篇 镍 冶 金

第 12 章 镍的性质及用途	169
12.1 镍的物理性质	169
12.2 镍的化学性质	169
12.3 镍的化合物	169
12.3.1 镍的氧化物	169
12.3.2 镍的硫化物	170
12.3.3 镍的砷化物	170

12.4 用途	170
第13章 镍矿类型和资源	171
13.1 镍矿类型	171
13.2 镍矿资源	172
13.2.1 世界镍资源	172
13.2.2 国内镍资源	174
第14章 镍的传统生产方法	176
14.1 镍的火法冶金	176
14.1.1 硫化镍矿的火法冶金	176
14.1.2 氧化镍矿的火法冶金	177
14.2 镍的湿法冶金	178
14.2.1 硫化镍矿的湿法冶金	178
14.2.2 氧化镍矿的湿法冶金	180
第15章 镍的碱-酸联合冶金新方法	186
15.1 引言	186
15.1.1 碱-酸双循环工艺的技术路线	186
15.1.2 碱-酸双循环工艺过程及创新点	187
15.2 碱熔活化处理红土镍矿的基础研究	188
15.2.1 碱熔活化处理褐铁型红土镍矿的热力学研究	188
15.2.2 碱熔活化处理褐铁型红土镍矿提取铬、铝的动力学研究	207
15.2.3 碱熔活化处理褐铁型红土镍矿机理分析	213
15.3 红土镍矿碱熔活化提取铬、铝工艺	221
15.3.1 碱熔反应	221
15.3.2 浸出反应	224
15.3.3 铝的碳化分离	228
15.3.4 铬的液相还原	236
15.4 碱浸渣酸浸提取镍、钴	239
15.4.1 酸浸反应	240
15.4.2 镍、钴分离	243
第16章 新技术应用与示范工程	247
16.1 碱熔焙烧万吨中试线的工艺流程设计	248
16.1.1 工艺流程	248
16.1.2 主体设备的参数计算	248
16.1.3 物料及能量消耗估算	252
16.2 万吨级示范工程碱熔焙烧试验研究	254

16.2.1 试验条件	254
16.2.2 试验方法	256
16.2.3 试验结果与讨论	258
16.3 万吨级示范工程的意义	260
第 17 章 小结	261
参考文献	262

第一篇 钛 冶 金

第 1 章 钛的性质及用途

钛元素发现于 18 世纪末,是 1791 年英国牧师格雷戈尔(Gregor R W)在 Menaccan 教区黑磁铁矿中发现的一种新的金属元素。1795 年德国化学家克拉普鲁斯(Klaproth M H)在研究金红石时也发现了该元素,并以希腊神 Titan 命名。1910 年美国科学家亨特(Hunter M A)首次用钠还原 $TiCl_4$ 制取了可锻性的金属钛,这就是所谓的“亨特法”,即钠还原法。该方法目前暂被淘汰,但它开创了人类开发利用金属钛的先河。1940 年卢森堡科学家克劳尔(Kroll W J)用镁还原 $TiCl_4$ 制取了金属钛。1948 年美国利用该方法开始了海绵钛的工业生产。克劳尔法的发明及其产业化是钛发展史上一个重要的里程碑。鉴于镁还原法比钠还原法优点多,克劳尔法逐渐发展成为现代生产海绵钛唯一的工业生产方法。

1.1 钛的物理性质

纯净的钛是银白色金属,具有银灰色光泽。钛属于难熔金属,原子序数为 22,相对原子质量为 47.90,位于元素周期表 IVB 族。

钛的密度为 $4.51g/cm^3$,只相当于钢的 57%,属轻金属。钛有两种同素异形态,低温($<882.5^\circ C$)稳定态为 α 型,密排六方晶系;高温稳定态为 β 型,体心立方晶系。 α -Ti 转化为 β -Ti 的温度为 $882.5^\circ C$,体积增加 5.5%。钛的熔点为 $(1668\pm 4)^\circ C$,熔点时液钛的表面张力为 $1.588N/m$, $1730^\circ C$ 时液钛的动力黏度为 $8.9\times 10^{-5}m^2/s$ 。钛的沸点为 $(3260\pm 20)^\circ C$,汽化潜热为 $428.5\sim 470.3kJ/mol$ 。钛的熔点较高,导电性差,热导率和线膨胀系数均较低,钛的热导率只有铁的 1/4、铜的 1/7。钛无磁性,在很强的磁场下也不会磁化。当温度低于 0.49K 时,钛呈现超导电性,经合金化后,超导温度可提高到 $9\sim 10K$,它对于由杂质或冷加工所引入的晶格内应变是极其敏感的,属于“硬超导体”。

钛具有可塑性,高纯钛的延伸率可达 50%~60%,断面收缩率可达 70%~80%,但强度低,不宜用作结构材料。钛中杂质的存在,对其力学性能影响极大,特别是间隙杂质(氧、氮、碳)可大大提高钛的强度,显著降低其塑性。钛作为结构材料所具有的良好力学性能,就是通过严格控制其中的杂质含量和添加合金元素而达到的。

1.2 钛的化学性质^[1]

钛的外围电子排布为 $3d^2 4s^2$ ，位于第四周期ⅣB族，原子半径 144.8pm，第一电离能 662kJ/mol，电负性 1.5，主要氧化数+2、+3、+4。

在较高温度下，钛可与许多元素和化合物发生反应。各种元素按其于钛发生的不同反应可分为四类(图 1.1)。

第一类，卤素和氧族元素与钛生成共价键和离子键化合物。

第二类，过渡元素、氢、铍、硼族、碳族和氮族元素与钛生成金属间化合物和有限固溶体。

第三类，锆、钪、钒族、钨族元素与钛生成无限固溶体。

第四类，惰性气体、碱金属、碱土金属、稀土元素(除钆外)、镧、铈等不与钛发生反应或基本上不发生反应。

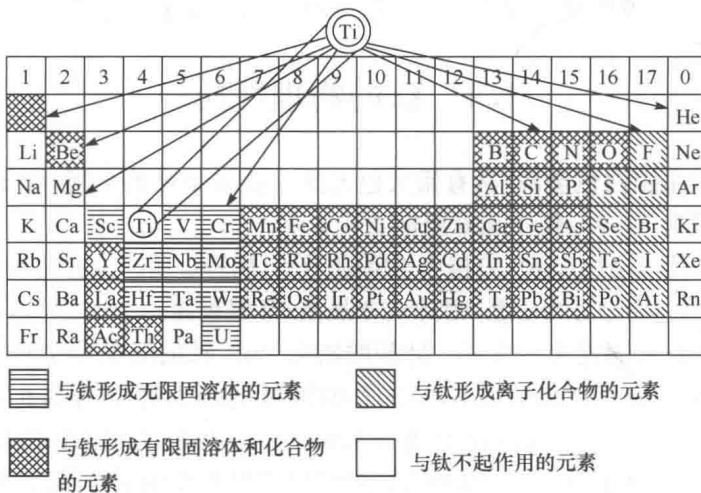


图 1.1 钛可与很多元素反应或形成固溶体

1.3 钛的用途^[1,2]

钛的冶炼和加工是一个技术含量较高的工艺过程，目前世界上只有美国、俄罗斯、日本和中国具有冶炼—加工—应用—科研这一完整的钛工业体系。钛具有优良的性能，是制造飞机、火箭、导弹、宇宙飞行器、核潜艇、舰艇等的优异材料，被称为“太空金属”和“海洋金属”。同时，钛具有优异的耐腐蚀性能，在化工、轻工、电力、冶金、汽车、建筑等行业中有着极其广泛的应用。

1.3.1 军工

钛在军事工业方面有着十分广阔的用途。核动力潜艇、水翼艇、迫击炮身管、反坦克导弹、导弹发射器、坦克防护板、防弹背心等大量用钛。据资料介绍,一艘台风级核潜艇,用钛量高达9000t。由此可见,军工对钛材的需求量巨大。

1.3.2 航空和航天

钛的比强度是目前使用材料中最高的,是不锈钢的3倍,是铝合金的1.3倍。钛合金使用温度可达600℃,钛铝金属间化合物使用温度可达980℃,可满足先进发动机对材料的要求。钛广泛用于航空工业,民用飞机用钛量约占构架重量的20%~25%;此外,战略火箭发动机、宇宙飞船、人造卫星等也大量用钛。

1.3.3 海洋工程

在海水中,钛具有其他金属材料无法比拟的耐腐蚀性能,特别是耐受海水的高速冲刷腐蚀。目前,美国、日本、法国等国家都已研制出各种先进的钛制深潜器、潜艇和海底实验室装置来进行海洋研究。此外,沿海电站、海上采油设备、海水淡化、海洋化工生产、海水养殖业等都广泛采用钛制设备和装置。

1.3.4 化工和石化

钛的耐腐蚀能力比不锈钢高许多倍。钛和氧有很强的结合能力,当钛暴露在空气中时,其表面立刻形成一层很薄的稳定的氧化膜,这层氧化膜具有特殊的耐腐蚀能力。

化工和石化是钛材重要的应用领域。在化学工业中,用钛量最大的行业是氯碱,其次是纯碱、真空制盐、塑料和有机物生产。所用的钛设备中,换热器最多,其次是阳极容器、泵阀和管道等。在石油化学工业中,钛是石油炼制和石油化工中优良的结构材料,可以用来制作各种热交换器、冷凝器、反应器、高压容器、蒸馏塔、脱酸塔等。

1.3.5 汽车

由于钛具有出色的物理和力学性能,钛应用于汽车工业,可极大减轻汽车重量,降低其燃料消耗,保护环境和降低噪声。汽车材料向轻量化、节能和环保方向发展,钛是替代钢、铝的首选汽车用材。钛材的特性已在赛车中得到了很好的体现,目前的赛车几乎都使用了钛材。