

# 钛及钛合金

## 前 言

伟大领袖毛主席教导我们：无产阶级文化大革命是使我国社会生产力发展的一个强大的推动力。在“九大”路线的指引下，我国冶金工业战线和全国各条战线一样，沿着毛主席的革命路线胜利前进，在抓革命，促生产，促工作，促战备方面，取得了很大成绩。

钛是颇有发展前途的金属之一。由于它重量轻、强度高以及其他一些优点，所以在国外受到重视，产量每年都有较大幅度增加，生产技术和加工工艺也有较快发展。为了配合我国钛及钛合金生产的发展，我们从国外资料中选译了十篇文章，包括四氯化钛生产、钛冶炼方法、钛及钛合金性能研究和加工工艺，以及废钛的利用等，以供钛工业战线上的工人、干部和科技人员参考。

对于书中的缺点和错误，希读者们提出宝贵意见，以利改进工作。

编 者

1972年2月

# 目 录

## 原料生产

1. 四氯化钛生产 ..... ( 1 )

## 冶炼方法

2. 用镁从四氯化钛中还原制取钛 ..... ( 15 )
3. 用钠从四氯化钛中还原制取钛 ..... ( 23 )

## 性能研究

4. 钛与氧的反应活性 ..... ( 29 )

## 加工工艺

5. 钛及钛合金半成品生产工艺的特点 ..... ( 74 )
6. 钛及钛合金管材的生产 ..... ( 85 )
7. 钛合金的压制成形 ..... ( 92 )
8. 几种  $(\alpha+\beta)$  和  $\beta$  钛合金的冷变形 ..... ( 95 )
9. 钛及钛合金的焊接 ..... ( 100 )

## 综合利用

10. 废钛的利用及二次钛的用途 ..... ( 106 )

# 1. 四氯化钛生产

本文主要叙述在有还原剂的条件下钛矿或钛的氧化物于高温下的氯化。大部分方法均和沸腾床反应器或固定床竖炉有关,前者物料呈粒状进行氯化,而后者物料则呈团块状进行氯化。然而,对熔盐浴中的氯化过程也相当重视(尤其在苏联)。

此外还提到了另外两种生产四氯化钛的方法。

从钛铁矿中湿法生产  $\text{TiCl}_4$  就是将矿溶解于废纸浆浸出液中。这种废液来自造纸厂的含有碱金属硫化物。废液与铁反应,生成硫化亚铁。渣用盐酸酸化处理,并漂白除去氯化亚铁。留下的渣再用 12% 盐酸处理以制得不含铁的  $\text{TiCl}_4$ <sup>[13]</sup>。

另一个新方法牵涉到氮化钛的生成<sup>[27]</sup>。钛铁矿与焦炭混合后,在氮气流中加热到  $1,000\sim 1,100^\circ\text{C}$  以生成  $\text{TiN}$  和金属铁。 $\text{TiN}$  再与无水  $\text{HCl}$  在  $650^\circ\text{C}$  下反应,生成  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的混合气体。接着使其在加压条件下与蒸汽作用,让  $\text{TiCl}_4$  转变为  $\text{TiO}_2$ 。水解产生的盐酸,可回收循环使用。

## 熔盐混合物浴氯化

### 1. 热力学,动力学和机理研究

斯米尔诺夫(Смирнов)等<sup>[92]</sup>研究了钛的氯化物在  $700\sim 1,000^\circ\text{C}$  下熔体  $\text{NaCl}/\text{KCl}$  中的反应;并且对  $\text{TiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_3$  和  $\text{TiCl}_4$  的生成反应以及这些化合物在研究者的试验条件下与  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Na}$  和水蒸汽等的反应,计算了这些反应的  $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$  以及反应平衡常数与温度的关系<sup>[33]</sup>。并根据对  $720\sim 931^\circ\text{C}$  下熔体  $\text{MgCl}_2$  中  $\text{TiCl}_4$  的研究,他们还得到了  $\text{TiCl}_4$  离解的热力学函数值<sup>[117]</sup>。

用测量熔体上部  $\text{TiCl}_4$  的压力的方法,研究了  $\text{TiO}_2$  在熔体  $\text{NaAlCl}_4$  和  $\text{KAlCl}_4$  中转变为  $\text{TiCl}_4$  的过程<sup>[88]</sup>。如果使用钠盐,则该转化反应在较低温度下即可进行( $P_{\text{TiCl}_4}$  在  $490^\circ\text{C}$  时为 80 毫米汞柱;用  $\text{KAlCl}_4$  时,  $680^\circ\text{C}$  下的  $P_{\text{TiCl}_4}$  为 78 毫米汞柱)。

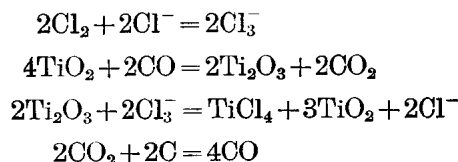
考尔舒诺夫(Коршунов)等<sup>[102]</sup>报道了  $\text{TiO}_2$  在  $270\sim 425^\circ\text{C}$  熔体中被  $\text{NaAlCl}_4$  氯化的情况( $\text{TiO}_2:\text{NaAlCl}_4$  为 1:7.4)。根据他们从研究中计算出动力学区域的表现活化能为 9,680 卡/克分子。

对不同氯化剂在熔盐浴中氯化二氧化钛和碳的混合物的效果的研究表明,用氯气和木炭可使  $\text{TiO}_2$  在高于  $406^\circ\text{C}$  时氯化,而用氯气和石油焦则为  $580^\circ\text{C}$ ,如使用  $\text{Cl}_2/\text{CO}$  混合气体为  $320^\circ\text{C}$ ,若使用  $\text{COCl}_2$  则为  $260^\circ\text{C}$ <sup>[31]</sup>。

据称<sup>[68]</sup>用石油焦时,最适宜的氯化温度约为  $900^\circ\text{C}$ 。低于  $800^\circ\text{C}$  时,反应速率会剧烈下

降;而高于 1,000°C 时,则反应速率也不会比 900°C 时高多少。若将石墨代替石油焦,则反应速率会增高 20%。反应速率与熔体的粘度和表面张力有关,但熔体化合物并不参加反应。据报道,活化能为 1,100 卡/克分子。

倍思克拉特尼柯夫(Безккладников)等使用了熔融光卤石浴,并以石墨或石油焦作为还原剂<sup>[105]</sup>。他们认为,碳素材料的性质在较低温度下起着相当重要的作用;若使用石墨,则在低于 500°C 时就不起反应。搅拌速度对过程的反应速率有很大的影响,这证明,在高温下反应速率的决定因素是氯气的吸收速率。提出了下列机理:



倍思克拉特尼柯夫<sup>[106]</sup>还研究了在熔盐中有碳的条件下用  $\text{FeCl}_3$  氯化  $\text{TiO}_2$  的过程,并断定  $\text{TiO}_2$  是和铁的氯化物起反应,而不是和溶解的氯起反应。从  $\text{Cl}_3^-$  和  $\text{FeCl}_3$  生成  $\text{FeCl}_4^-$  的速率是可与  $\text{FeCl}_4^-$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  的反应速率相当的,二者均形成于  $\text{TiO}_2$  的氯化过程中。

发现在熔体  $\text{KCl}/\text{NaCl}$  中以  $\text{CO}$  作还原剂时,  $\text{TiO}_2$  的氯化速率与  $\text{Cl}_2$  的浓度无关,而与气相中的  $\text{CO}$  浓度成比例<sup>[96]</sup>。活化能计算为 11.8 千卡/克分子。

已测得以木炭或  $\text{CO}$  作还原剂用氯气氯化  $\text{TiO}_2$ , 或使用  $\text{COCl}_2$  氯化  $\text{TiO}_2$  的反应速率及其活化能<sup>[98]</sup>。用  $\text{Cl}_2/\text{CO}$  或  $\text{COCl}_2$  氯化时,在反应机理中设想有原子态氯参加反应,因而最适宜的反应温度,反映着生成原子态  $\text{Cl}$  的最适宜的条件。

$\text{TiO}_2/\text{Cl}_2/\text{木炭}$	$E_A = 16.6$ 千卡/克分子	200~700°C
$\text{TiO}_2/1.1\text{Cl}_2:\text{CO}$	13 千卡/克分子	300~500°C
$\text{TiO}_2/\text{COCl}_2$	7.45 千卡/克分子	200~400°C

塞里耶柯夫(Серняков)等<sup>[103]</sup>人指出,对  $\text{TiO}_2/\text{Cl}_2/\text{C}$  来说,在 350~500°C 下的  $E_A = 21.7$  千卡/克分子,并指出  $\text{O}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  能作为中间产物而排开。 $\text{COCl}_2$  没有参与反应过程,故就  $\text{TiO}_2$  来说,动力学(方程式)是准一阶的。

金属氯化物可收到催化效果。 $\text{FeCl}_3$  和  $\text{AlCl}_3$  二者均可使  $\text{TiO}_2/\text{C}$  在光卤石熔体中于 750°C 下的氯化速率比没有它们时于 900°C 下的氯化速率还要增高很多<sup>[94]</sup>。

已经发现  $\text{TiCl}_4$  与熔体  $\text{KCl}/\text{LiCl}$  反应会生成  $\text{K}_2\text{TiCl}_6$ <sup>[78]</sup>。对熔盐浴的组成进行的研究<sup>[78]</sup>表明,在含  $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$  的熔盐浴中,有  $\text{KCl}\cdot\text{CaCl}_2$  和  $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$  成分。

金红石在 850°C 下氯化时 ( $\text{Cl}_2:\text{CO} = 1.1$ )<sup>[102]</sup>,熔体的表面张力是反应速率的决定因素。反应速率随着表面张力的降低而升高;当表面张力从 172 达因/厘米降至 165 达因/厘米时,反应速率增长了 24 倍。

## 2. 氯化方法

熔盐浴氯化最简单的形式,是将氯气通在熔盐浴中鼓泡,而在此盐浴中预先已加入有氧化物和还原剂(如木炭)。所以有一种做法<sup>[11]</sup>是将  $\text{Cl}_2$  通入石墨容器内的  $\text{NaF}/\text{KF}$  800°C 熔融盐浴中鼓泡,其中已加入金属氧化物和碳。

熔盐浴中  $\text{TiO}_2$  的浓度一般保持较低。钛渣氯化的最适宜条件为:温度范围 700~800°C,

而  $\text{TiO}_2$  浓度占熔体总量的 1.5~2.0%<sup>[104]</sup>。

曾经有过许多有意义的改善和精炼。有一种将熔盐电解和氯化结合起来的方法，用煤和  $\text{TiO}_2$  的糊料涂盖在石墨阴极上，然后将其干燥和焙烧，以后放到  $\text{NaCl/KCl}$  熔盐中在 900~1,000°C 下进行电解（使用钽阳极，阳极电流密度为 0.11 安培/厘米<sup>2</sup>）<sup>[11]</sup>。

对收得率的提高和对积聚于收尘器内的氧化物粉尘的利用方面，也给予了极大的注意。在电加热氯化器中<sup>[25, 26]</sup>，氯气进气管紧靠着盐浴的表面， $\text{TiCl}_4$  通过这些进气管喷向熔盐表面，这样就洗涤了逃离盐浴的蒸汽，并提高了  $\text{TiCl}_4$  的收得率。固体粒子作为粉尘收集起来。氧化钛粉尘可以用来处理  $\text{TiCl}_4$  生产过程中的泥浆或固态氯化物废渣<sup>[16]</sup>。在有还原剂的条件下，该处理于 650~660°C 生效。在此温度下，导致生成  $\text{TiCl}_4$  的气流通过熔体鼓泡，即可制得工业  $\text{TiCl}_4$ 。

要想从此过程所形成的氧氯化物泥浆中将所含之  $\text{TiCl}_4$  全部回收是有困难的。可以用蒸发的办法伴以不断的搅拌来回收，蒸发温度起初为 136~140°C，以后为 170~180°C<sup>[38]</sup>。残渣再在蒸发器中于 180~200°C 下蒸干。

在有  $\text{NaCl}$  的条件下， $\text{TiCl}_4$  本身可用作钛或钛合金的氯化剂<sup>[52]</sup>。 $\text{TiCl}_4$  加料部位处于反应器的下部，以增加物料之氯化速率，并确保过程之连续进行。反应产物为钛的低价氯化物。

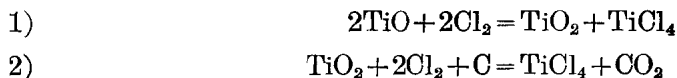
熔体中的其它金属是易于处理的。例如<sup>[53]</sup>往含钛熔体中加入金属  $\text{Ti}$  或  $\text{Mg}$  的屑片，即可使含钛熔体得到提纯而除去  $\text{V}$ 、 $\text{Al}$  和  $\text{Cr}$  等杂质；然后再将熔体与固体的提纯产物分开。如果不进行此处所述那样的初始分离，则可以这样来从含  $\text{TiCl}_4$  的泥浆中提取  $\text{V}$  和  $\text{Cu}$ ，即先加热泥浆驱走  $\text{TiCl}_4$ ，然后用  $\text{Cl}_2$  来处理残渣，以加速进一步的回收过程<sup>[58]</sup>。

## 沸腾床和固定床氯化

### 1. 热力学和动力学问题

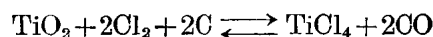
斯巴西克 (Spasio) 等人研究了有色冶金中氯化过程的热力学和动力学<sup>[126]</sup>；其中也包括了金属氧化物在 800~1,000°C 下与氯化物焙烧来进行干法氯化的过程。 $\text{TiCl}_4$  在 1,500°K 下的生成焓已从所报道的实验数据中被算出<sup>[82]</sup>。

莱兹尼钦卡 (Резниченко) 等<sup>[62]</sup>研究了氯化的机理。按照他们的看法，钛渣在用碳素作还原剂进行氯化时， $\text{TiO}$  的氯化分二步：



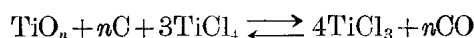
而  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  则一步就氯化了。

契齐柯夫 (Чизиков) 等<sup>[74]</sup>提出，氯化过程的最初反应是：



在没有碳素的条件下，低于 1,000°C 时  $\text{TiO}_2$  与  $\text{TiCl}_4$  不发生反应。

活度颇大的低价钛氧化物是呈中间生成物状态存在的：



TiCl<sub>3</sub> 的收得率随温度的升高而升高, 但为 Cl<sub>2</sub> 所抑止。

莱兹尼钦柯 (Резниченко) 等<sup>[75, 85]</sup> 还研究了偏钛酸钙和偏钛酸镁的氯化过程。在这两个氯化过程中, 反应分成两步, 即分别地进行 Ca(Mg)O 的氯化 and TiO<sub>2</sub> 的氯化。偏钛酸镁<sup>[85]</sup> 氯化时, 用石油焦和煤焦油沥青作还原剂, 氯化过程随温度自 500°C 升至 1,000°C 而增强。在 1,100°C 时(最高的试验温度), 氯气的利用率最佳, 氯化程度也最高。与 TiO<sub>2</sub> 和 CaTiO<sub>3</sub> 的氯化相比, MgTiO<sub>3</sub> 的氯化结果在较高的温度下较好。

业已表明, 渣中的 CaO 和 MgO 能加速氯化过程<sup>[62]</sup>。尚未找到其它能起积极催化作用的材料。已经发现 MnO<sub>2</sub> 对铝土矿泥的氯化既不能提高氯化收率, 又不能改进氯化效率<sup>[84]</sup>; 而对钛铁矿的直接氯化来说, 如果碳素的量太多的话, 碳会起抑制作用<sup>[80]</sup>。在氯化前和氯化过程中, 用 X-射线处理金红石(温度高至 540°C), 只能有限地增加四氯化钛的收率<sup>[72]</sup>。

曾对氧化过的钛铁矿<sup>[89]</sup>, 含 TiO<sub>2</sub> 的 Ningyotoge 铀矿<sup>[90]</sup>, TiO<sub>2</sub>/C 混合物和钛渣<sup>[97, 113]</sup> 以及 Ti/Mg 渣<sup>[118]</sup>, 研究了它们进行氯化反应的可能性。对 Ti/Mg 渣来说, 研究者指出, TiCl<sub>4</sub> 与 MgCl<sub>2</sub> 选择分离是可行的。依万诺夫 (Иванов) 等为熔融状 TiO<sub>2</sub>/C 以及熔渣等等的氯化, 创造了一个运用计算机的数学模型<sup>[67]</sup>。

## 2. 物料的预处理

绝大部分用于氯化制造 TiCl<sub>4</sub> 的物料, 都进行预处理。各种不同的预处理过程可以分为如下数类: 富集(即生产含钛精矿), 去除其它有价值的成份(例如 Fe), 结合还原剂(例如碳化, 生成碳化物), 制团, 制粒或制粉(由使用的反应器类型而定)。

1) 富集 富集过程基本上能包括钛渣生产的所有阶段。一种含 TiO<sub>2</sub> 12.6% 和氧化铁 58% 的磁性固体料就受到如下处理<sup>[61]</sup>: 球磨后, 经湿法磁选分成两部分。一部分为钛磁铁矿, 这部分与碳一起进行感应加热熔炼后制得含 TiO<sub>2</sub> 44.5% 的渣。而另一部分为含 TiO<sub>2</sub> 39% 和氧化铁 34.7% 的钛铁矿, 可制取含 TiO<sub>2</sub> 70% 的渣。这些钛渣氯化制取 TiCl<sub>4</sub> 的收得率达 70%。

磁选也应用于从沸腾氯化器出来的, 只经部分氯化的钛铁矿料<sup>[114]</sup>。这样可分成富含 TiO<sub>2</sub> 的非磁性料和富铁的磁性料两部分。富钛的料再去进行循环。

铝土矿泥浆 (23~27% TiO<sub>2</sub>、14~23% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、19~34% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的富集办法, 是先将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原成 FeO 和 Fe, 然后用 HCl 漂洗<sup>[84]</sup>。残渣的成分为: TiO<sub>2</sub> 40~50%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 35~75%。

最后, 在富集方法中, 尚有用等离子加热法, 用来处理 Fe-Ti 矿和金红石等矿<sup>[116]</sup>。阳极由 70% 精矿和 30% 碳组成, 阴极则为石墨。氧化物在一定的区域凝聚。二氧化钛 (90% TiO<sub>2</sub>) 在反应带凝聚, 而氧化铁则随粉尘一起排走。

2) 去除其它有价值的成分 将 Ti-Fe 矿用 HCl 或盐酸进行高温处理, 可使其中有价值的成分 Fe 转变成 FeCl<sub>2</sub> (或经氧化可转变成 FeCl<sub>3</sub>), 这些氯化铁再从富集的残留料中去除。

如果用 HCl 在 600~700°C 下处理钛铁矿(或钛铁矿精矿), 则 98% 的铁在适当短的时间内呈 FeCl<sub>3</sub> 升华掉<sup>[80]</sup>。按照另一种方法<sup>[46]</sup>, 钛铁矿用盐酸在高温下处理, 可制得 TiO<sub>2</sub> 精矿和 FeCl<sub>2</sub> 溶液。将后者蒸干, HCl 进行再循环。在一较低温度下进行操作的过程中<sup>[51]</sup>, 钛铁矿用浓盐酸在 70~90°C 下浸渍。酸液间断地流过疏松装填的矿料床, 温度用添

加冷酸的办法来调整。在水解发生之前,已完全浸渍。

优先氯化可以有效地除去其它有价值的成分;在优先氯化前,可先经氧化处理,也可不经氧化处理。例如<sup>[22]</sup>,钛铁矿在空气中于 $1,000^{\circ}\text{C}$ 下煅烧,可以使Fe转化成 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。接着将物料在高于 $800^{\circ}\text{C}$ 以上的温度氯化,使各种氧化铁转化成 $\text{FeCl}_3$ 气体,而 $\text{TiO}_2$ 在此阶段不会转化。然后将留下的富钛料和碳混合并氯化得 $\text{TiCl}_4$ 。氯化过程所需之氯气,可由 $\text{FeCl}_3$ 气体于 $800^{\circ}\text{C}$ 下用 $\text{O}_2$ 氧化而制得。如果在 $1,100^{\circ}\text{C}$ 氯化之前,先在 $1,000^{\circ}\text{C}$ 下进行氧化,则Ti还不会起化学反应<sup>[89]</sup>,生成之气体在冷却至 $500^{\circ}\text{C}$ 时析出 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。也可不经氧化处理来实行此优先氯化过程。在没有还原剂的条件下,于 $600\sim 950^{\circ}\text{C}$ 下氯化钛铁矿,可得 $\text{FeCl}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ <sup>[99]</sup>。渣的主要氯化过程用 $\text{TiCl}_4$ 或氯化剂在 $600\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ 下进行<sup>[111]</sup>。

3) 结合还原剂 此处所谈主要涉及化学结合而不是机械结合。生成碳化物可得到一系列优越性。如果先使钛渣在真空中与碳于 $1,350\sim 1,450^{\circ}\text{C}$ 下加热,再将所生成之TiC-TiO混合物在 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 下去氯化,则要比在 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 下去氯化钛渣容易得多<sup>[120]</sup>。所用之碳量要足够将渣中之氧化合成CO(这与MgO、CuO的情况不同)。与钛渣之含氧量(34~38%)相比,这样处理后的渣料的含氧量比较低(12%),这会降低氯化时的CO和 $\text{CO}_2$ 量,从而使得从氯化炉带到冷凝系统去的热转移大为减少。这部分效率的提高将补偿附加操作的耗费。

在另一个生成碳化物的过程中<sup>[44]</sup>,钛渣与煤混合后,在氮气中加热至 $1,380^{\circ}\text{C}$ ,生成Ti和V的碳化物。所得之物料再在 $400^{\circ}\text{C}$ 下氯化,在此温度下只有碳化物可起反应。

碳也可这样来导入:将碳质料或含碳化合物加入含钛铁料中,并让其部分地氧化或高温分解,以使料碳化。例如<sup>[18]</sup>将含钛料和碳质还原剂先用粘结剂制成团块,再在使用天然气或发生炉煤气进行不完全燃烧的连续作用的炉子中,将团块煅烧。需用之空气进行预热。 $\text{TiO}_2$ 还原成低价钛氧化物。按照另一做法<sup>[28]</sup>,在 $600\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ 氯化之前,含碳化合物和含钛铁料在还原气氛中于 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ 下碳化。在另一过程中<sup>[12]</sup>,使碳氢化合物的混合物在 $\text{TiO}_2$ 粒子上于超过 $1,200^{\circ}\text{C}$ 温度时进行表面裂解, $\text{TiO}_2$ 粒子即被碳所包,然后将这些包着碳的粒子直接送到 $1,000\sim 1,200^{\circ}\text{C}$ 的氯化层去氯化。

4) 制粒及其他操作 粒度由氯化反应器的型式以及受氯化的料这二者来决定。这对碳素还原剂的选择依次有影响。固定床氯化炉的团块常常以煤作为还原剂,例如<sup>[14]</sup>,钛铁矿的渣氧化后,先与煤(占重量18~23%)制成团块,然后用预热过的 $\text{Cl}_2$ 及煤与空气混合的燃烧气来氯化。在另外一个过程中, $\text{TiO}_2$ 细粉与能导电的焦炭装在一起,让电流通过料床来加热此混合料,并使HCl在 $1,250\sim 1,500^{\circ}\text{C}$ 下通过。

沸腾床技术要求将物料磨成细粉或者制成细粒。将钛酸盐矿与石油焦(或炭黑)一起磨细至12筛目,然后在内衬石墨的反应器中于 $150^{\circ}\text{C}$ 下氯化,转化率可达100%<sup>[10]</sup>。当渣中含有CaO和MgO时,必须预先进行制粒,以避免因生成 $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2$ 共晶体而使沸腾床结块(因该共晶体在 $650^{\circ}\text{C}$ 以上即熔化)<sup>[93, 118]</sup>。在回转式制粒机中,以硫化物碱性溶液作为粘结剂,可以有效地进行钛渣和石油焦的预制粒过程,粒径为1~5毫米。

### 3. 受氯化的物料

钛铁矿<sup>[70, 80, 89, 99, 114~116, 7, 14, 20, 22, 33, 59]</sup>、金红石(或 $\text{TiO}_2$ 残渣)<sup>[72, 81, 102, 116]</sup>、磁钛铁



矿<sup>[61, 68]</sup>以及更为常见的钛铁渣<sup>[61, 62, 87, 93, 97, 104, 107, 111, 118, 120, 121, 6, 9, 14]</sup>和碳化渣<sup>[5, 44]</sup>等均可作为用于生产  $\text{TiCl}_4$  的含钛原料。此外, 还有应用钛锆精矿<sup>[65, 2, 8]</sup>和铝土矿泥浆<sup>[84]</sup>的方法。各种不同过程的某些例子已在前面部分提及。

1) 钛铁矿 钛铁矿用还原剂可以在  $900^\circ\text{C}$  直接氯化制得  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  的混合气体。将排出的气体冷却至  $500\sim 550^\circ\text{C}$ , 即生成稳定和干燥的  $\text{FeCl}_2$  结晶并与  $\text{TiCl}_4$  分离, 然后回收  $\text{TiCl}_4$ <sup>[33]</sup>。在另一个直接氯化过程中, 先将钛铁矿磨细并与焦炭混合, 然后使混合料在沸腾床中氯化。沸腾炉先用氧气造成沸腾态以便预热至  $1,000^\circ\text{C}$ , 再往沸腾炉中投入多量焦炭并通氯。以后让钛铁矿和焦炭往沸腾炉中连续投料, 以保持沸腾层的高度<sup>[59]</sup>。不过, 在大部分情况下, 先将钛铁矿进行预处理除掉 Fe 和 Mn, 然后将钛渣氯化。这种预处理可以是干式的, 例如进行氧化和不用还原剂的氯化, 以便将 Fe 形成  $\text{FeCl}_3$  而除掉<sup>[22]</sup>; 然后将不含 Fe 的钛渣与碳素混合后氯化。Fe 和 Mn 也可用  $\text{Cl}_2/\text{CO}$  混合气体氯化来除掉(最适宜的  $\text{Cl}_2/\text{CO}$  与固体料之比为  $1.3\sim 1.4$ ), 氯化后留下了富集料<sup>[115]</sup>。或者可使钛铁矿与 HCl 或盐酸反应处理后制得钛铁矿精矿<sup>[80]</sup>; 在  $600\sim 700^\circ\text{C}$  下用氯和四氯化碳混合气体氯化, 可以使  $\text{TiCl}_4$  全部升华。在  $700^\circ\text{C}$  下,  $\text{TiFe}_3\text{O}_8$  在 75 分钟内的转化率达 99.43%。

2) 钛渣 渣的氯化(渣含 25%  $\text{TiO}_2$ 、25%  $\text{MgO}$ 、30%  $\text{SiO}_2$  和少量其它成份)曾是一项实验室研究课题<sup>[118]</sup>。在氯化前, 先将渣与炭素制粒。当碳量为化学反应所需量之二倍时, 可得到最佳的结果。在  $850^\circ\text{C}$  时, Ti 有 98.2% 回收于  $\text{TiCl}_4$  中, Mg 有 79.8% 回收于反应残留物的熔融  $\text{MgCl}_2$  中。在  $900^\circ\text{C}$  时, 有 12~18%  $\text{MgCl}_2$  挥发。 $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2$  共晶体带来的困难早已提及过<sup>[9]</sup>。一种含 1~5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.01~0.1%  $\text{CaO}$  和 2~7%  $\text{MgO}$  的钛渣, 先与碳混合(碳重量占 10~30%), 然后在沸腾炉中于  $1,000\sim 1,200^\circ\text{C}$  下氯化<sup>[6]</sup>因生成  $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2$  共晶体而引起的困难程度, 明显地与渣中  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  的含量有关。有时, 在渣与煤混合前, 先将渣预氧化或用氧饱和, 例如<sup>[14]</sup>, 钛渣氧化后与 18~23% (重量)煤混合制团, 然后用预热过的氯气与煤和空气的燃烧气体来氯化。这样会增加反应物的温度, 但也可能有利于低价氧化物的生成, 后者会降低氯化速率和增加气相中的 CO 含量<sup>[62]</sup>。众所周知, 在有碳的条件下,  $\text{TiCl}_4$  会与  $\text{TiC}_2$  反应生成  $\text{TiCl}_3$ :



当钛渣氯化时,  $\text{TiCl}_3$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之间的反应在  $400\sim 700^\circ\text{C}$  会生成  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 在  $50\sim 250^\circ\text{C}$  则会生成  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{TiCl}_4$ <sup>[111]</sup>。

3) Ti-Zr 精矿 Ti-Zr 精矿氯化时, Ti 与 Zr 可以有效地分离, 因为氯化生成  $\text{ZrCl}_4$  的温度比  $\text{TiCl}_4$  的要高。在例如<sup>[2]</sup>, 一种含  $\text{TiO}_2$  至少 85% 的料在沸腾床中于  $850\sim 1,000^\circ\text{C}$  氯化。在这样的温度下, 极少量的 Zr 会氯化, 氧化锆残渣定期地从沸腾炉中排出。如果要求将  $\text{ZrO}_2$  也氯化, 可将 Ti-Zr 精矿与金红石一起氯化<sup>[8]</sup>; 金红石氯化发出的热量维持  $\text{ZrO}_2$  的氯化, 后者在  $900^\circ\text{C}$  下可有效地进行。在另一方法中, 精矿磨细至 200 目后, 与 100 目的石油焦(重量占 21~23%)混合, 然后将混合料制团, 并在  $900^\circ\text{C}$  下氯化。所得之氯化物混合料用分馏予以分别冷凝<sup>[65]</sup>。

4) 碳化渣 碳化渣可在  $400^\circ\text{C}$  下氯化<sup>[44]</sup>。在此温度下, 只有 Ti 和 V 的碳化物氯化。碳化钛可以在  $650\sim 1,300^\circ\text{C}$  用火焰氯化<sup>[5]</sup>。

$\text{TiO}_2$  残渣, 磨得很细后, 可在金红石抑制床中进行急骤氯化<sup>[81]</sup>。此过程之氯气利用率为 92%, 并有与此相当量的  $\text{TiO}_2$  转化成  $\text{TiCl}_4$ , 粉尘损失约为 4%。抑制床中的有使

价值的钛成分也氯化。

5) 铝土矿泥浆 它可经预处理浓缩, 制团, 并在  $400\sim 520^{\circ}\text{C}$  下氯化,  $\text{TiO}_2$  反应成  $\text{TiCl}_4$  的转化率达  $80\sim 85\%$ , 氯的利用率为  $55\sim 60\%$ 。在  $100^{\circ}\text{C}$  时, 氧化铝氯化得较多, 而  $\text{TiO}_2$  则氯化得少<sup>[84]</sup>。

## 4. 氯化剂

1) 氯气 它是最常用的氯化剂。曾经研究过空气、氧气或惰性气体稀释氯气的效果<sup>[64, 76, 107]</sup>。在沸腾床技术中, 可以很方便地使用一种惰性气体去造成沸腾床<sup>[57]</sup>, 而将氯气通入所建立的反应带里。氯气可以预热<sup>[14]</sup>。曾用热解重量法研究过  $\text{O}_2/\text{Cl}_2$  混合气体对钛渣的作用<sup>[167]</sup>。钛渣在  $850^{\circ}\text{C}$  氯化时, 用空气稀释氯气, 不会影响化学反应的收得率和  $\text{TiCl}_4$  的质量<sup>[76]</sup>; 当氯气耗量相等时,  $10\%$  或  $68\%$  的氯气的反应速率是一样的, 但是采用被空气冲淡的氯气来氯化时, 要求在团块中增加  $3\sim 4\%$  碳量。对用被氯气稀释过的氯气在光卤石熔体中氯化  $\text{TiO}_2/\text{C}$  混合物的研究, 也得到了类似的动力学结果<sup>[64]</sup>。在  $900^{\circ}\text{C}$  时,  $100\%$  和  $40\%$  的氯气的反应速率是一样的, 但是用  $20\%$  的氯气时, 速率会降低。当掺以  $5\sim 10\%$  氧气时, 反应速率最高。

2) 四氯化碳 四氯化碳以及其它完全氯化的碳氢化合物是可以使用的<sup>[80, 91, 94]</sup>。它综合了氯化剂和还原剂的作用。可以和  $\text{Cl}_2$  掺和在一起使用。钛铁矿精矿可用  $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  在  $600\sim 700^{\circ}\text{C}$  氯化<sup>[80]</sup>。在较低的温度 ( $500^{\circ}\text{C}$ ) 下, 这种混合体的氯化效果比  $\text{Cl}_2/\text{C}$  好。缺点则是, 当用  $\text{Cl}_2$  直接氯化  $\text{TiO}_2$  (使用或者不使用还原剂) 可制得  $\text{TiCl}_4$ , 而用  $\text{CCl}_4$  (或  $\text{COCl}_2$ ) 时, 则取决于温度, 生成  $\text{TiOCl}_2$  或  $\text{TiCl}_4$ <sup>[94]</sup>。含氯烃, 诸如八氯环戊烯 ( $\text{C}_5\text{Cl}_8$ , 沸点  $283^{\circ}\text{C}$ ), 也能在沸点下氯化  $\text{TiO}_2$ <sup>[91]</sup>。光气也可使用<sup>[14, 95, 98]</sup>。

3) 氯化氢 它能使用于可导电的碳素(焦炭)和金红石的沸腾床高温氯化, 沸腾床通有电流以维持  $1,250\sim 1,500^{\circ}\text{C}$ <sup>[24]</sup>。

## 5. 还原剂

1) 气体还原剂 气体还原剂有  $\text{CO}$ <sup>[14, 85, 86, 88, 102, 115]</sup>, 乙炔<sup>[32]</sup>和氢气<sup>[114]</sup>。一氧化碳和氯气的混合气体(以及光气)可以降低氯化温度。为了从钛铁矿中用低温氯化除去 Fe 和 Mn,  $\text{CO}:\text{Cl}_2$  的比例以  $1.3\sim 1.4$  为宜<sup>[115]</sup>。

在熔融盐浴中用不同的还原剂进行氯化的对比研究表明, 用  $\text{Cl}_2/\text{CO}$  混合气体或  $\text{COCl}_2$  在低温下的最高氯化速率比用木炭时要大。  $\text{TiO}_2$  的氯化温度, 用木炭时大于  $406^{\circ}\text{C}$ , 用石油焦时为  $580^{\circ}\text{C}$ , 用  $\text{Cl}_2/\text{CO}$  时为  $320^{\circ}\text{C}$ , 而用  $\text{COCl}_2$  时为  $260^{\circ}\text{C}$ <sup>[95]</sup>。更细致的研究所得到的  $\text{TiO}_2$  氯化数据如下<sup>[98]</sup>:

氯化剂	还原剂	最高速率的温度	最高速率
$\text{Cl}_2$	木炭(302)	—*	92 毫克/克·分(在 $700^{\circ}\text{C}$ )
$\text{Cl}_2/\text{CO}$	(1:1)	$500^{\circ}\text{C}$	58 毫克/克·分
$\text{COCl}_2$		$400^{\circ}\text{C}$	65 毫克/克·分

注: 速率随温度升高而增高,  $200\sim 700^{\circ}\text{C}$ 。

在用  $\text{Cl}_2/\text{CO}$  和  $\text{COCl}_2$  的情况下, 反应机理中设想有原子态氯气参与。将钛矿和煤混合并通以空气, 以生成煤-空气的燃烧气体, 即可当场制得  $\text{CO}$ <sup>[14]</sup>。

乙炔使用于下列过程, 将难熔金属(如 Ti、Zr) 的氧化物加入混有  $\text{Cl}_2$  和乙炔的燃烧混合气体中( $600\sim 700^\circ\text{C}$ ), 加料的速度要足以使放热反应能维持自热进行, 并生成  $\text{HCl}$ <sup>[32]</sup>。

钛铁矿可在用氢作还原剂的条件下于沸腾床中氯化; 此过程之优越性在于, 反应的放热特性可以使反应器内部造成很高的温度<sup>[14]</sup>。

2) 固体还原剂 碳或含碳物质一般常有若干种。例如有木炭, 炭黑, 石墨, 石油焦, 焦炭, 煤焦油沥青以及煤等等。氯化最佳条件及效率所要求的碳素的数量和类型, 以及碳素还原剂和含钛物料的混合方法, 均引起很大的注意(参见第二部分第二节还原剂的结合)。

对使用碳素的最佳数量, 有很多不同的介绍(无疑这是由于氯化的物料不同所致)。有一种用于氯化钛铁渣的配方主张, 应该有足够的碳来化合除掉在  $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$  中以外的全部的氧<sup>[20]</sup>; 另一种建议, 最佳碳量(炭黑)应为化学反应式所需量的两倍<sup>[18]</sup>。如果钛酸盐矿用足够的石油焦或炭黑去化合物料中的所有的氧的话, 则可在  $150^\circ\text{C}$  氯化<sup>[10]</sup>。石油焦和煤焦油沥青(3:1)二者结合使用于偏钛酸镁的氯化<sup>[55]</sup>。 $\text{TiO}_2$  氯化的最佳条件(转化率达 98%) 据称为:  $800^\circ\text{C}$ , C: $\text{TiO}_2$  的重量比为 0.3:1<sup>[13]</sup>。 $500^\circ\text{C}$  预氯化可以改善木炭的效率<sup>[5]</sup>。

有一种提法认为, 在熔体中, 石墨的反应速率要比石油焦高, 但在反应有效进行之前要求的温度也较高, 看来这种提法还是相当有依据的。 $800^\circ\text{C}$  氯化  $\text{TiO}_2$  时, 用石墨的氯化速率比用石油焦的要高 20%<sup>[3]</sup>, 但在光卤石中用石墨氯化时,  $500^\circ\text{C}$  还没有反应<sup>[105]</sup>。碳素类型的区别只在低温时显得重要。

将碳结合成碳化物用于低温( $400^\circ\text{C}$ )氯化, 早已作过叙述<sup>[44]</sup>。

## 6. 设备详细情况和工作方法

1) 炉子 沸腾床和固定床这两种过程所使用的氯化反应器, 一般均为竖炉。它们可用电加热<sup>[39, 67]</sup>, 例如在石墨电极之间通过电弧来加热<sup>[67]</sup>。不过这样有缺点, 就是金属(Fe、Al、Ti、Si) 氯化物会吸附在电极上, 并将其结晶结构破坏而导致恶化。炉衬可用石墨<sup>[93, 10]</sup>, 或者, 当过程操作温度为  $1,000\sim 1,200^\circ\text{C}$  时, 则可用玻璃化二氧化硅<sup>[31]</sup>; 后者砌炉时用硅砖, 并用灰泥作粘结剂(胶泥灰浆实质上也是二氧化硅), 以后当炉子内壁熔化后, 就会形成一层连成一片的玻璃化二氧化硅表面层。文献<sup>[125]</sup>中描述的一种连续氯化炉, 为一砌有内衬的竖炉, 高 12 米, 内径 1.04 米; 上部有炉顶, 下部有卸料室, 与竖炉以法兰相连接。该炉平均生产能力为每天每平方米 14.6 吨  $\text{TiCl}_4$ , 氯化率为 87.2%, 总提取率为 78.5%。

也可间接加热。在一种固定床氯化的方法中<sup>[44]</sup>, 煤与空气燃烧, 然后用燃烧气体来预热氯气。热氯气再自下往上通过炉内的料床, 料床内 85~95% (重量) 为团块(煤和钛铁矿), 5~12% 为煤块。

氯气一般是从炉子底部通入; 如果不用氯气, 而用一种惰性气体来造成沸腾流态的话, 则氯气也可在略低于反应带下的部位通入炉中。氯气可用鼓风的办法经风口鼓入<sup>[39]</sup>; 此时, 40~46% 的氯气量从侧面六个等距离配置于同一水平上的风口吹入料床, 而其余的氯气则从下部吹入炉子底板的中央部分。

沸腾床技术的主要问题之一, 就是要预防底板上进气孔的堵塞。开孔的底板一般均有

一层开孔的耐火材料块在上面覆盖着，耐火块上面的开孔是和底板上的孔对准排列的。正确地设计耐火块<sup>[21]</sup>，或将通气道的一部分长度作成水平状<sup>[30]</sup>，均可在某种程度上避免这些通气道的堵塞。另一个改进办法是，在穿过底板和耐火块的通气道上装上可透氯气的圆板，这样就不会发生通气道的堵塞<sup>[7]</sup>。耐火块的温度保持低于氯化温度(900~970°C)。由CaCl<sub>2</sub>和MgCl<sub>2</sub>的共晶熔体生成的结块现象，也会造成另一种类型的堵塞；采用图1的炉子结构，可以预防这种结块的积累<sup>[9]</sup>。在此情况下，反应温度为970°C。采用较低温度，也可防止烧结现象；沸腾床技术的优点之一，是它可以比固定床过程相当可观地降低操作温度<sup>[98]</sup>。

2) 沸腾床过程 火焰氯化是沸腾床技术的极限情形。要氯化的物料在氯气气流中呈细粉悬浮状态。当气流经过温度保持在650~1,300°C的反应带时，物料在氯气中燃烧，正确地调节气流的速度和放热反应的热量，就可保持火焰的热量。反应生成物再从火焰中除去<sup>[5]</sup>。

所有沸腾床过程均要求把物料粉碎得很细。故将碳和钛铁渣的混合料磨细至粒径为124~353微米，再在1,000~1,200°C沸腾床中氯化。流态化速率为最低流态化速率的7~20倍<sup>[6]</sup>。在另一方法中<sup>[87]</sup>，含钛物料的粒度小于325筛目才与碳粒混合。氯气几次通过固体料。氯气流经沸腾床的路径可由炉子的设计和结构来决定<sup>[55]</sup>。

物料可以先和一种惰性易挥发液体(诸如TiCl<sub>4</sub>, COCl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>或S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>等等)作成泥浆，然后往沸腾床中投料<sup>[54]</sup>，还原剂则可用碳氢化合物在钛矿粒子去反应带途中于粒子表面裂化的办法(实质上就是当场结合)来进行结合<sup>[12]</sup>。

从沸腾氯化炉顶部逸出的固体料，可用捕尘室捕集和回流循环，以减少损失<sup>[56]</sup>，或者可以用TiCl<sub>4</sub>溶液在炉顶喷雾的办法来降低损失<sup>[7]</sup>。TiCl<sub>4</sub>喷雾的办法也用来控制温度。

使用一个由CO<sub>2</sub>或某种其它惰性气体来造成沸腾态的，但不进行反应的辅助性沸腾床，并使物料加入此辅助床，然后从其中放出，这样也可实现温度控制<sup>[15]</sup>；用这样的办法，可将钛铁矿在沸腾床氯化的温度控制在850~950°C之间。当沸腾床物料由磨得很细的氧化物颗粒和能导电的碳素料(例如焦炭)组成时，让电流通过沸腾床，该床即可被电加热(1,250~1,500°C)；沸腾流态由HCl来造成<sup>[24]</sup>。

3) 优先氯化 由于不同金属的氧化物其氯化速率不同，所以就有可能用优先氯化的过程来分离和提取各种成分<sup>[42]</sup>。800°C时钛渣中各种氧化物的氯化率相对值如下(以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的作为100%来对比)<sup>[111]</sup>：

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
100	>80	>60	4	1 (%)

这种排列次序符合于它们和TiCl<sub>4</sub>反应能力的次序。上述诸氧化物均能与TiCl<sub>4</sub>起反应而生成TiO<sub>2</sub>和相应的金属氯化物<sup>[74]</sup>，其中以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>最为剧烈；Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CaO的氯化在900°C时反应完全。1,000°C以下时，在没有碳的条件下，TiCl<sub>4</sub>与TiO<sub>2</sub>不起反应。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>易于氯化成氯化物这一性质，常常被用来除去钛铁矿中之铁<sup>[89, 99, 80]</sup>；而在这些除铁过程中(没有还原剂，用HCl为600~700°C<sup>[80]</sup>；用Cl<sub>2</sub>则为1,100°C<sup>[89]</sup>，钛铁矿中之钛不会显著地起化学反应。

优先氯化的方法也用于处理Ti-Zr精矿。钛的成分在850~1,000°C时优先氯化<sup>[2]</sup>。若使用沸腾床技术，则锆的成分富集于沸腾床中；然后添加金红石和焦炭，用它们的氯化放热反应来提高温度，即可将锆的成分氯化。将炉温升到超过925°C，ZrCl<sub>4</sub>即可呈气态自沸腾床逸出<sup>[8]</sup>。

# 产品回收与提纯精制

## 1. 产品回收

从氯化炉中(一般是从炉顶)排出的气体和蒸汽,含有  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、少量的  $\text{Zr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$  的氯化物(还可能有  $\text{Mn}$  的氯化物,视原料而定),  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ , 可能还有其它有机挥发物。排出气体的温度一般为  $900^\circ\text{C}$  左右(低温氯化过程则不在此限)。

氯化产品用多级冷凝的过程加以回收并予以提纯精制。在绝大部分情况下,氯化铁首先被冷凝下来<sup>[7, 33, 34, 50]</sup>,但在具体细节上有许多不同的做法。一种做法<sup>[59]</sup>是,由钛铁矿加焦炭在  $1,000^\circ\text{C}$  氯化后排出的气体,先在  $220^\circ\text{C}$  下经受第一次冷凝,以排除  $\text{FeCl}_3$ 。第二次冷凝得到商品级  $\text{TiCl}_4$ 。冷凝下来的  $\text{FeCl}_3$ ,在  $330^\circ\text{C}$  下再次汽化蒸发而与杂质分离,然后在  $800^\circ\text{C}$  下氧化成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  并放出氯气,后者再循环到氯化炉去使用。另一个相似的做法<sup>[7]</sup>,是把  $900^\circ\text{C}$  下排离氯化炉的气体引入第一级冷却塔(将  $\text{FeCl}_3$  冷却至  $300^\circ\text{C}$ ),再从那里引入第二级冷却塔(将  $\text{TiCl}_4$  冷却到  $130^\circ\text{C}$ ),在第二级塔中  $\text{FeCl}_3$  沉淀析出。 $\text{TiCl}_4$  最后在  $-10^\circ\text{C}$  下冷凝。将钛铁矿氯化后排出的炉气( $900^\circ\text{C}$ ;  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ )冷却至  $500^\circ\text{C}$ ,氯化亚铁结晶沉积,即回收得到不含铁的产品<sup>[33]</sup>。在另一种方法<sup>[34]</sup>中,把  $\text{FeCl}_3$  保持熔融状,以便使  $\text{TiCl}_4$  与  $\text{FeCl}_3$  分离;杂质均迁移富集于熔体上部和下部,抽出之熔体再循环到氯化反应带去。

也有其它收集或冷凝产品和杂质的方法。例如<sup>[45]</sup>,有一种做法,是将含钛铁物料氯化阶段排出的气体在一固定式的或者移动式的盐酸浴(或硫酸浴)中予以收集。可用沙作为冷凝解质<sup>[23]</sup>;将  $850\sim 1,150^\circ\text{C}$  排出的气体引入盛沙的冷却器,沙被  $\text{TiCl}_4$  喷淋。金属氯化物等杂质在沙上冷凝,而  $\text{TiCl}_4$  则被气流带走并随后分离。

在不该冷凝的部位冷凝,就将会成为严重后果的起源,例如造成热交换器的堵塞。在处理钛铁渣氯化排出的气体时<sup>[87]</sup>,55%的高沸点氯化物( $\text{Mg}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ )在除尘器里捕集。 $\text{AlCl}_3$  和  $\text{FeCl}_3$  在第二个收尘器里冷凝,气流从第二个除尘器出来后进入淋洗塔。如果到达淋洗塔的气流温度超过  $90^\circ\text{C}$ ,则到达淋洗塔的  $\text{Al}$  和  $\text{Fe}$  的氯化物呈蒸汽状态,在淋洗塔内,它们冷凝下来成为很细的悬浮物或者过饱和于  $\text{TiCl}_4$  溶液中。在冷却时,它们就从  $\text{TiCl}_4$  溶液中析出,并在热交换器的管道和器壁的冷却部位上结晶出来,从而使热交换恶化。在  $\text{TiCl}_4$  泥浆流动的时候,必须将泥浆的线速度保持在  $5\sim 60$  呎/秒(约  $1.5\sim 18$  米/秒),才可预防热交换器的堵塞,并使  $\text{FeCl}_3$  浓度保持在最低值<sup>[35]</sup>。

## 2. 副产品

从钛铁矿氯化及随后的  $\text{TiO}_2$  颜料生产的循环过程中,铁可作为副产品回收<sup>[20]</sup>。在  $\text{TiCl}_4$  水解之前,先将  $\text{FeCl}_3$  与  $\text{TiCl}_4$  分开。水解得到的盐酸用来制氢,氢反过来去还原  $\text{FeCl}_3$  而得铁,还原时又生成的  $\text{HCl}$  再去循环。

$\text{VOCl}_3$  是有价值的副产品;如果要提纯精制的话,它可用串联塔精馏的方法来分离<sup>[123]</sup>。

铌和钽也可从钛铁渣氯化过程中回收<sup>[121]</sup>；经发现在 TiCl<sub>4</sub> 冷凝器中积累的泥浆里，铌和钽的浓度最高。将沉降槽里的含钛泥浆在 650~750°C 与 NaCl/KCl 熔融后，可除去 TiCl<sub>4</sub>，并使 Nb 和 Ta 以 MNbCl<sub>6</sub> 和 MTaCl<sub>6</sub> 状态析出。

### 3. 提 纯

可以用电过滤器来除去 TiCl<sub>4</sub> 中的固体悬浮物以精制 TiCl<sub>4</sub> (TiCl<sub>4</sub> 的解电常数在 24°C 时为 2.73)<sup>[86]</sup>。用 NaCl 或 NaCl/KCl 过滤器(400°C)，可将 ZrCl<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 除去，并制得工业级 TiCl<sub>4</sub> (含 Zr 0.003~0.007%，Fe<0.001%，V 0.05~0.45%，Si 0.42%)<sup>[65]</sup>。在 420~500°C 下用 NaCl 过滤器制得的产品中，含 Zr、Fe 或 Al<0.01%，含可溶性氯化物 ≤0.3%<sup>[71]</sup>；随着过滤器温度的升高，留在塔柱中的 ZrCl<sub>4</sub> 会减少。如果铁和铝的含量高，则由于生成 NaFeCl<sub>4</sub> 和 NaAlCl<sub>4</sub> 之故，过滤器可在较低的温度下使用。

精馏和分馏冷凝均广泛地得到应用<sup>[65, 66, 101, 110, 123, 48, 49, 50]</sup>。将粗 TiCl<sub>4</sub> 加热到 250°C 以上(最好超过 600°C)，可以将 TiCl<sub>4</sub> 中的挥发性杂质破坏<sup>[50]</sup>。在有少量氯的条件下打回流，可以除溴；生成元素溴并蒸馏掉<sup>[48]</sup>。随后水解这种产品，得到光敏性差的二氧化钛。

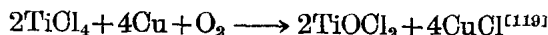
苯和二硫化碳用蒸馏除去<sup>[60]</sup>，微量的碳则可用 0.5~3% 无水氯化铝打回流的办法去除<sup>[40]</sup>。

从钛渣氯化制得的粗四氯化钛(含 38.4% VOCl<sub>3</sub>、32.2% TiCl<sub>4</sub> 和 30.6% SiCl<sub>4</sub>)，经三级精馏后，可制得含 0.02% VOCl<sub>3</sub> 的精四氯化钛<sup>[110, 123]</sup>；有塔柱细节资料)。

用 SO<sub>2</sub> 气体饱和的粗四氯化钛溶液，在 -30°C 下进行分级结晶，可制得非常纯的四氯化钛。还可从母液中得到 V 和 Cr 的化合物<sup>[3]</sup>。

除钒，可在 600~750°C 下碳吸附<sup>[30]</sup> 或色层分离法<sup>[79, 4]</sup> 除钒。塔柱中可用经氯气处理过的硅胶，温度为 380°C，用 Cl<sub>2</sub> 作为载气<sup>[79]</sup>；或者可用经氧气或蒸汽活化过的文克勒(Winkler)粉尘上的液相来进行色层分离<sup>[4]</sup>；量最小的挥发性组份，吸附得最稳固；用 TiCl<sub>4</sub> 过量的办法，可使 VOCl<sub>3</sub> 这样的杂质被选择在塔柱上部生成一高浓度带(上行色层分离法)。不含钒的 TiCl<sub>4</sub> 则从更高层中放出。

加铜粉可以使 VCl<sub>4</sub> 转化成 CuVCl<sub>4</sub>，从而可以除钒；将 CuVCl<sub>4</sub> 分开后，即可制得含 V 小于 0.1% 的 TiCl<sub>4</sub> 溶液<sup>[60]</sup>。但是此过程必须在无氧的介质中进行，以免按下式生成 TiOCl<sub>2</sub>：



(如果不是所有设备都密闭得不漏气的话，TiCl<sub>4</sub> 和空气中的水分作用，就会生成 TiOCl<sub>2</sub><sup>[77]</sup>。

另一种方法是使用 H<sub>2</sub>S。这种气体在 20~95°C 下通过 TiCl<sub>4</sub> 溶液；建议采用强烈的机械搅拌<sup>[100]</sup>。或者也可将 H<sub>2</sub>S 通入冷凝系统的电加热(500°C)收尘器中，制得之 TiCl<sub>4</sub> 其含钒量小于 0.002%<sup>[108]</sup>。

在另一种高温过程中，将粗四氯化钛与氢气在 600~800°C 混合，氢量为粗四氯化钛重量的 0.01~10%<sup>[19]</sup>。在此温度下，氢不能还原 TiCl<sub>4</sub>，但 VOCl<sub>3</sub> 却会被还原成固体的钒卤化物。TiCl<sub>4</sub> 气体与钒卤化物固体、HCl 以及过量的 H<sub>2</sub> 分离后，所制得的精四氯化钛含 VOCl<sub>3</sub> 小于 0.008%。将氯化排出的气体与天然气混合(500~900°C)，也可除去钒及其它杂质<sup>[40]</sup>。

当 TiCl<sub>4</sub> 被蒸馏时，油类能用来粘合 VOCl<sub>3</sub>。故有一种过程，对粗四氯化钛中每一份

重量的  $\text{VOCl}_3$ ，均添加以 1~8 份重量的  $\text{TiCl}_3$  和 0.2~3 份重量漂洗的矿物油。再将此混合物加热至  $120^\circ\text{C}$  以上至少 5 分钟，然后将  $\text{TiCl}_4$  蒸馏分离，精四氯化钛中含  $\text{VOCl}_3$  小于 0.001% (重量)<sup>[29]</sup>。在另一种过程中，使粗四氯化钛的蒸汽在高温下与某种有机处理剂(如动物油或植物油，腊或诸如肥皂，脂肪酸，脂肪醇等等的一种衍生物)的液体溶液或细颗粒分散体相接触<sup>[43]</sup>。肥皂(例如硬脂酸钠)应用于另一过程<sup>[42]</sup>；粗  $\text{TiCl}_4$  与肥皂相混合后，在  $90\sim 150^\circ\text{C}$  下沸腾 0.01~2 小时，然后通过一传热表面，将  $\text{TiCl}_4$  蒸馏掉，而肥皂以及不挥发性的钒化合物则沉积留在热交换表面上。

## 4. 分 析

红外线光谱技术，对检测工业生产的  $\text{TiCl}_4$  中的杂质，十分有用； $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CCl}_4$  以及三氯乙酰氯化物均可用红外线检测<sup>[60]</sup>。为此已设计了一种连续检测装置<sup>[124]</sup>。检测过程很简单，因为  $\text{TiCl}_4$  的光谱谱线不多(位于  $700\sim 5,000$  厘米<sup>-1</sup>之间)。

在工业生产的  $\text{TiCl}_4$  中，气体杂质有  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{COCl}_2$  以及某些有机化合物<sup>[60]</sup>，它们的溶解度经测定如下(见表)：

气 体 在 $\text{TiCl}_4$ 中 的 溶 解 度		
气 体	温 度 $^\circ\text{C}$	浓 度 %
$\text{Cl}_2$	0	11.5
	135	0
$\text{HCl}$	20	0.12
	120	0.05
$\text{COCl}_2$	20	60
	1,000	0

湿法 钒酸盐可用  $\text{Fe}^{+2}$  来滴定， $\text{Fe}^{+2}$  从  $\text{Fe}^{+3}$  电解而得<sup>[83]</sup>。

至于二价或三价铁，可先将试样在  $4\text{NH}_2\text{SO}_4$  中水解后，用 2,2'-二吡啶基或 O-菲绕啉测定。氟化物是与硼酸盐粘合的<sup>[100]</sup>。

测定微量铁是先在  $7\text{N HCl}$  液中水解，接着用  $\text{HNO}_3$  将  $\text{Fe}^{+2}$  氧化成  $\text{Fe}^{+3}$ ，再萃取入醋酸戊酯，并用  $\text{HCl}$  液将萃出物洗涤至不含 Ti 为止，然后用硫代氰酸盐测定<sup>[122]</sup>。

测定硫(含量少至 0.01% S)是先氧化成硫酸盐，再在有磷酸的条件下用金属铬还原成硫化物，然后在醋酸镉中吸附<sup>[112]</sup>。

## 参 考 资 料

- |                    |                                   |
|--------------------|-----------------------------------|
| [1] 美国专利 3,203,880 | [9] 美国专利 3,074,777                |
| [2] 西德专利 1,175,210 | [10] 英国专利 897,904                 |
| [3] 捷克专利 101,836   | [11] 意大利专利 618,326                |
| [4] 捷克专利 97,317    | [12] 英国专利 909,245                 |
| [5] 西德专利 1,126,143 | [13] 美国专利 3,043,655               |
| [6] 英国专利 921,531   | [14] 美国专利 3,149,911, 英国专利 929,207 |
| [7] 美国专利 3,017,254 | [15] 美国专利 3,144,303               |
| [8] 美国专利 3,156,527 | [16] 苏联发明证书 138,599               |

- [17] 美国专利 3,156,630
- [18] 苏联发明证书 141,307
- [19] 美国专利 3,108,854
- [20] 美国专利 3,118,732
- [21] 美国专利 3,238,023
- [22] 澳大利亚专利 257,750
- [23] 法国专利 1,361,182; 西德专利 1,225,625; 英国专利 1,050,527; 加拿大专利 747,819; 比利时专利 634,379
- [24] 加拿大专利 757,555
- [25] 苏联发明证书 161,492
- [26] 苏联发明证书 159,900
- [27] 美国专利 3,171,719
- [28] 法国专利 1,390,092; 西德专利 1,201,821; 英国专利 1,065,683; 澳大利亚专利 247,290; 美国专利 3,359,065
- [29] 法国专利 1,393,928; 美国专利 3,253,885; 加拿大专利 762,846; 荷兰专利 64,05780
- [30] 法国专利 1,362,336
- [31] 比利时专利 652,559
- [32] 美国专利 3,320,023
- [33] 美国专利 3,261,664
- [34] 英国专利 1,043,740
- [35] 美国专利 3,258,064; 英国专利 1,046,140; 西德专利 1,226,091; 加拿大专利 750,292
- [36] 苏联发明证书 173,002
- [37] 加拿大专利 752,774
- [38] 苏联发明证书 177,618
- [39] 苏联发明证书 219,205
- [40] 苏联发明证书 177,619
- [41] 法国专利 1,460,362
- [42] 法国专利 1,461,271; 英国专利 1,126,079; 西德专利 1,243,165; 澳大利亚专利 260,555
- [43] 法国专利 1,466,678; 英国专利 1,091,271; 西德专利 1,263,731
- [44] 美国专利 3,389,957
- [45] 法国专利 1,455,259; 英国专利 1,115,941; 西德专利 1,258,402
- [46] 法国专利 1,484,318
- [47] 荷兰专利 66-10171; 英国专利 1,101,195
- [48] 法国专利 1,456,043
- [49] 法国专利 1,457,538; 荷兰专利 66-12455; 西德专利 1,271,693
- [50] 荷兰专利 66-18478; 英国专利 1,116,616; 法国专利 1,507,015; 西德专利 1,275,518
- [51] 英国专利 1,074,606; 荷兰专利 66-01739; 西德专利 1,278,418
- [52] 苏联发明证书 203,251
- [53] 苏联发明证书 203,648
- [54] 法国专利 1,522,065
- [55] 荷兰专利 67-07261; 法国专利 1,525,825
- [56] 荷兰专利 67-12172; 法国专利 1,503,621
- [57] 荷兰专利 67-17580
- [58] 苏联发明证书 219,206
- [59] 法国专利 1,144,050
- [60] Труды. Всес. Научн. 1960, 46, 116~121.
- [61] Титан и его сплавы, Сборник, 1961, **5**, 28~33.
- [62] Титан и его сплавы, Сборник, 1961, **5**, 102~114.
- [63] Титан и его сплавы, 1961, **5**, 120~134.
- [64] Титан и его сплавы, 1961, **5**, 135~142.
- [65] Титан и его сплавы, 1961, **5**, 181~187.
- [66] Титан и его сплавы, 1961, **5**, 195~200.
- [67] Титан и его сплавы, 1961, **5**, 251~253.
- [68] Титан и его сплавы, 1961, **5**, 279~281.
- [69] Вестник киевского университета, Серия Асмон. Физ. и Химия, 1961, № 1, p. 115~118.
- [70] U. S. Bureau of Mines, Rept. Invest. № 5763 (1961).
- [71] Цветные Металлы, 1961, **34**, № 9, 70~74.
- [72] U. S. Bureau of mines, Rept. Invest. № 5994 (1962).
- [73] Can. J. Chem., 1962, **40**, 997~1008.
- [74] Известия Акад. Наук СССР, Отдел технич. Науч., Мет. топливо, 1962, **5**, 74~80.
- [75] Титан и его сплавы, 1962, **8**, 89~97.
- [76] Титан и его сплавы, 1962, **8**, 98~100.
- [77] Титан и его сплавы, 1962, **8**, 266~272.
- [78] Труды, Всес. Научн. Числел. Алумин-Матниев. инст., 1962, **48**, 140~151.
- [79] Вестник Московского университета, Серия II, Химия, 1962, **17**, №6, 55~57.
- [80] Труды томск. госуд. университета, Серия химия, 1962, **154**, 56~62.
- [81] Trans. AIME, 1962, **224**, 120~121.
- [82] Изв. высших учебн. завед., химия и Хим. технол., 1963, **6**, №5, 751~753.
- [83] Укр. хим. журнал. 1963, **29**, №10, 1088~1092.
- [84] Indian J. Technol., 1963, **1**, № 3, 132.
- [85] Титан и его сплавы, 1963, **9**, 136~139.
- [86] Титан и его сплавы, 1963, **9**, 147~148.
- [87] Тр. Всес. Научн.-исслед. алюм.-магниев. инст., 1963, **50**, 124~134.
- [88] Журнал прикл. хим., 1964, **37**, №9, 1941~1946.
- [89] Australian J. Applied Science, 1964, **15**, 90~105.
- [90] 化学工学, 1964, **28**, №7, 607~613.
- [91] J. Less-common Metals, 1965, **9**, № 1, 20~24.
- [92] Тр. инст. Электрохим. Акад. Наук СССР, уральск. Филиал, 1965, №6, 3~9.
- [93] Тр. инст. мет.-обогащ., Акад. наук каз. СССР, 1965, **13**, 43~48.
- [94] Сб. Научн. Тр., Пермск. политехн. инст., 1965,



- № 18, 42~47.
- [95] Изв. высших учебн. заведений, цвет. мет., 1966, **9**, № 4, 70~75.
- [96] Изв. высших учебн. заведений, цвет. мет., 1966, **9**, № 5, 65~69.
- [97] Изв. высших учебн. заведений, цвет. мет., 1966, **9**, № 6, 155~164.
- [98] Химия и хим. технол., 1966, **9**, № 4, 570~573.
- [99] Тр. Сиб. технол. инст., Сб., 1966, **38**, 94~101.
- [100] Тр. инст. мет. обогащ., Акад. Наук каз. СССР, 1966, **18**, 49~57.
- [101] Изв. Акад. Наук СССР, Металлы, 1966, № 1, 61~70.
- [102] Журнал прикл. химии, 1966, **39**, № 6, 1296~1299; № 10, 2174~2178.
- [103] Журнал неорг. химии, 1967, **12**, № 1, 8~14.
- [104] Цветные металлы, 1967, **40**, № 7, 88~91.
- [105] Журнал прикл. химии, 1967, **40**, № 1, 31~36.
- [106] Журнал прикл. химии, 1967, **40**, № 2, 291~296.
- [107] Журнал прикл. химии, 1967, **40**, № 12, 2646~2651.
- [108] Сб. Тр. Всес. Научн.-исслед. проект. инст. титана, 1967, **1**, 93~97.
- [109] Сб. Тр. Всес. Научн.-исслед. проект. инст. титана, 1967, **1**, 169~172.
- [110] Изв. Акад. Наук СССР, Металлы, 1967, № 6, 70~80.
- [111] Мет. цвет. редк. метал. Акад. Наук СССР, инст. мет. 1967, 151~155.
- [112] Журнал анал. хим., 1967, **22**, № 7, 1080~1084.
- [113] J. Chem. U. A. R., 1967, **10**, № 1, 83~86.
- [114] Trans. Indian Inst. Metals, 1967, № 20 (12 月), 220~227.
- [115] Advan. Extr. Met. Pro. Symp. London, 1967 (1968 年出版) 501~515.
- [116] Пробл. Мет. титана, 1967, р. 48.
- [117] Тр. инст. Электрохим. Акад. Наук СССР, урал. Филиал, 1967, № 10, 49~54.
- [118] Журнал прикл. хим., 1968, **41**, № 3, 631~632.
- [119] Цветные Металлы, 1968, **41**, № 2, 65~66.
- [120] Цветные Металлы, 1968, **41**, № 4, 68~71.
- [121] Цветные Металлы, 1968, **41**, № 4, 75~76.
- [122] Заводская лаборатория, 1968, **34**, № 3, 277~278.
- [123] Изв. Акад. Наук СССР, Металлы, 1968, № 4, 69~79.
- [124] Chem. Listy, 1968, **62**, № 8, 975~979.
- [125] Сб. Тр. Всес. Научн.-исслед. проект. инст. титана, 1968, № 2, 76~78.
- [126] Technika (贝尔格莱德) 1968, **23**, № 7, 1209~1214.

译自: «The production of Titanium  
Tetrachloride», 1969 年伦敦出版