

钛的熔盐电解精炼

〔苏〕 B.Γ.哥宾克 Л.Н.安奇平 等著
Ю.Γ.奥列索夫

高玉璞 译 黎青如 校

钛的熔盐电解精炼

〔苏〕B.Γ.哥宾克 Л.Н.安奇平等著
Ю.Γ.奥列索夫
高玉璞译 黎育如校

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 3 1/2 字数 74 千字

1981年11月第一版 1981年11月第一次印刷

印数00,001~1,200册

统一书号: 15062·3728 定价0.38元

目 录

引言	1
第一章 钛精炼电解质的制备	7
1. 熔盐的制备 (电解质的主要成分)	10
2. 低价钛氯化物熔盐的制备	11
第二章 电解精炼钛废料的准备	17
1. 废料的分类	17
2. 废料的破碎	18
3. 切屑的除油、清洗和烘干	20
4. 切屑的磁选和筛分	21
5. 废料的腐蚀	21
第三章 钛的电解精炼	23
1. 一般原理	23
2. 海绵钛废料的电解精炼工艺	25
3. 电解精炼钛合金废料工艺	40
4. 电解质成分的控制	48
第四章 钛及钛合金废料电解精炼 和制取粉末的电解槽结构	51
1. 电解槽结构的概述	51
2. 对工业电解槽结构的主要要求及其实现方法	55
3. 于冷却室 (阴极室) 中刮除阴极沉积物电解槽	59
第五章 精炼电解槽的操作规程	66
1. 电解槽的安装和起动	66
2. 注入电解质	68

3. 阳极材料的装入、补加及其下降和疏松·····	69
4. 电解、阴极沉积物的刮除和取出·····	70
5. 电解槽的停工和拆卸·····	73
6. 电解槽工作时的主要故障及其排除方法·····	75
7. 一个系列中并联许多格孔的电解槽的连续工作·····	77
8. 电解槽运转时的安全技术·····	78
第六章 阴极沉积物的湿法冶金处理·····	80
1. 处理沉积物的设备-工艺流程·····	80
2. 钛粉生产过程的安全技术问题·····	84
第七章 电解钛的质量和物理化学性质·····	87
第八章 电解精炼钛的熔炼·····	93
第九章 电解精炼钛的应用·····	98
1. 致密结构件的制造·····	98
2. 过滤器的生产·····	100
3. 钛焊接电极和熔接电极的制备·····	101
4. 除气剂的生产·····	102
5. 钛粉在其它国民经济部门中的应用·····	102
第十章 电解精炼处理废钛的技术经济效果·····	104

引 言

金属钛是一种结构材料，具有一系列可贵的性能：密度小、强度高、对许多侵蚀性介质具有很好的化学稳定性和较高的耐热强度。

由于钛的特殊机械性能和物理性能在某些情况下超过不锈钢和许多轻金属合金，所以它愈来愈引起人们的注意。不久前，钛还被人们称为未来的金属，而今天，它已在喷气飞机、导弹技术、造船、化工机械、无线电技术和其它许多国民经济部门中获得了广泛应用。

钛的基本物理性质

原子序数	22
原子量	47.90
纯 α -Ti的密度 (25°C), 克/厘米 ³	4.507
纯 β -Ti的密度 (900°C), 克/厘米 ³	4.320
线性膨胀系数 (20~700°C)	10.7×10^{-6}
相变点 $\alpha \rightarrow \beta$, °C	882.5
熔点, °C	1660 ± 4
沸点, °C	3260
热容, 卡/克分子·度	α -Ti $5.28 + 2.47T \times 10^{-3}$ β -Ti $4.61 + 1.91T \times 10^{-3}$
热导率 (50~700°C), 卡/厘米·秒·°C	0.037~0.031
比电阻, 欧姆·厘米	(20°C) 42×10^{-6} (882°C) 182×10^{-6}

钛的基本机械性能

弹性模数, 公斤/毫米 ²	11800
强度极限, 公斤/毫米 ²	退火后 57.6 冷变形后 88.6
屈服点, 公斤/毫米 ²	退火后 43.6 冷变形后 70.4

延伸率, %	退火后 冷变形后	28.0 4.0
硬度, HB	退火后 冷变形后	180 260

美国矿物局从1945年开始就组织了对克劳尔法的工业流程问题的研究工作, 并于1948年首次得到了3吨海绵钛。目前, 美国、英国和日本是国外钛金属的最大生产者。

1970年美国海绵钛的生产能力每年约为31000吨, 1967~1968年海绵钛的年产量为14500吨。1970年日本海绵钛的生产能力为8000~10000吨, 1967~1968年海绵钛的年产量为4000~6000吨。英国每年约为2000吨。

苏联钛的工业生产始于1953年, 并且发展速度很快。现在苏联已成为世界上钛金属的最大生产者。

苏联和其他国家一样, 从钛进入工业规模生产后, 就出现了钛废料的利用问题。迄今为止, 在用钛生产制件的过程中, 材料的利用率仅为投入海绵钛总量的15~20%, 即在海绵钛的生产和加工(熔炼、铸造、机械加工, 等等)过程中有80~85%的钛变成切屑和切头等形式的废料。

所有合格的废料, 即仅仅表面被氧化和各种牌号合金没有混杂在一起的废料, 都可以由加工部门在冶炼钛锭时, 配入炉料使用。占废钛总量50%的不合格废料, 由于含有大量的氧、氮和许多其它杂质, 以及由于意外混入的各种不同牌号合金中含有许多未控制的合金元素(如铝、锰、钒、锡和其它元素), 在冶炼钛锭时, 不能配入炉料。

目前, 不合格钛合金废料的主要利用方法如下:

- (1) 在熔融介质中进行电解精炼;
- (2) 钛废料通过熔盐中钛的低价氯化物进行热精炼;
- (3) 将钛废料氯化成四氯化钛;

(4) 在矿热炉中将废钛冶炼成钛渣;

(5) 用钛废料制造异形铸件;

(6) 用废钛生产钛铁和使钢合金化。

将不合格废钛加工成钛渣、四氯化钛和钛铁,即加工成中间产品,这是最简便的方法。因为不需要大的用于生产组织的基本投资,并且能很快取得经济效果。用上述方法几乎可以加工全部钛废料。

但是,只有在工业上还没有掌握将废钛直接加工成金属钛的更为先进的方法之前,上述方法才可以被认为在经济上是合理的。钛的电解精炼就属于直接加工成金属钛的一种方法。

1953~1954年苏联黑色金属中央科学研究院、全苏铝镁研究院等单位开始对钛的电解精炼进行研究。根据文献报道,大概在同一时期美国矿物局也开展了此项工作的研究,并于1959~1961年在电流强度为10000安培的半工业性电解槽上进行试验。

钛电解精炼设备、工艺流程示于图1。

苏联和其他国家的许多研究工作者的工作表明:电解精炼的潜力很大,它可以使我们:

(1) 从不合格废钛得到优质钛,而从不合格废钛合金得到除去有害杂质(O、Fe、C、Si等)但保留某些合金元素的钛;

(2) 由海绵钛制取高纯钛,其纯度与碘化法得到的高纯钛相同,但成本低得多;

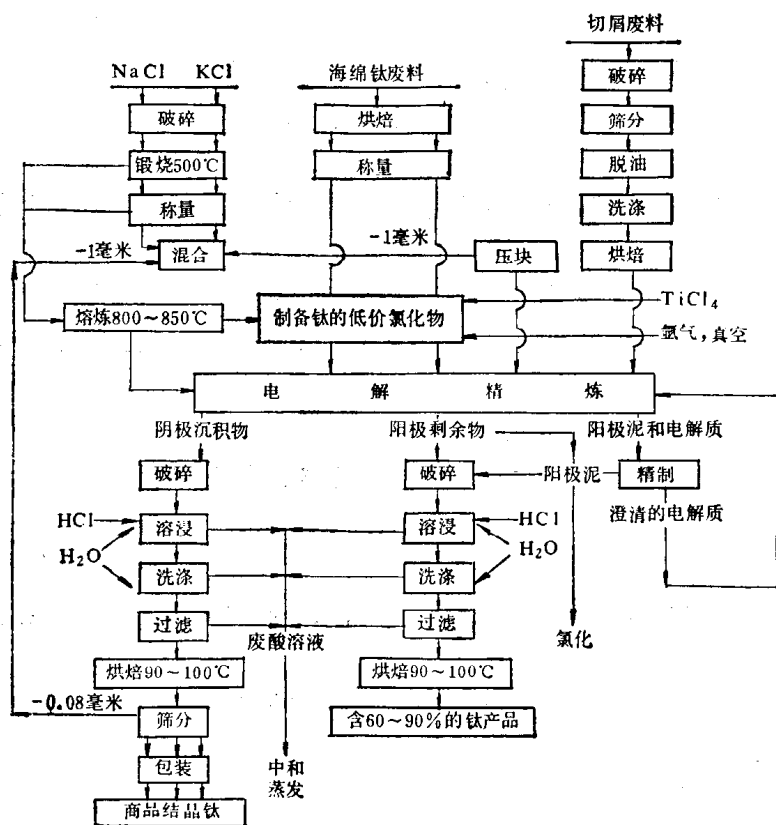
(3) 由粗钛制取商品钛,粗钛为:

(a) 用Al、Mg和其它还原剂直接还原钛精矿或矿石中的 TiO_2 所得到的产品;

(b) 对 TiCl_4 、 TiO_2 等钛的化合物进行电解所得到的产品。上述用直接还原或电解制取粗钛的方法有无前途与电解精炼的前景紧密相关。

(4) 制取用于粉末冶金和用于其它特殊目的的具有一定粒度组成的钛粉。

1967年苏联钛研究所完成的技术经济计算指出：假定生



(a)

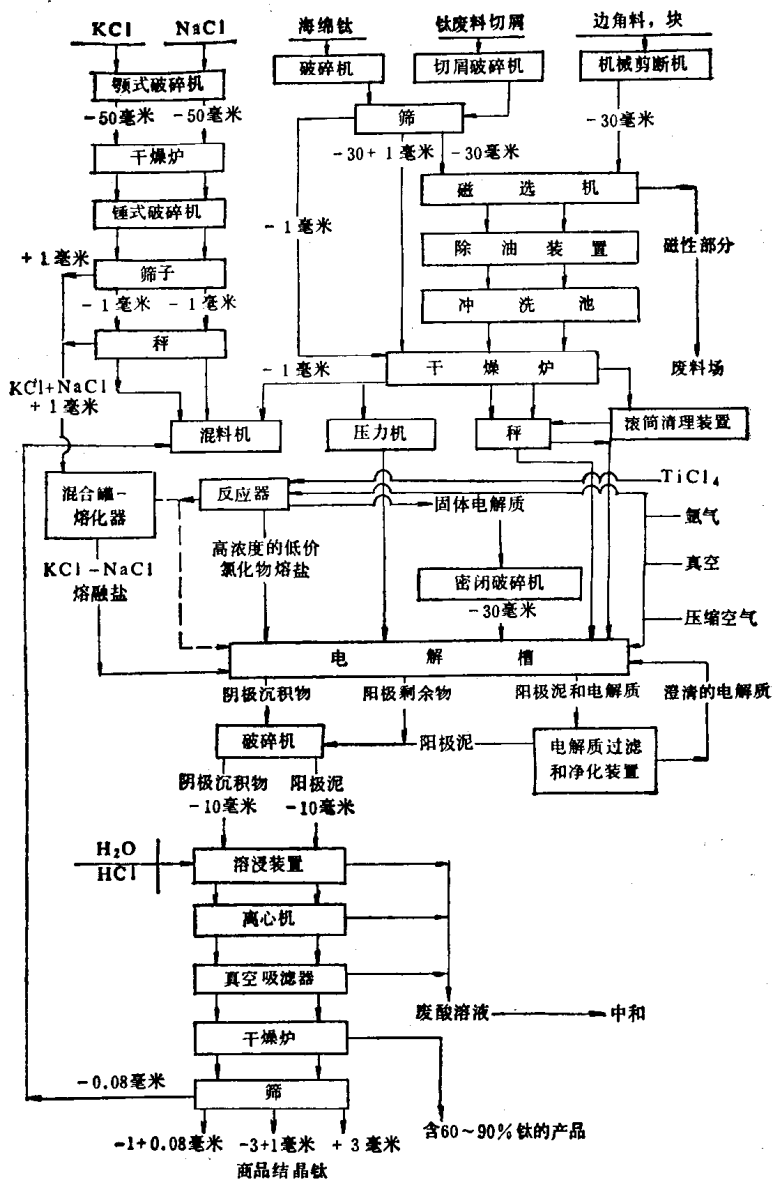


图 1 钛电解精炼工艺 (a) 和设备 (b) 流程图

产规模为每年3000吨的车间，采用试验所取得的技术条件，电解精炼钛的成本为2600卢布/吨，而今后有希望使这一成本降至1200卢布/吨。根据美国矿物局的报导：电解精炼钛的成本为1.2美元/公斤。

1967年在美国销售市场上，出现了3种型号的电解精炼钛：E-90（布氏硬度90）、E-75（布氏硬度75）和E-60（布氏硬度60），此3种型号金属的售价相应为3780卢布/吨、7072卢布/吨和49725卢布/吨。

从近年出版的文献可得出下述结论：电解精炼方法不仅用于获得不同形式的产品（大颗粒结晶和金属粉末、高纯金属与合金），而且可应用于许多难熔金属的精炼。因此，它是一种通用的方法。

苏联一些研究工作者和美国矿物局于1960~1966年期间进行的许多研究工作表明：钛、锆、铍、钒、钽、钼、铀、钽和一些其它金属的电解精炼原则上是可能的。试验结果指出，所研究的设备工艺流程不仅用来电解精炼废钛，而且在必要时，也可用来制备一系列其它高纯难熔金属。

参 考 文 献

[1] Гармата В.А. и др. Металлургия титана. Изд-во “Металлургия”, 1968.

[2] Гопиенко В.Г., Гопиенко Вал. Г. Электролитическое рафинирование тугоплавких металлов. Цветметинформация, 1969.

[3] Сучков А.Б. Электролитическое рафинирование титана в расплавленных средах. Изд-во “Металлургия”, 1970.

[4] Гопиенко В.Г., Сандлер Р.А. Отходы металлического титана и их использования. Легкие металлы ЦИИН, 1965. с.138~169.

第一章 钛精炼电解质的制备

钛电解精炼时采用含钛 0.5~5% (呈低价氯化物状的 TiCl_2 、 TiCl_3) 的碱金属或碱土金属的氯化物熔盐做电解质。

以氯化钠为主要成分的电解质, 氯化钠和氯化钾等克分子混合物电解质, 氯化钾和氯化锂等克分子混合物电解质以及 NaCl-KCl-MgCl_2 三元系电解质(图 2-5)都获得了广泛应

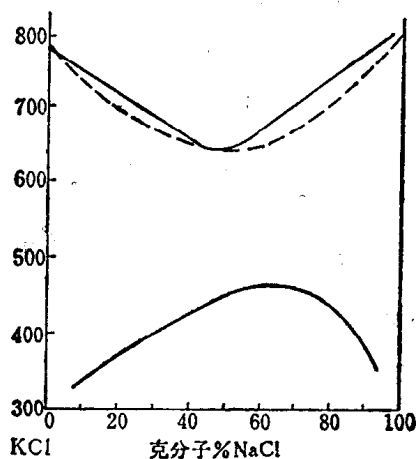


图 2 NaCl-KCl 系熔度图^[1]

用。电解质的损耗与阴极沉积物中的夹盐率有关, 制取粉末时, 阴极沉积物的夹盐率为 50%; 制取大颗粒结晶时, 阴极沉积物的夹盐率为 20%, 制取 1 吨金属钛电解质的损耗约为 1~0.4 吨。

钛精炼电解质的制备经下述两个主要步骤: 一个是准备碱金属和碱土金属的氯化物熔盐 (电解质的主要部分), 另

一个是制备高浓度的低价钛的氯化物熔盐($\text{TiCl}_2, \text{TiCl}_3$)。

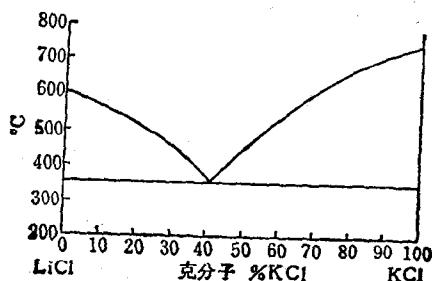


图 3 KCl-LiCl系熔度图^[2]

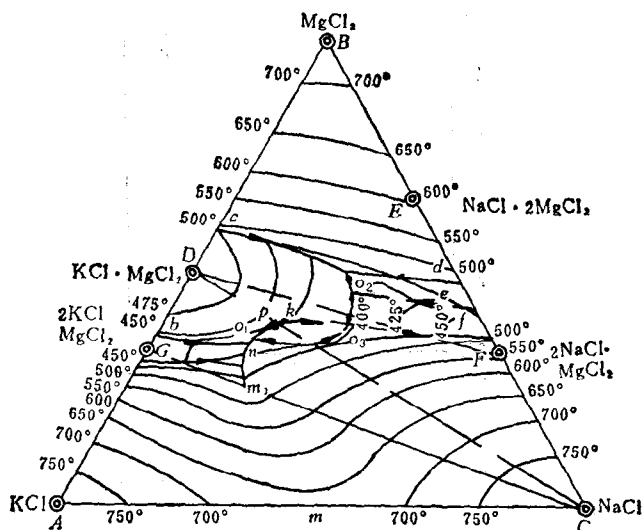


图 4 MgCl_2 -KCl-NaCl系熔度图^[3]

将高浓度的低价钛氯化物熔盐溶于纯熔盐中，使电解质具有一定浓度的低价钛，这一操作可在专门容器或直接在电解槽中进行。

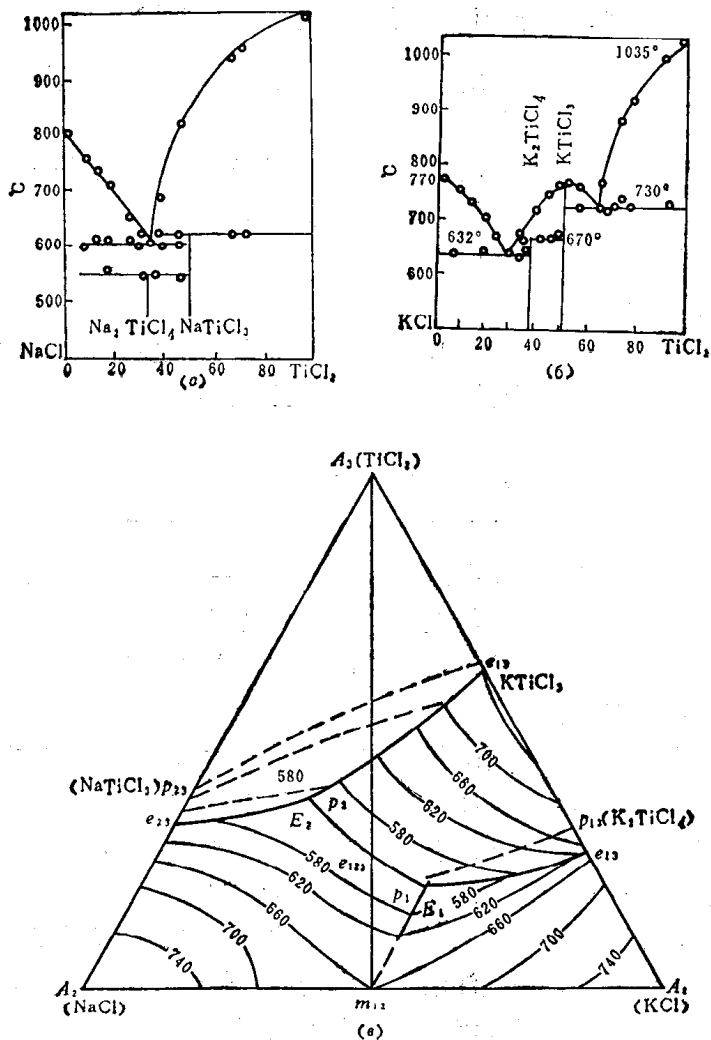


图 5 含钛氯化物盐系熔度图
 (a) NaCl-TiCl₄(4); (b) KCl-TiCl₄(5); (c) NaCl-KCl-TiCl₄(6)

1. 熔盐的制备（电解质的主要成分）

超级氯化钠和纯度级氯化钾，从还原车间和蒸馏车间返回的氯化镁以及光卤石流程生产镁的电解质（含 MgCl_2 至 10%）都是制备电解质的主要成分。至于采用上述哪一种熔盐，取决于生产组织的具体情况和过程的工艺条件。在钛镁联合企业中，采用生产镁的电解质作为制备电解质的主要成分是最经济的。

当采用纯盐（ NaCl 、 KCl ）做电解质的主要成分时，电解精炼车间必须附设有盐的破碎工段、烘干工段和混合工段。

用颚式破碎机来破碎盐（压实和烧结的盐），破碎至小于10毫米的粒度。盐在温度为 $500\sim 550^\circ\text{C}$ 连续运行的回转窑中烘干，烘干后，盐中剩余水分的含量一般不超过 0.3%。在破碎、烘干和混合的工序中盐的损失不超过 1%。

当采用生产镁的电解质时，电解精炼车间就不再需要破碎和烘干工序。

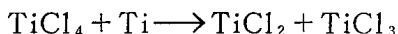
上述电解质以熔融状态装在真空罐^①中，由电解镁车间运至电解钛车间，并注入专门的混合罐中。在个别情况下可以将熔盐注入反应器或直接注入电解槽内。混合罐用来贮存电解质，使电解质与阳极泥和金属镁沉淀分离以及调整熔盐成分。熔盐中有金属镁存在时，会使电解槽中的低价钛浓度发生很大变化，阳极泥沾污阴极金属，使过程工艺指标变坏，沉淀后的阳极泥沉积在混合罐底部，而金属镁浮在熔盐

① 用真空罐取电解质时，必须将提取管浸入距熔盐液面约200毫米处，以免阳极泥进入熔盐。

表面，可用勺将镁从熔盐表面全部取出。

2. 低价钛氯化物熔盐的制备^[7,8]

1957~1960年全苏铝镁研究院制定了高浓度的低价钛氯化物熔盐的制备工艺，其工艺流程是用废海绵钛或铁屑在有固态或熔融盐存在的情况下，使四氯化钛进行不充分的还原：



采用直径 $\phi 800 \sim 1200$ 毫米的不锈钢罐作为反应器（图6），罐的上部设有水冷法兰，用盖将其密封盖紧。在盖上有加盐和加料用的密封贮料槽，取样器，液面计，疏松器，插热偶套管的密封，通四氯化钛和挤压熔盐用的导管，以及通氩气和抽真空用的连接管。

用固态物料制备钛的低价氯化物熔盐时，将盐（氯化钠，氯化钾或者生产镁的电解质）烘干和破碎（1~5毫米粒度）后送进混料器进行混合，同时将粒度小于1毫米的海绵钛废料或不合格的电解钛也由贮料槽加入混合器。

将含钛20%左右的物料经密封贮料槽加入反应器中。

为了除去残余水分和吸附气体，反应器在真空下（剩余压力为1毫米汞柱）被加热至 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，然后在氩气氛下加热至 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 。当过程温度为 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 时，将反应器抽至剩余压力为400毫米汞柱的真空，然后往反应器中通入四氯化钛，通入速度为每小时100~150公斤。

采用固态炉料和表面积大的废料（小于0.25毫米）可以使开始通四氯化钛时的温度降至 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ ，并且整个过程在无四氯化钛过剩压力下进行，通入的四氯化钛将100%被吸收。四氯化钛通入速度波动于每小时100~300公斤之间。

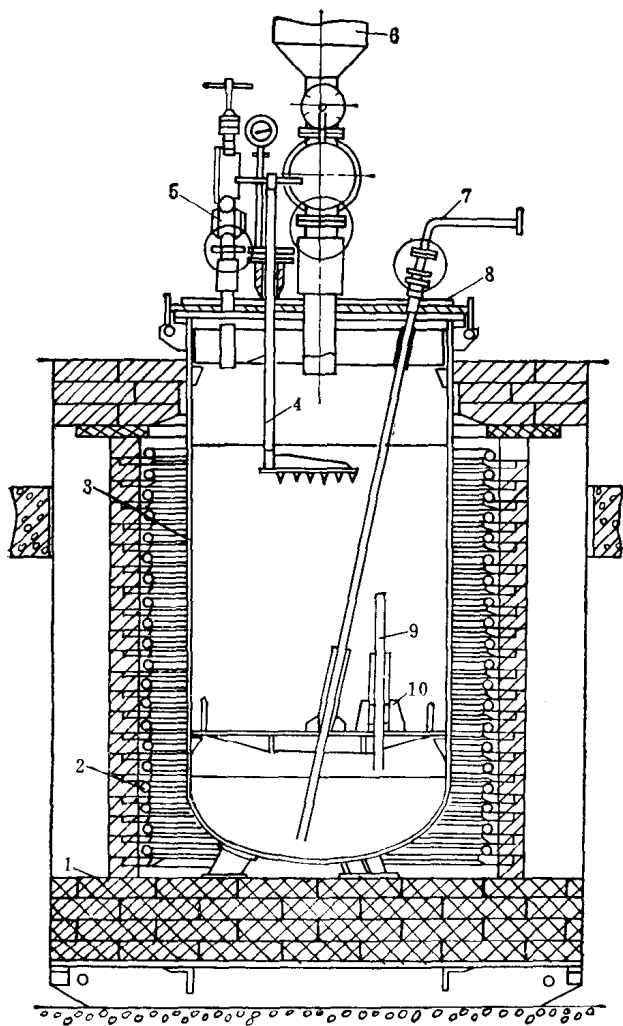


图 6 制备低价钛氯化物的反应器

1—炉子；2—加热器；3—反应器；4—导料装置；5—取样器；6—加料用的贮料槽；7—通四氯化钛用的导管；8—反应器上盖；9—排熔盐用的导管；10—格孔板

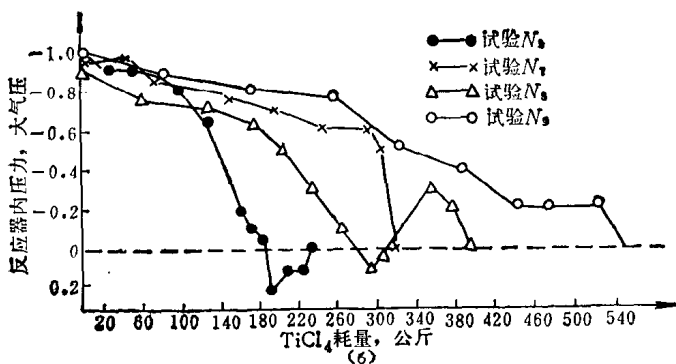
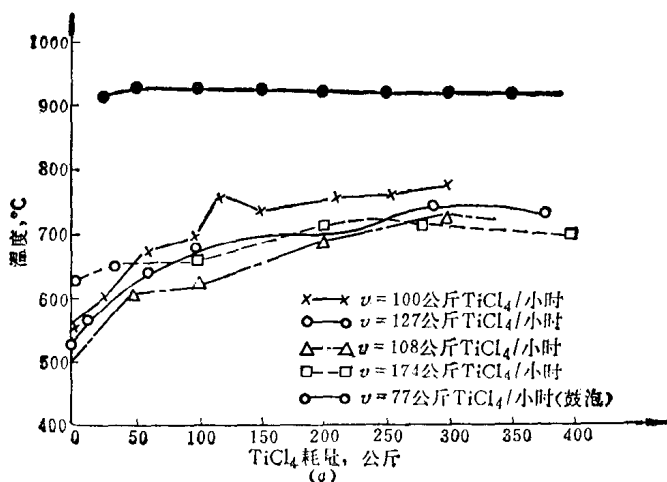


图 7 制备低价钛氯化物过程中参数的变化

(a) 温度; (b) 压力