

钛冶金分析实用方法

钛冶金分析实用方法

冶金工业部有色金属研究院广东分院编

广东人民出版社

06317

75.251
248.15
C.2

钛冶金分析实用方法

冶金工业部有色金属研究院广东分院编



钛冶金分析实用方法

冶金工业部有色金属研究院广东分院编

广东人民出版社出版

广东省新华书店发行

广东新华印刷厂印刷

1974年6月第1版 1974年6月第1次印刷

印数 1—3,000册

统一书号 15111·75 定价 0.46元

内 容 提 要

本书叙述了钛冶金工艺的原料、中间产品、最终产品以及辅助材料、废气、废渣的化学分析方法。可供从事钛冶金分析的工作人员和有关院校师生参考。

43474

毛主席语录

人的正确思想是从那里来的？是从天上掉下来的吗？不是。是自己头脑里固有的吗？不是。人的正确思想，只能从社会实践中来，只能从社会的生产斗争、阶级斗争和科学实验这三项实践中来。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

在伟大领袖毛主席“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针指引下，我国的钛冶金工业正在迅速发展。随着为数众多的钛工厂、车间的建立，势必要有一套较系统而实用的分析方法与之适应。

根据钛冶金工艺的实际需要，并考虑到当前一些工厂化验室的具体情况，我们编写了本书，供有关工厂化验室分析工作人员和有关院校师生参考。

本书中的分析方法，大部分已在一些单位中使用过，其中有些方法是我们与冶金工业部有色金属研究院分析室的同志们在工厂中和工人同志共同建立的，这次编写，作了一些必要的修改和补充。

由于我们水平有限，本书难免存在问题和缺点，希望同志们给予批评指正。

冶金工业部有色金属研究院广东分院

目 录

第一章 绪论	1
第二章 海绵钛的分析	4
第一节 硅的测定	5
(一)不分离钛—钼蓝比色法	5
(二)水解分离钛—钼蓝比色法	10
第二节 铁的测定	12
第三节 氯的测定	15
(一)比浊法	15
(二)容量法	17
第三章 四氯化钛的分析	20
第一节 硅的测定	21
(一)不分离钛—钼蓝比色法	21
(二)萃取分离钛—钼蓝比色法	23
第二节 铁的测定	25
第三节 钒的测定	26
第四节 铝的测定	28
第五节 镁的测定	31
第六节 锰的测定	34
第七节 铜的测定	36
(一)铜试剂萃取比色法	36
(二)铜试剂铅盐萃取比色法	38

第八节 游离氯的测定	39
(一)碘量法	39
(二)联苯胺比色法	41
第九节 色度的测定	42
第十节 固液比的测定	43
附一 低沸点馏出物的分析	44
(一)四氯化钛的测定	44
(二)四氯化硅的测定	46
附二 四氯化钛中硅铁钒的炉前快速测定	47
(一)硅的测定	48
(二)铁的测定	49
(三)钒的测定	50
第四章 高钛渣的分析	52
第一节 钛的测定	52
第二节 铁的测定	58
第三节 锰的测定	61
(一)亚砷酸钠—亚硝酸钠容量法	61
(二)硫酸亚铁铵容量法	65
第四节 硅的测定	67
第五节 磷的测定	69
第六节 铝的测定	72
(一)络合滴定法	72
(二)铝试剂比色法	76
第七节 钙的测定	77
第八节 镁的测定	81
第九节 钒的测定	83
(一)硫酸亚铁铵容量法	83

(二)磷钒钨酸比色法	85
第五章 钛铁矿精矿的分析	88
第一节 钛的测定	89
(一)焦硫酸钾熔融法	89
(二)碱熔法	92
第二节 全铁的测定	92
第三节 磷的测定	94
(一)磷钒钼酸比色法	94
(二)钼蓝比色法	97
第四节 硅的测定	98
(一)重量法	98
(二)钼蓝比色法	100
第五节 铝的测定	102
(一)络合滴定法	102
(二)铬天青—S比色法	104
第六节 钙和镁的测定	106
第七节 锰的测定	109
(一)容量法	109
(二)比色法	111
第八节 亚铁的测定	112
(一)盐酸—氟化物分解法	112
(二)硫酸—氢氟酸分解法	113
第九节 钒的测定	114
第十节 钴(钨)的测定	116
(一)磷酸二丁酯萃取—二甲酚橙比色法	116
(二)络合滴定法	118
第十一节 铈和钼的测定	120

第十二节 稀土总量的测定	124
第十三节 锡的测定	127
第十四节 铬的测定	129
第六章 氯化残渣和收尘渣的分析	132
第一节 钛的测定	132
第二节 炭的测定	133
第三节 锆的测定	134
第四节 亚铁的测定	136
第五节 全铁的测定	137
第六节 锰的测定	138
(一)亚砷酸钠—亚硝酸钠容量法	138
(二)硫酸亚铁铵容量法	139
第七节 铝的测定	140
第八节 钙的测定	141
第九节 镁的测定	143
第十节 硅的测定	144
(一)钼蓝比色法	144
(二)硫酸脱水重量法	145
第七章 氯化尾气的分析	147
第一节 氯的测定	147
第二节 二氧化碳的测定	151
第三节 氧的测定	152
第四节 一氧化碳的测定	152
第五节 氮的测定	153
第八章 石油焦和沥青的分析	154
第一节 水分的测定	154
第二节 挥发分的测定	155

第三节	炭的测定	155
第四节	灰分的测定	156
第九章	氯化物的分析	157
第一节	全钛的测定	157
(一)	容量法	157
(二)	过氧化氢比色法	158
(三)	变色酸比色法	159
第二节	二价钛和三价钛的测定	161
第三节	全铁的测定	164
(一)	容量法	164
(二)	比色法	164
第四节	亚铁的测定	165
第五节	锰的测定	166
第六节	铝的测定	167
第七节	钙的测定	168
第八节	镁的测定	169
第九节	氯的测定	170
第十节	钠的测定	172
第十章	电解粗产品的分析	175
第一节	钛的测定	175
第二节	铁的测定	176

第一章 绪 论

一、钛的性能和用途

钛为银白色、具有展延性的金属，熔点为 1725°C ，沸点约 3260°C 。钛与其他金属相比具有如下优异的性能：

(一)比重小：比重为4.5。比铝重66.7%，比钢轻42%；

(二)机械强度高：工业纯钛的抗拉强度为50~60公斤/毫米²，比铁大一倍，比铝几乎大五倍。冷压加工后，钛的强度增加到88.6公斤/毫米²。钛基合金的抗拉强度达80~180公斤/毫米²；

(三)耐高温：在 $0\sim425^{\circ}\text{C}$ 温度范围内，钛能保持良好的机械性能，而铝在 150°C ，不锈钢在 310°C 时，就已失去它们原来的性能；

(四)耐腐蚀：钛由于具有活性而在表面上产生一层氧化膜，借此可以防止钛的继续氧化，因而能在 $550\sim560^{\circ}\text{C}$ 以下的温度中长期的连续工作。钛在冷水和热水中均不受腐蚀，也不受大气和海水的影响，与硝酸几乎不起作用。与冷的稀硫酸和各种弱碱的作用非常缓慢。只是在加热时，钛才能溶于盐酸和硫酸中，但钛却易溶于氢氟酸，即使在常温中也能溶解。

由于钛具有比重小、强度高、耐高温、耐腐蚀等性能，

目前多用作航空及宇宙航行材料，近几年来在化工设备方面的应用也逐渐增加。钛和钛合金在航空工业中主要用于制造喷气式飞机机身、发动机以及超音速飞机。在火箭、导弹和宇宙飞船上的应用，主要是用以制造发动机外壳、结构部件（蒙皮、骨架和加固部件等）以及高压容器（高压气瓶和低温液态燃料箱）、喷嘴等。在化工设备中，主要用来制造蒸馏塔、反应器、热交换器、耐酸泵、连续式漂白机、合成塔、阀门等。此外，钛和钛合金也可用于制造军舰、常规武器以及海水淡化设备等。

二、钛的冶炼方法

目前多采用金属热还原法，即镁热还原法或钠热还原法生产金属钛。这种方法，是以钛铁矿精矿为原料，与石油焦或石墨粉等混合，制成团块，在电弧炉中熔炼，制得高钛渣，再将高钛渣与石油焦混合，在氯化炉中用氯气进行氯化，制得四氯化钛。四氯化钛经过精制后，在惰性气氛中用金属镁或金属钠还原，生成金属钛和氯化钠（或氯化镁），然后用稀盐酸和水洗除氯化钠（镁热还原法用真空蒸馏法除去氯化镁），得到海绵状的金属钛，即海绵钛。

近年来也用熔融盐电解法制取金属钛。此法是以 NaCl-KCl ，或 $\text{SrCl}_2\text{—NaCl}$ ，或 $\text{CaCl}_2\text{—NaCl}$ 为熔体，加入四氯化钛制成电解质，在大约 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 时进行电解，在阴极得到金属钛。此法成本较低，但历史较短，目前工业规模的生产大体上处于实验阶段。

钛的冶炼方法可用下图表示：

三、钛冶金分析的任务

钛冶金分析的任务，是通过 对钛冶金工艺过程的原材料、中间产品和最终产品（金属钛）以及废气废渣等进行成分分析，提供可靠的数据，以便有效地控制生产和鉴别产品的质量，从而能够降低成本，提高质量，多快好省地生产金属钛，加速我国的社会主义建设。

钛冶金分析是钛冶金工业必不可少的组成部分。钛冶金分析工作者不仅要熟悉现有的分析方法，努力提高分析操作技术，而且要根据生产发展的需要，不断改进现有的分析方法，设计和选用更先进的分析方法，以便不断提高分析工作质量。

第二章 海绵钛的分析

所谓海绵钛即海绵状的金属钛，是钛冶金过程的最终产品，需作准确的分析。

海绵钛试样象其他任何试样一样，要求其所含杂质分布均匀，有代表性。但海绵钛在其形成过程中杂质有偏析现象，分布极不均匀。为了得到均匀的、有代表性的海绵钛试样，要严格按照一定的程序进行取样和加工。通常是：用缩分法在每批混匀的产品中取出10公斤，全部破碎到小于10毫米的粒度，再缩分到1公斤。其中0.9公斤作拉伸（或硬度）试验的试样；0.1公斤再全部破碎到小于2毫米粒度，作为测定氯、氮、氧、碳元素的试样。铁、硅元素的试样采用拉伸（或硬度）试验铸锭的车屑。

为了制备供测定铁、硅和作拉伸（或硬度）试验的试样，可将上述缩分得到的0.9公斤海绵钛压成一定直径的圆锭，在真空自耗电弧炉中熔铸成锭，然后用车刀车去外皮，继续车削所得的车屑，即可用于分析。

最常用的溶解海绵钛的方法是用氢氟酸溶解。金属钛很易溶于氢氟酸中，生成三价钛的氟化物，并放出氢气。反应时放出大量的热，故氢氟酸要逐渐加入，避免由于反应过于剧烈而使氯、硅等欲测元素挥发损失。

氢氟酸能严重腐蚀玻璃，将玻璃的组分引入溶液中。故溶解应在塑料器皿内进行，并且在溶完之后加入足够的硼酸

将氢氟酸掩蔽。

在某些场合下，海绵钛也可用浓硫酸和硫酸铵（或硫酸钾）的混合物、稀硫酸或稀盐酸溶解。在坩埚中用焦硫酸钾熔融也能很好地分解金属钛。

第一节 硅 的 测 定

（一）不分离钛—钼蓝比色法

在微酸性溶液中，硅与钼酸铵反应，形成黄色的硅钼杂多酸，俗称硅钼黄。在硅钼黄分子中，硅与钼的原子比是1:12，一般以分子式 $H_8[Si(MO_2O_7)_6]$ 表示。

硅钼酸分 α 型和 β 型两种。 β 硅钼酸不管以钼黄形式或将其还原为钼蓝形式进行比色，其光密度值都比 α 硅钼酸大，故一般以 β 型硅钼酸的形式进行硅的比色测定。 β 硅钼酸在酸度较高时（ $pH1.0 \sim 1.5$ ）形成； α 型硅钼酸在酸度较低时（ $pH2.3 \sim 3.9$ ）形成。

α 硅钼酸比 β 硅钼酸稳定， β 硅钼酸经过长时间放置后，能逐渐转变为 α 型；但 α 硅钼酸一经形成之后，就不能再转变为 β 型。故用钼蓝法测定硅时，不仅要控制好硅钼黄显色时的酸度（加入钼酸铵后溶液的酸度，保持在 $pH1.0 \sim 1.5$ 之间），并且，加入钼酸铵之后，不要长久放置，钼黄显色完全后及时将其还原为钼蓝。

大量钛存在时，妨碍硅完全显色，使测定结果偏低；钛的浓度愈大，影响愈显著。

钛的干扰作用的机理尚不十分清楚，可能是由于钛与钼酸铵反应，形成溶解度很小的钼酸钛（白色沉淀），使溶液中钼酸根浓度相对降低，影响硅钼酸发色完全。

为了消除钛的干扰,可采用三种办法:

1.少取样。即尽量减少钛在溶液中的浓度,把由于钛的存在而造成的误差限制在允许误差范围以内;

2.在钼黄显色阶段加入大量钼酸铵;

3.将钛预先分离。分离的方法,可将试样的氢氟酸溶液在沸水浴中加热,使钛以结晶状的偏钛酸形式从溶液中析出;或将试样的氢氟酸溶液通过阴离子交换柱,使钛吸留在树脂上。对于钛的盐酸或硫酸溶液,可加入铜铁试剂,用氯仿将钛的铜铁试剂盐萃取除去。

本方法不分离钛,同时适当少取样,并加入大量钼酸铵消除钛的干扰。试验表明,取0.05克试样,加入10毫升20%钼酸铵溶液,测定低至0.01%的硅,硅的回收率达95~100%(如果取样量为0.1克,按同样的条件进行测定,硅的回收率约为80%)。

钼酸铵是一种弱酸弱碱盐。在溶液中,钼酸根能与氢离子结合,使溶液的酸度降低。因此,加入钼酸铵前,要适当提高溶液的酸度,使加入钼酸铵后,酸度为pH1.0~1.5。在本方法中,加钼酸铵前溶液酸度为0.5N,体积为60毫升;加入10毫升20%钼酸铵溶液后,溶液酸度为pH1.2~1.3。

硅钼酸完全发色所需的时间,与溶液的酸度、温度、钛的浓度等因素有关。钛的浓度不高于25毫克/70毫升,酸度为pH1.2~1.3,室温为29°C时,钼黄完全发色只要10分钟便已足够。如果钛的量是50毫克,上述其他条件相同,钼黄完全发色需要25分钟。在上述条件下,不管是否有50毫克钛存在,加入钼酸铵后至少在1小时内, β 硅钼酸不会转变为 α 硅钼酸。