

607859

517622

56275

T. 15

国外钛

(第十五辑 钛的电解制取)

517622

56275

T. 15

378

科学技术文献出版社重庆分社

钛 的 电 解 制 取

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА

В. С. УСТИНОВ В. А. ДРОЗДЕНКО Ю. Г. ОПЕСОВ

国 外 钒 钛 (第十五辑)

中国科学技术情报研究所重庆分所	编 辑
科学技术文献出版社重庆分社	出 版
重庆市市中区胜利路91号	
四川省新华书店重庆发行所	发 行
科学技术文献出版社重庆分社印刷厂	印 刷

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 5.50 字数: 14万
1980年12月第1版 1980年12月第1次印刷
科技新书目: 185—137 印数: 1500

书号: 15176·489

定价: 0.60元

编 者 的 话

本辑全文译载苏联1978年莫斯科冶金工业出版社出版的 В. С. Устинов 等人所著 «Электролитическое получение титана» 一书。该书根据现有的大量研究数据,介绍了钛的熔盐电解和精炼、阴极沉积物的处理、工艺设备结构以及电解制取钛的应用和经济效益。书中指出,在有色冶金中采用电解法制取纯金属是适用的。利用电解钛粉制造构件,可以提高金属利用率,获得较好的经济效益。电解法代替金属热还原法制取钛,可以降低钛的成本。

本书资料新颖,数据较全,图文并茂,注重实用,附有参考文献 171 篇。可供从事钛电解及金属电解方面的科研人员、工程技术人员、大专院校师生及技术工人参考。

本书由冶金工业部北京有色金属研究总院《钛的电解制取》翻译组董俊卿、李国勳、孙白石、袁启义、徐济民、董洪超、应铁如、陆德楨、刘春林翻译,由孟斌、王立臣、李博英、汪子和、魏明康校对。

由于水平所限,书中难免有错误和不当之处,欢迎批评指正。

前 言

苏联共产党第二十五次代表大会通过的1976—1980年发展苏联国民经济的主要内容规定,第十个五年计划期间大大提高有色金属产量。要解决这一问题,首先应广泛采用先进技术和工艺,挖掘现有潜力,采取改建某些工段和车间,同时改建整个企业的办法提高劳动生产率。这当然也包括钛镁联合企业。

由于钛作为结构材料具有独特的综合性能,如在密度低、强度高的情况下有很高的抗腐蚀性(在许多情况下高于不锈钢),因此确定了在第十个五年计划期间,必须大大提高钛的生产(增长40%)。

最近十年,钛在化学工业、化学和石油机械制造业以及有色冶金中的用量增长了20倍^[1]。钛在其它经济部门如食品和葡萄酒酿造业、黑色冶金、造纸工业中的需要量也在增长。据到20世纪末的初步预测结果,钛的需要量将增长9倍^[2]。

现时的钛制品价格比较高,原因是加工海绵钛(真空电弧熔炼,锭的轧制,机械加工)时金属利用率低,同时海绵钛本身价格也高。后者可以用现有的金属热还原法存在如下缺点来解释:过程的间歇性,设备的单位能力较小,昂贵的还原剂(金属镁)耗量大,周期性的还原和蒸馏过程难于实现机械化和自动化等。

书中以工业上重要金属——铝、镁等的生产组织以及粗铜、粗镍的精炼为例,指出,在有色冶金中采用电解法制取纯金属是适宜的。在某些方面的研究成果可看文献[3—6]。有关废钛精炼工艺的工业实验数据和电解钛粉的制取列于文献[7]中。这些数据完令人信服地表明了电解钛用于机械制造业的优越性,他们利用粉末冶金法制造结构件时,金属利用率由15—25%提高到70—85%,利用一吨电解钛可获得经济效益5000—8000卢布^[8]。

作者在本书中介绍了在以熔体电解法制取和精炼钛,阴极沉积物处理,工艺设备构造形式以及电解钛制取和应用的经济效果(并考虑到研制钛粉生产工艺及钛粉处理所积累的经验)等方面的现有研究数据。当然,从本书总的方向来说,书中没有详细讨论含钛熔体的物理化学和热力学领域的研究成果。关于工艺和结构的研究也只从能够实现的立场进行了讨论。因此应当指出,尽管在许多文献中提出了用电解法代替金属热还原法制取钛可以降低钛的成本,但是当前显然不应该把这两种方法对立起来。在未来的10—15年内,金属热还原法还将保持其作为生产钛的主要方法的作用,而在这一时期内的电解法,更正确地说,应看作是制取钛的补充方法,它可以降低许多复杂钛制品的成本,满足那些不能或很难使用致密或海绵金属的新技术部门对钛的需求,并且可减少对金属还原剂的需求。

目 录

前 言

第一章 制取和精炼钛用的电解质

1. 用作电解质基体组分的盐和混合物的主要类型.....(1)
2. 溶解钛对于碱金属和碱土金属氯化物熔盐性质的影响.....(2)
3. 含钛熔盐的制取和电解质的准备.....(3)

第二章 电极过程

1. 可溶性阳极电解的阳极过程.....(12)
2. 不溶性阳极电解.....(15)
3. 阴极过程.....(19)

第三章 钛化合物的电解

1. 原料的基本类型.....(23)
2. 钛的氧化物电解.....(24)
3. 钛的氯化物电解.....(25)
4. 钛的固体导电化合物可溶性阳极电解.....(28)

第四章 钛及其合金废料的电解精炼工艺

1. 钛及其合金的废料.....(31)
2. 氢化过程在制备供电解精炼用的钛合金废料方面的应用.....(32)
3. 制取粗大结晶金属的电解精炼工艺制度.....(33)
4. 粉末钛的制取.....(40)

第五章 阴极沉积物的湿法冶金处理

1. 钛的氯化物和氟化物在水溶液中的行为.....(43)
2. 浸出溶液成分的选择.....(45)
3. 阴极沉积物的浸出工艺制度.....(47)
4. 阴极金属的分级和干燥.....(48)

第六章 电解钛的补充处理

1. 阴极沉积物的高温真空分离.....(50)

2. 电解钛的性质 阴极金属的机械化学处理和热处理.....	(52)
--------------------------------	--------

第七章 制取电解钛的设备

1. 可溶性阳极电解槽结构.....	(56)
2. 不溶性阳极电解槽.....	(60)
3. 制备低价钛氯化物熔体的设备.....	(63)
4. 阴极沉积物处理设备.....	(63)

第八章 电解钛的应用

1. 电解钛的熔炼.....	(66)
2. 烧结钛制品的制取.....	(67)
3. 电解法在钛冶金中应用的技术 - 经济效果.....	(69)

国外钒 钛一到十五辑 总 目 录	(80)
------------------------	------

第一章 制取和精炼钛用的电解质

1. 用作电解质基体组分的盐和混合物的主要类型

在一些电解法制取钛的著作中，提到了用锂、钾、钠、镁、钡、钙及稀土元素的氯化物、氟化物、溴化物和碘化物作为电解质盐的基体组分。

在日本专利№6452 (1958) 中提出了以碱金属或碱土金属卤化物的混合物、钛的氯化物和碘化物为基体的电解质成分。电解质大致的成分如下：70% NaI, 13% (NaCl + KCl), 17% ($\text{TiI}_2 + \text{TiCl}_n$)。在日本专利№17953 (1961) 中提出了溴化物-氯化物电解质。对组分的总要求是： BaBr_2 的克分子含量应多于 NaBr 的 2/3, $\text{BaBr}_2 + \text{NaBr}$ 含量大于 90%，其余为钛的溴化物 ($2/3\text{TiBr}_2 + 1/3\text{TiBr}_3$)。为了使电解过程在低温 (低于 500°C) 下进行，日本专利№3954 (1957) 建议使用碱金属、碱土金属和稀土金属氯化物为基体并添加 5—20% 氯化钛或氟钛酸钾的电解质。提出如下组分为例：37—40% NaCl, 17—25% BaCl_2 和 30—40% RCl_3 ，式中 R 为稀土金属。

上述电解质的基体组成 (溴化物，碘化物) 价格昂贵和稀缺。单一的氟化物电解质也相当昂贵。此外，通常所用的电解槽结构材料在这种电解质内稳定性较低。由于常温下氟化钛在水和稀酸溶液里难于溶解，故阴极金属的水洗除盐较困难。与此同时，电解质里存在氟离子，使二氧化钛和四氯化钛的溶解度提高 (见第四章)。鉴于此，电解钛化合物时人们使用氯化物-氟化物电解质。可是，在大多数情况下经常采用以 K Na Mg/

Cl 或 K Na Li/Cl 盐系为主的纯氯化物电解质并添加钛的氯化物。同样，也应用 Na Ca Ba/Cl 等为基体的电解质和其他电解质成分。

混合盐的熔化 (凝固) 温度是其重要的特性。通常，电解的操作温度比电解质熔点最多高 50—100°C。最广泛应用的盐系是 KCl-NaCl (等克分子混合物) 和 KCl-NaCl- MgCl_2 (生产镁的废电解质)，它们相应的最低电解温度为 680—700°C 和 700—750°C^[7]。为使电解在更低的温度下进行，可往混合盐里添加氯化锂和氯化镁。采用上述盐系为基体的共晶组分，电解温度为 450—550°C。在文献[9,10]中汇集了各种盐系的熔度图。图 1—4 给出了其中的某些图 (图上的数字——温度，°C)。

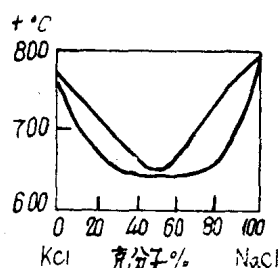


图1 NaCl-KCl系

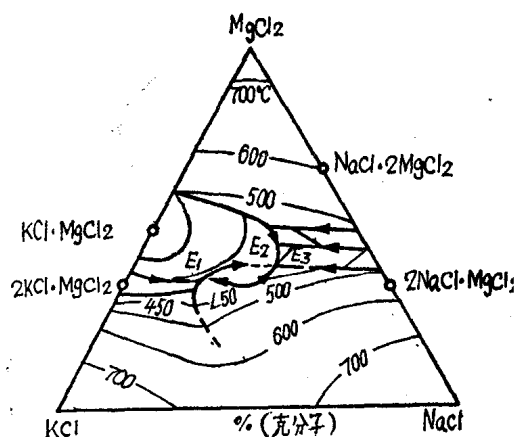


图2 NaCl-KCl- MgCl_2 系

电解质的物理化学性质(导电率、粘度等)对于电解过程的经济指标起着重要作用。例如,由氯化钠改为氯化镁,当量导电率(在熔化温度)降低了75%以上。文献[11—13]中给出了通常供电解用的熔盐和混合盐的物理化学性质。文献[14—17]介绍了可作为电解质基体组分的钾、钠、锂、镁的氯化物混合盐性质的某些研究结果。研究指出,当氯化镁的含量保持不变或减少时,往镁电解质里添加钾、钠或钙的氯化物可以改变电解质的密度和导电率。建议电解质的成分为:15% MgCl_2 , 55% NaCl 和30% CaCl_2 。含有10—20% MgCl_2 的电解质(其余是 LiCl-KCl , 其克分子比大于1)比一般镁电解质具有更高的导电率(所推荐的电解质的熔点为420—570℃)。

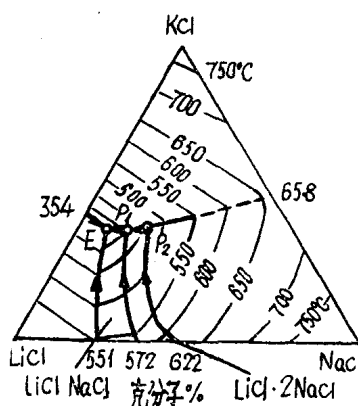


图3 NaCl-KCl-LiCl系

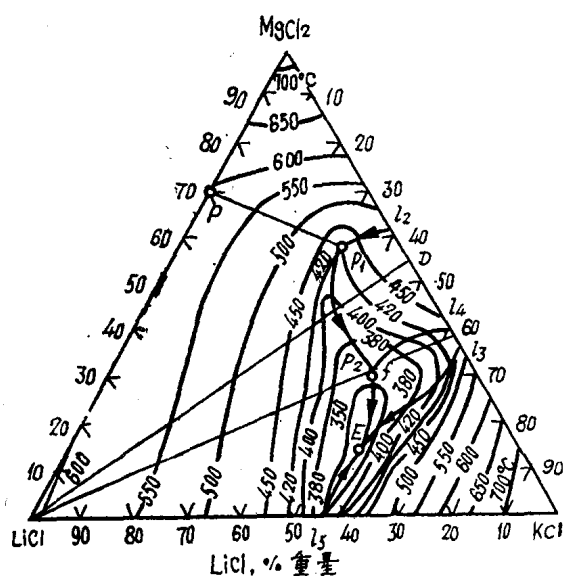


图4 MgCl_2 - LiCl - KCl 系等温浓度三角形^[15]

上述研究和其他大多数研究 KNaLiMg/Cl 氯化物盐系性质的著作一样,都是研究镁电解质的。作者们在选择最佳成分时,考虑了必须获得电解温度下有给定密度的电解质。不过对钛的电解制取而言,电解质密度的作用不大。同时,电解质中的水分、分散的固体杂质、碱金属在电解质中的溶解度以及其他因素,都起着重要的作用。

当温度由690℃增至900℃时,在钠和钾金属的等克分子比氯化物混合盐中,钠和钾的总溶解度由0.56%增至3.7%(克分子)^[18,19]。钠和钾的溶解热分别等于20.5千卡/克原子和26.2千卡/克原子(当碱金属浓度为0.1%时)。

工业上制备含 MgCl_2 的电解质,是利用镁热还原四氯化钛时生成的氯化镁以及用光卤石生产镁流程的废熔体^[7]。这些盐在运输过程中能够吸水。另外,镁的废电解质中可能含有氧化镁、金属镁和分散的固体氧化物杂质(电解槽内衬材料碎裂的产物)。水分和氧化物夹杂的存在会导致阴极金属质量下降。再者,水分是铁在氯化物熔盐中腐蚀的去极化剂^[20]。

氯化物熔体用澄清、氯化 and 过滤的方法净化^[21]。重新熔化含 MgCl_2 的混合盐能增大氧化镁的颗粒。文献[22]中列出了光卤石的氯化 and 澄清的工艺制度。

用于制备电解质的钛的氯化物的性质如第3页表^[23]。

2. 溶解钛对于碱金属和碱土金属氯化物熔盐性质的影响

图5—7是某些 MeCl-TiCl_n 盐系的状态图。曲线上的数字——温度,℃。

文献[24]中指出 NaCl-TiCl_2 系有一个熔点为605℃的共晶点(50重量% TiCl_2)和两个化合物: $\text{NaCl} \cdot \text{TiCl}_2$ (在628℃由包晶反应生成)和 $2 \text{NaCl} \cdot \text{TiCl}_2$ (在528℃分解)。在熔盐中生成 $(\text{TiCl}_4)^{2-}$ 、 $(\text{TiCl}_4)^{-}$ 和 $(\text{TiCl}_6)^{3-}$ 络合阴离子。文献[23]指出, NaCl-TiCl_2 系

性 质	TiCl ₃	TiCl ₂
分子量	154.271	118.814
密度 (25℃), 克/厘米 ³	2.65	3.13
颜色	紫、棕	黑
25℃下的状态	固体	固体
熔点, ℃	840	1025
沸点, ℃	960	1500
蒸气压, 毫米汞柱	$\log P = 9420 \times T^{-1} - 2.52T + 19.68$	$\log P = -8500 \times T^{-1} + 9.30$
比热, 卡/克分子·℃	$C_p = 19.58 + 1.02T \times 10^{-2} (298-723K)$	$C_p = 16.34 + 0.328T \times 10^{-2} (298-1273K)$
热焓(气态) ΔH_{298} , 千卡/克分子	-128.7	-69.4
热焓(固态) ΔH_{298} , 千卡/克分子	-172.2	-123.7
熵(固态) S_{298} , 卡/克分子·℃	32.2	29.0
熵(气态) S_{298} , 卡/克分子·℃	73.8	65.9
吉布斯自由能 ΔG_{298}° , 千卡/克分子	-155.0	-109.8

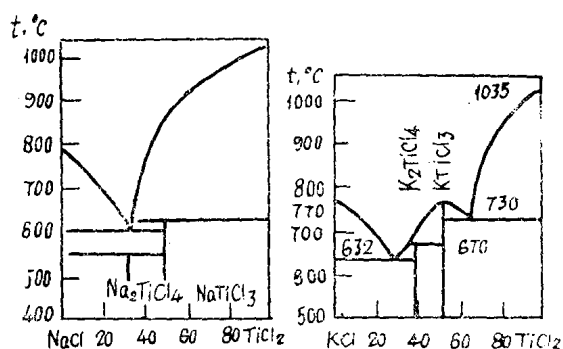


图5 NaCl-TiCl₂ 和 KCl-TiCl₂ 状态图^[26]

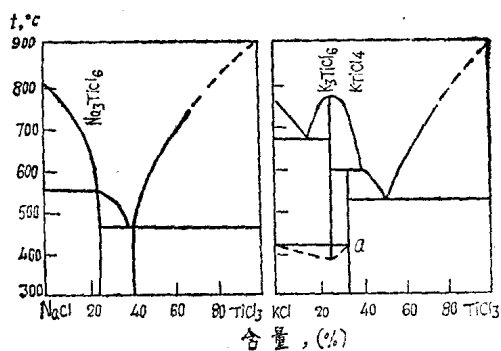


图6 NaCl-TiCl₃ 和 KCl-TiCl₃ 状态图^[28]

不稳定, 实际上是NaCl-TiCl₂-TiCl₃系。当氯化钠和氯化钛的分子比为2时, 发现该系中有Na₂TiCl₄化合物; 分子比为1时有NaTiCl₃。在这些化合物的成分中可能有TiCl₃。

KCl-TiCl₂系中有K₃TiCl₅化合物^[25]。Ehrlich和Kühnle^[28]认为存在K₂TiCl₄和KTiCl₃化合物(见图5)。图6和图7系三价钛盐系的状态图。

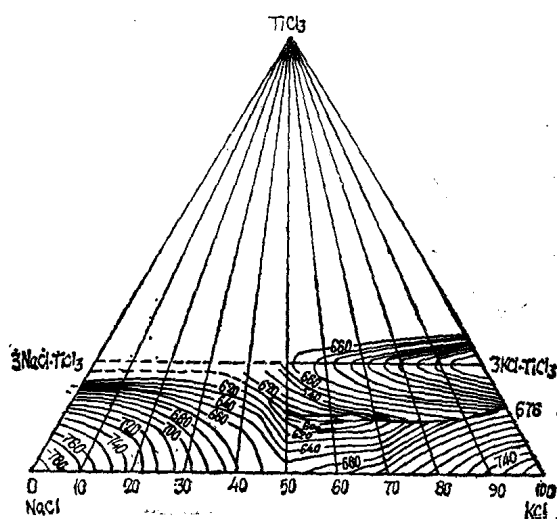


图7 NaCl-KCl-TiCl₃三元系状态图^[27]

М. В. Каменецкий^[27] 研究了 NaCl-TiCl₃、KCl-TiCl₃ 与部分 NaCl-KCl-TiCl₃ 状态图。他发现在 KCl-TiCl₃ 系中有同分熔融化合物 K₃TiCl₆ 和两种共晶化合物 [分别为 85.2 (克分子)%KCl (熔点 676°C) 以及 66.4 (克分子)%KCl (熔点 595°C)]。含 40% NaCl、48%KCl 和 12%TiCl₃ 的组分具有最低的熔点 (约 590°C)。假定存在 Na₃TiCl₆ 化合物和两个基本的系: Na₃TiCl₃-TiCl₂-K₃TiCl₆ 三元系和 3NaCl + K₃TiCl₆ ⇌ Na₃TiCl₆ + 3KCl 三元交互系。

应当指出,在上述盐系里对个别化合物的存在形式问题有着一些不同的意见。文献 [28] 与 [29] 的作者与后来由 В. Г. Гопиенко 所证明的 NaCl-TiCl₃ 系中存在 NaTiCl₄ 化合物的意见是不一致的。如上面所指出的,这些分歧的原因可能是由于熔盐里实质上存在 TiCl₂ 和 TiCl₃ 所致。此外,实际的情况是熔盐里经常有金属钛 (阳极料, 阴极沉积物

和歧化分解产物)。

通过对 NaCl-KCl-TiCl₂-TiCl₃-Ti 系的研究表明,氯化钾和氯化钠为等克分子比、温度为 700°C 时, TiCl₂ 占钛氯化物总量的 87—91%^[30,31]; 在 NaCl-SrCl₂-TiCl₂-TiCl₃-Ti 系中,其含量为 81—84%^[32]。将 NaCl/SrCl₂ 的克分子比由 4 变为 0.25 时, TiCl₂ 的相对含量也随之变化。

М. В. Смирнов 等^[4] 研究了在含钛氯化物和氯化物-氟化物熔体里进行反应的热力学。表 1 列出了 KCl-NaCl 系中 $Ti + 2Ti^{3+} \rightleftharpoons 3Ti^{2+}$ 反应的平衡常数 (K^*) 和不同价态钛离子的比值。用如下经验公式表示温度关系式:

$$\begin{aligned} \log K^* &= \log \frac{[Ti^{2+}]^3}{[Ti^{3+}]^2} \\ &= \log \frac{x_{Ti^{2+}}^3}{(1-x_{Ti^{2+}})^2} [Ti] \\ &= -5.038 + \frac{6774}{T} \end{aligned}$$

表 1 反应的假定平衡常数,在 NaCl-KCl 熔体中 Ti²⁺ 离子的比例和钛的平均价^[4]

T, K	K*	[Ti] = 3.2 · 10 ⁻³		[Ti] = 9.75 · 10 ⁻³		[Ti] = 1.93 · 10 ⁻²		[Ti] = 6.66 · 10 ⁻²	
		x _{Ti²⁺}	n _{ср}	x _{Ti²⁺}	n _{ср}	x _{Ti²⁺}	n _{ср}	x _{Ti²⁺}	n _{ср}
1000	54.45	0.99	2.02	0.98	2.02	0.98	2.02	0.95	2.05
1050	25.88	0.98	2.02	0.98	2.02	0.98	2.02	0.95	2.05
1100	13.18	0.98	2.02	0.97	2.03	0.97	2.03	0.92	2.08
1150	0.852	0.97	2.03	0.96	2.04	0.96	2.04	0.91	2.09
1200	0.607	0.97	2.03	0.95	2.05	0.94	2.06	0.89	2.11
1250	0.381	0.96	2.04	0.94	2.06	0.92	2.08	0.87	2.13

平衡常数取值取决于溶剂盐阳离子的性质。一般来说,平衡常数和熔盐阳离子半径 (r) 以及熔体温度有以下关系^[4]:

$$\begin{aligned} \log K &= -5.81 + \frac{1.452}{r_{R^{2+}}} \\ &+ \frac{8438 - 1694/r_{R^{2+}}}{T} \end{aligned}$$

在 М. В. Смирнов 的著作中,列出了在锂、钾、铯、镁、钙和钡的单一氯化物熔体中的平衡常数、钛的平均价以及 Ti²⁺ 离子的含量。同时研究了在钾、铯氯化物和 NaCl-KCl 混合盐中盐的种类和反应温度对于 $Ti + 3Ti^{4+} \rightleftharpoons 4Ti^{3+}$ 和 $Ti + Ti^{4+} \rightleftharpoons$

$2Ti^{3+}$ 反应的平衡的影响 (见表 1)。

工业试验条件下的试验证明,生产镁的废电解质和 NaCl-MgCl₂ 混合盐都可以用作电解质的基体成分^[7]。文献 [33、34] 中研究了氯化镁添加量对于在上述熔盐中进行的反应热力学的影响。

钛在镁、钙和钡的氯化物熔盐中的标称标准电位比在碱金属氯化物中的电位更正一些。在 1200—1400K 温度范围内, Ti 电极电位按如下次序递增^[4]:



利用 MgCl_2 作为电解质基体成分（同时有钠、钾氯化物）会导致电解质内平衡条件的变化。

应用多温图法研究了钛和氧化程度低的钛离子在生产镁的废电解质熔体中的平衡，其电解质成分（重量%）平均为：78 KCl ，14 NaCl ，6 MgCl_2 ，2 CaCl_2 ；并研究了在添加10%和20（重量）%氯化镁的两种混合盐中以及在 $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ 熔体中的平衡。最初的电解质直接取自镁电解车间。对于氯的参比电极的平衡电极电位是在650—850℃的范围氢

气氛中，钛的浓度为0.34—5.4（重量）%下测得的。

$\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ 混合盐是以相应的氯化钠与20、30以及40（重量）%无水氯化镁进行熔化并连续通以氯气而制备的。在真空中除去溶解的氯气，而熔体在氩气中快速冷却以防止产生偏析（温度范围665—914℃，浓度0.34—3.56%）。

利用电动势的方法（由试验直接测得电动势值）计算了对于氯参比电极的标称标准电极电位 $E^*_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}$ （表2）。

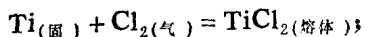
表2 $E^*_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}$ 在熔体中的温度关系式

熔盐电解质	T, K	$E^*_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}} \pm 0.01$
废电解质	973—1073	$-2.44 + 5.4 \times 10^{-4}T$
废电解质添加10% MgCl_2	923—1073	$-2.41 + 5.4 \times 10^{-4}T$
废电解质添加20% MgCl_2	923—1073	$-2.32 + 5.2 \times 10^{-4}T$
氯化钠添加20% MgCl_2	1073—1173	$-2.40 + 5.7 \times 10^{-4}T$
$\text{NaCl} + 30\% \text{MgCl}_2$	973—1123	$-2.36 + 5.7 \times 10^{-4}T$
$\text{NaCl} + 40\% \text{MgCl}_2$	973—1123	$-2.34 + 6.0 \times 10^{-4}T$

为了进行比较，下面列出在两种温度下一些电解质的 $E^*_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}$ 值，其中包括 KCl 和等克分子 $\text{KCl}-\text{NaCl}$ 混合盐。

	973K	1073K
氯化钾	—	-1.96
等克分子氯化钾和氯化钠混合盐	-1.97	-1.91
生产镁的废电解质	-1.91	-1.86
废电解质添加10（重量）% MgCl_2	-1.88	-1.83
废电解质添加20（重量）% MgCl_2	-1.81	-1.76

用 $E^*_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}$ 温度关系式可计算由元素生成二氯化钛的吉布斯能量变化值。二氯化钛不是处于纯熔融状态，而是在上述熔盐中呈被稀释溶液的状态，这样， Ti^{2+} 离子的活度系数接近于其最低值 ($f^*_{\text{Ti}^{2+}}$)，实际上是常数（在测量精度范围内）：



$$\Delta G^*_{\text{TiCl}_{2(\text{熔体})}} = 46124 E^*_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}$$

卡/克分子。

对所研究的盐系得到以下关系式：

$$\Delta G^* = -112500 + 24.9T \text{ 卡/克分子 (生产镁的废电解质);}$$

$$\Delta G^* = 111200 + 24.9T \text{ 卡/克分子 [废电解质添加10（重量）% } \text{MgCl}_2\text{]。}$$

$$\Delta G^* = -107000 + 24.0T \text{ 卡/克分子 [废电解质添加20（重量）% } \text{MgCl}_2\text{]。}$$

这些等式的第一项给出热焓值，温度前的系数为在该电解质中生成二氯化钛的反应焓值。

从得到的生成热值可建立生成热与溶质阳离子有效半径倒数的关系式（对于氯化钾和废电解质为基体的熔盐）：

$$\Delta H^*_{\text{生成}} = -208.0 + \frac{117.4}{r_{\text{有效}}} \pm 1.2 \text{ 千}$$

卡/克分子。

熔盐组分中引入钛的卤化物将明显地增加电解质对空气中水分的吸收。加之钛的卤化物同水进行的相互作用实际上是不可逆的，结果污染了电解质^[23,25]。

3. 含钛熔盐的制取和电

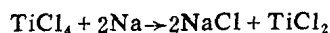
解质的准备

利用钛的氯化物或碱金属氟钛酸盐作为钛的来源制备电解质。钛的各种氯化物中,只有四氯化钛是工业产品。精制的四氯化钛含杂质颇低,可保证镁热法还原出高质量的钛。显然,用它制取低价钛或供电解用的含钛原料,也不需要再净化。

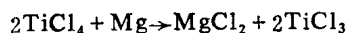
单独的二价或三价钛可以用氩、钠、镁、锌、金属钛以及其他金属按以下反应还原 TiCl_4 而制得:



例如,甚至在室温下 TiCl_4 和钠也能作用:



当温度在 400°C 以上时,则进行如下反应:



在 130°C 下,开始与铝粉反应:



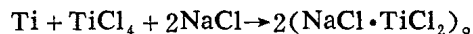
氩开始还原 TiCl_4 的温度范围为 $400-500^\circ\text{C}$,但工艺上采用的温度范围为 $700-1000^\circ\text{C}$ 。大多数关于钛的低价氯化物生产方面的文献均涉及到 TiCl_4 的制取,在化学工业中它广泛用作催化剂(苏联专利 № 115998,《Бюл. изобр.», 1958, №11, с. 86)。这种产品价格很昂贵,常含有金属还原剂(铝、锑)的氯化物、碳氢化合物以及其他杂质。钛的低价氯化物有很强的吸水性,它和水、氧的作用是不可逆的,从而增加了生产、储存和使用方面的困难。

对于电解而言,实际上应用 $\text{MeCl}_m-\text{TiCl}_n$ 中间型式的低价钛氯化物最为适宜。这种型式的化合物可以由溶液结晶出来,也可以用四氯化钛和氢的混合气体 ($600-800^\circ\text{C}$ 下)鼓入氯化物熔体而制得(苏联专利 №143022,《Бюл. изобр. и тов. знаков», 1965, № 14, с.28)。

由于废钛及其合金的价格远远低于金属还原剂(钠、镁等)的价格,故在熔盐中用钛热还原 TiCl_4 的方法引起了人们的注意。

Л.В. Бирюкова等人提出了加工废钛的工艺

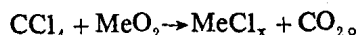
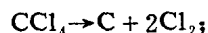
流程(苏联专利 №188674,《Изобр. пром. обр. и тов. знаки», 1966 №22, с.43),研究以废钛在碱金属或碱土金属氯化物介质中按以下反应制备钛的低价氯化物:



反应在低于氯化钠或氯化钾熔点的温度 (600°C) 开始。生成的化合物熔化以后,从废钛表面流下来,从而增加钛和 TiCl_4 的反应速度。将得到的熔体加热到 $750-800^\circ\text{C}$,与未反应完的钛一起保温2—3小时,过滤与固体残渣分离。

由于 TiCl_4 的价格比较高,В.Г. Гопие-нко建议用氯气代替它(苏联专利 №139658,《Бюл. изобр.», 1961, №14, с.35)。氯化是在化学计量比 $\text{Ti}:\text{NaCl}:\text{Cl} = 1:3:1.5$ 和 $300-600^\circ\text{C}$ 下进行的。当炉料温度升到 $300-400^\circ\text{C}$ 开始通氯气,以后靠反应热来加热。按此工艺获得了含37% TiCl_3 的 $\text{NaCl}-\text{TiCl}_3$ 熔体。利用 TiCl_4 和溶解于其中的氯气制备低价氯化物是该工艺的进一步发展。

往 TiCl_4 里加进 (5—20%) 氯气能强化过程,降低能耗(苏联专利 №235752,《Открытия, изобр. пром. обр. и тов. знаки», 1969, №5, с.17)。可以用四氯化碳代替氯气加入 TiCl_4 中(苏联专利 №203252,《Изобр., пром. обр. и тов. знаки», 1967, №20, с. 27)。四氯化碳分解释放的氯气能与二氧化钛作用,并强化氯化反应:



根据上述作者的意见,用混合的 CCl_4 和 TiCl_4 氯化处理含氧废钛最为有利。加1% CCl_4 使氧化钛屑的氯化速度约提高二倍,同时可降低反应温度。

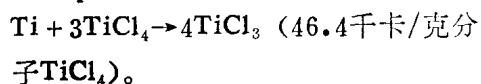
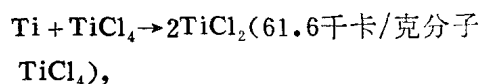
文献[23]详细介绍了制备电解质用的含低价钛氯化物的熔盐工艺。由研究结果可以评价反应条件对所获熔盐质量、钛的提取效率以及其他指标的影响,并可确定在 $\text{Ti}-\text{NaCl}-\text{TiCl}_4$ 系中进行反应的可能性。

反应温度、加 TiCl_4 前反应罐的真空度、

钛粉粒度以及原盐与炉料的状况对于反应速度有很大的影响。在300℃反应即已开始(反应罐每平方厘米截面每小时平均反应速度为13克TiCl₄)。预先进行真空处理(由于排除炉料吸附的气体和水分)将显著地提高反应速度。同样,用氯化钠与氯化钾的混合盐以及用氯化钾来代替氯化钠也能加速反应速度。

反应温度提高到750—800℃,反应速度却下降了,这是由于氯化钠与氯化钛络合强度降低,并使反应过渡到扩散阶段的缘故。炉料适宜的成分为NaCl:Ti=2:5。将钛的粒度由3毫米减小到1毫米,反应速度大约提高一倍。

对于制取含钛熔盐的工艺和设备成功地进行了工业试验^[7]。将20%金属钛(Ti-Tb海绵钛或粒度小于1毫米的非标准电解钛)和80%的氯化钾与氯化钠等克分子的混合盐组成的炉料装入直径800毫米的反应罐里,密闭加热到300—500℃(剩余压力约1毫米汞柱)。根据罐内压力以100—150公斤/时的速度往反应罐添加TiCl₄。当压力达到0.05—0.10大气压时停止加料,如果反应罐出现负压,重新加TiCl₄。由于进行的反应放热量很大,罐内温度甚至在关闭电炉情况下可升高200—300℃,反应式为:



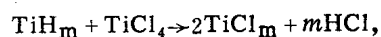
由于反应速度高,反应的初始温度低和反应开始后的自热性,实际上不需要向TiCl₄里添加Cl和CCl₄。

制得的熔体在Ti²⁺/Ti³⁺不大于0.2时,一般含18.5—20.0%Ti(可溶钛)。熔体静置后重新加热至800—850℃,用氩气压入电解槽。没有必要采用如同工业试验表明的熔体中间储罐。含低价钛的熔盐和用于补给电解槽及调整电解质成分的熔盐耗量不多,因此可以在充氩的密闭反应罐内,冷却到常温,

保持固态。原则上可以往电解槽内加固体盐,例如通过阳极料的加料仓。如果立即将经破碎的盐加进槽内或储存于充氩密封桶里,阴极金属的质量不致明显变坏。

废钛合金(碎屑状)含有大量氧、合金元素以及其他夹杂,可以作为制取低价钛氯化物的还原剂。可是,文献[36]的作者认为,在固体盐存在的情况下,钛屑氯化效果不佳;由于钛屑在加料仓内容易悬挂,钛屑加料系统的流口和密封闸板工作得不好,从而增加了意外的困难。钛屑和盐块的粒度组成差别甚大,致使它在料仓和随后在反应罐内产生分层,TiCl₄难于通过钛屑,因此使氯化反应变得缓慢。为了克服上述及其他缺点,制订了在熔体中采用强制搅拌钛屑和熔盐的钛合金屑氯化工艺^[36]。氯化反应罐内设有分离熔体和钛屑的假底。充氩的设备内装入2.2—2.5吨盐,例如生产镁后的废电解质。钛屑是连续或分批加入,而TiCl₄以300—600公斤/时速度连续加入熔体中。过程结束后,用机械螺旋搅拌器搅拌30—60分钟。反应产物用真空罐提取或用氩气压出。

块状的钛合金废料若不经预先破碎至1—20毫米,则不能按上述工艺制备低价氯化物。正如电解精炼时一样,氢化破碎最为适宜。研究结果表明,Ti-Al-Mn, Ti-Al-V以及其他牌号的废合金,经氢化和破碎至0.5—3毫米,脱氢以后和TiCl₄反应的活性大大高于合金屑机械破碎至同一粒度的活性。直接用氢气饱和与破碎的原料制备低价钛氯化物是很有意义的。氯化时氢化钛分解放出的活性原子氢同样是TiCl₄的还原剂。过程的总反应如下:

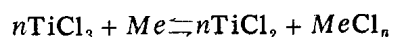


式中TiCl_m——TiCl₂与TiCl₃的混合盐,

TiH_m——合金氢化产物。

也将粒度组成相近的、部分和全部脱氢(氢含量为0.5%和0.02%)的产物进行了氯化。最高的指标是采用含氢量不少于0.50%的氢化物时取得的。

利用废合金代替海绵钛制备钛的低价氯化物时,钛的破碎程度将降低;同时,合金元素开始和钛一起进入熔体。据文献[36]的热力学数据,铅、锰、铝和钒最有可能进入熔体内(表3)。氯化合金时这些元素的提取率为45—70%,可与钛的提取率相比。在熔体中可能进行如下二次反应:



尽管局部发现熔盐里含有铬、锡和钨的氯化物,可是这些元素进入熔体的可能性很

小。如果用生产镁的废电解质作基体熔盐制备二氯化钛,则上述元素很少氯化。

表 3 废钛合金元素进入含钛熔体热力学的可能性和实际数值^[36]

元素名称	元素进入熔体实际最大提取率, %		ΔG 1000°K, 千卡/克分子(氯)		
	氯化钠	镁生产废电解质	$x\text{TiCl}_4 + 2\text{Me} \rightleftharpoons x\text{TiCl}_2 + 2\text{MeCl}_x$	$x\text{TiCl}_4 + \text{Me} \rightleftharpoons x\text{TiCl}_3 + \text{MeCl}_x$	$x\text{TiCl}_3 + \text{Me} \rightleftharpoons x\text{TiCl}_2 + \text{MeCl}_x$
Zr	50	40	-30.5	-33.0	-29.5
Ti	70	70	-15.4	-12.8	-13.7
Mn	60	60	-12.5	-14.0	-10.8
Al	45	45	-8.0	-9.1	-6.3
V	35	35	-6.7	-8.4	-14.0
Cr	15	10	0.0	+14.0	+2.0
Sn	8	6	+12.6	+10.9	+14.3
Mo	2	2	+37.2	+35.5	+38.9

用 TiCl_4 氯化废钛时,钛中的氧同样能够进入熔体里。为了拟定热法精炼钛工艺,应用氧的稳定同位素 ^{18}O 对含氧杂质的行为进行了研究^[36]。当熔体与未氯化的钛残渣保持接触时,熔体温度显著地影响氧进入熔体的速度。还原被分析的含钛熔体获得精炼钛,如果在800°C时精炼钛的同位素比不超过0.5(此值近于自然值,证明没有氧进入熔体),

而温度提高到850°C时,同位素比达到2.5—6.7。热法精炼钛中的总氧含量(0.7—1.25%)和金属硬度同时急剧增加(表4)。熔体温度850°C、甚至在废钛的氯化率约为50—60%时,观查到已有大量氧进入熔体。温度降至800°C,钛的提取率能够提高到90—95%。

表 4 从未氯化残渣进入熔体的氧量和过程条件的关系^[36]

过 程 条 件			精炼金属中的含氧量			布氏硬度, H_B
同位素 ^{18}O 在 TiCl_4 中含量, %	熔体静置温度, °C	钛由废料中的提取率, %	$(^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}), \%$	$\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}}$	$^{18}\text{O}, \%$	
无	800	78	0.66	0.51	0.0033	—
0.006	800	51	0.41	0.41	0.0016	139
0.012	800	53	0.39	0.43	0.0016	—
0.016	800	49	0.39	0.33	0.0013	160
无	850	59	0.31	0.31	0.0011	164
0.012	850	57	0.26	0.26	0.0011	218
0.022	850	50	0.71	2.50	0.0140	241
0.022	850	62	1.25	6.70	0.0840	255

金属氧化物除了随着钛的低价氯化物熔体进入电解质外,还有其他的渠道,其中包括内衬的破损,钛及合金元素的氯化物和氯化物的水解,使用不够纯的盐等。H.И. Ан-уфриева 研究了电解质中可能会有的杂质

(TiO_2 , MgO , CaO , SiO_2 与 Al_2O_3)对阴极金属粒度和化学成分的影响^[37]。将上述的一种氧化物加入精炼钛的 NaCl-KCl-TiCl_4 电解质,于850°C进行电解,电解质中可溶钛的含量为3%。将得到的阴极金属筛分成+3、

-3+1、-1+0.25和-0.25毫米各级,分析了杂质含量。

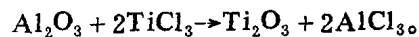
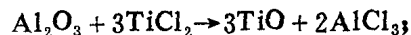
电解质添加0.05—0.10%TiO₂后,大约降低+1毫米粒度级的产率20%,与此同时,增加了-1.0+0.25和-0.25毫米的粒度级产率。往电解质继续添加TiO₂(至0.30%),阴极金属的粒度不变,但里面出现大量成团的海绵钛(达30%)。

添加CaO稍稍减小阴极金属的粒度,但是CaO的变化范围为0.05—0.40%时,实际上不影响阴极金属的粒度组成。此现象作者解释为生成不溶于该电解质的钙钛石(CaO·TiO₂),沉积在槽底,不参与电解过程所致。

电解质添加0.05—0.30%MgO,没有增加细粉的产率,也未改变阴极金属的结构。SiO₂对于粒度的组成影响最大。熔盐中含有0.05—0.30%SiO₂时,+1毫米粒度级的数量减少1/3以上。同时,阴极金属颗粒形状发生变化:由菱形晶簇过渡到团状海绵。电解质中加入Al₂O₃也获得了类似的结果。总之,增加电解质中氧含量将引起阴极金属中杂质含量的增加。

氧化铝进入阴极金属的转移率很高,这不仅是由于氧化物机械地转移阴极上,而且

也是由于氧化物和低价钛氯化物相互作用生成AlCl₃的结果:



制定电解制钛工艺时,采用了金属钛净化电解质,并同时降低钛的平均化学价。为使金属氧化物以不溶于电解质的钛酸盐固定下来,熔体里添加了二氧化钛(美国专利:№2834727, 1958; №2858258, 1958)。文献[36]建议用金属钛置换的方法除掉含钛熔体中的铝、钒等杂质。

可将镁和钛同时加入熔体中,两者的总量不少于熔体的1%。采用上述工艺实际上可完全除去熔体中的铬、铝、钒和部分锆。可是,用这种方法未能除去含钛氯化物熔体中的锰^[36-38]。

铬在氯化物熔体中的最初含量为0.3%时,熔体与钛屑(占熔体的1%)在700℃搅拌2小时,随后过滤去掉钛屑,铬含量可降至0.015%。在上述置换条件下熔体中铝含量由0.3%降到0.02%。铝的净化效率和速度随熔体中溶解钛的含量与熔体温度的增加而减小。下面列出铝在含钛氯化物中的置换效率与反应温度的关系(可溶钛的浓度为20%):

置换时间, 分	0	15	60	120	240
铝在熔体中的残留量, %, 在T, °C:					
650	0.300	0.050	0.059	0.037	0.050
730	0.300	0.770	0.074	0.064	0.065
800	0.300	0.280	0.150	0.070	—

表 5 从含钛熔体中净化铝的三次试验数值^[36]

熔 体		合 量, %						Ti ²⁺ /Ti ⁿ⁺		
		Ti ⁿ⁺			Al					
原始成分 加金属钛 搅拌时间, 小时:		21.0	21.1	21.3	0.25	0.21	0.33	76.2	72.2	77.5
	1	21.0	21.3	22.5	0.23	0.25	0.16	78.2	76.1	72.9
	2	21.2	20.9	23.0	0.20	0.17	0.09	77.8	79.5	80.9
	3	20.8	21.4	22.6	0.18	0.15	0.06	77.0	80.5	84.1

注: Tiⁿ⁺——熔体中溶解钛(Ti²⁺/Ti³⁺)总量, 试验1、2和3的硬度(H_B)分别为111、106和99。

来。净化效率和净化速度也取决于熔体的基体成分：在氯化钾为基体的熔体中，钒的净化率较高，在氯化钠为基体的熔体中，铝的净化率较高。以工业规模进行了用海绵钛置换杂质净化熔体工艺的试验^[36,38]。

表5列出了制定热法精炼钛工艺采用机械搅拌容器净化熔体时铝含量减少的数值。

实际上，在650℃铝可熔体中全部提取出试验3的熔体以及相应经低价氯化物还原制备的低合金化钛中，伴随铝的含量降低，金属的硬度已降低了。这可以用熔体中净化除氧来解释。同时，大大地提高了二价钛在熔体中的相对含量。

为了提高钛的净化和回收率，将废钛合金和由直接往熔体里加钠而制得的海绵钛共同作为置换剂。海绵钛的表面活性大，保证净化率高，能使钛的回收率提高到80%（以废钛合金作置换剂时为70—75%）。甚至在合金混合物氯化化的情况下，还原净化过的熔体所得的金属，仅含有0.14—0.75% Al、0.03—0.29% Mn、0.055—0.14% V、0.025—0.08% Cr和0.09—0.48% Zr，其布氏硬度为105—127^[36,38]。因此，用置换净化的方法可制得在合金元素与氧杂质方面都是相当纯净的含钛熔体，对该熔体用直接金属热还原方法处理，也可保证低合金化钛获得足够的纯度。

降低熔体中溶解钛的含量，净化效率得到提高。所以，以低价氯化物作为电解制钛原料可将熔体稀释至所需浓度（溶解钛小于5%以下）进行补充净化。为此，合金元素的含量将进一步减少（平均减少50—90%）。

组成基体电解质的钾、钠、镁和钙盐与空气中水分作用，重熔后和水解产物那样可能含有吸湿水分。供电化学研究用的盐通常是按真空烘干—煅烧—重熔—氯化流程制备的。在生产条件下，由于劳动强度大和能量消耗高这种复杂多道工序流程并不总是合算的。有报道说，制备供精炼轻金属用的电解质（KCl—NaCl—MgCl₂混合盐和氯化钙或氯化镁添加剂），为了脱水，熔化前在100—200℃下烘干就足

够了（比利时专利，№648315，1964）。

但是氯化镁的试验表明，在500—550℃烘干不能全部除去水分。在较高的温度下MgCl₂将水解成MgO，这是电解条件所不允许的。高温氯化是脱水最可靠的方法。在研究废钛精炼和制取电解粉末的工业试验中，利用镁还原TiCl₄生成的MgCl₂制备电解质。从还原设备放出的MgCl₂就杂质而言（其中包括MgO）有足够高的纯度，实际不需要补充净化。

潮湿的KCl和NaCl熔化时能够分解，虽然反应速度十分小。据文献^[39]介绍，在空气中将NaCl加热至800℃，其分解反应在动力学区内进行，待熔融后，反应速度受到氧的扩散速度的限制。

对电解精炼钛的工业试验研究表明，为工艺目的，在空气中将钾、钠的氯化物直接在熔化设备罐中烘干就够了^[7]。在实验室条件下，将固体盐直接加入电解槽槽罐内，之后，在有阳极料存在的情况下熔化盐，获得了高质量的精炼钛。这大概是由于阳极料（ТГ-Тв海绵钛或合金屑）置换了熔体的杂质，使熔体得到足够净化所致。

将含钛氯化物电解质倒入电解槽或将其直接在槽内熔化能够净化电解质，这不仅是由于电解质和阳极料互相作用的结果，而且也是由于电化学沉积了杂质的结果。B. Галлет建议用纯钛阳极和面积小的钝性阴极对氯化物电解质（含溶解钛1—8%）进行电化学净化，这样可以获得高的阴极电流密度（美国专利№2834727，1958）。利用工业钛合金（Ti-6Al-4V）长时间电解后，由于在电解质里杂质聚积，使阴极金属非常细。为了净化，将纯钛阳极和钢制阴极置入熔体。电解槽选择的电流强度要使阴极具有非常高的电流密度（约2.7安/厘米²）。电解一小时杂质含量降低如下：钒由0.83%降到0.075%，铝由1.9%降到0。连续精炼Ti-6Al-4V合金得到了大晶粒高纯钛。同时表明，用辅助电极和高阴极电流密度电化学净化电解质能将铁、铬、铝和钒的含量由1—6%降到万分之几。

现有电解精炼槽的结构实际上不能采用