

电 解 法 生 产 钛

(译 文 集)

上海第二冶炼厂等编译
上海有色金属研究所

823

上海科学技术情报研究所

目 录

由四氯化钛电解生产高纯钛.....	1
熔融氯化物中电解四氯化钛.....	5
钛的电解生产.....	10
由四氯化钛电解制取高纯钛的电解槽发展.....	13
熔融氯化物中电解二氧化钛.....	20
二氧化钛熔盐电解.....	23
某些因素对电解二氧化钛制取金属钛过程的影响.....	27
在 $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ 盐浴中电解钛氧化物熔融盐	31
金属钛的电解制取法—— TiCl_4 直接电解法	37
关于从 TiO 、 TiC 及 Ti-C-O 合金的可溶阳极电解提取钛的研究.....	45
生产钛的电解槽.....	51
电解法生产金属钛.....	56
电解槽的阳极.....	65
钛电解槽.....	68
在 NaCl 、 KCl 、 NaCl-CaCl_2 及 $\text{NaCl-BaCl}_2\text{-CaCl}_2$ 电解质中阳极临界电流密度...	71

由四氯化钛电解生产高纯钛

一 序 言

本文所述之试验工作于近十年之前完成。

自 1940 年起就对钛化学开始了广泛的研究,以求选择一种制取钛的方法。至四十年代末,此类研究集中到电解法和其它一、二种方法上。在五十年代初期,逐渐扩大并趋完善的电解槽建成并投入运转。1956~1957 年间设计和建造了一座完整的试验工厂并于 1958 年投入运转。

二 四 氯 化 钛

1957 年,一座从索瑞耳 (Sorel) 渣制取 TiCl_4 的试验车间投产,日产量为 7.5 吨。制得之粗四氯化钛贮存起来以备电解之用。按需要将四氯化钛从贮槽中放出送去精制蒸馏。从图 1 可看到精四氯化钛贮藏工段的上部情况以及精四氯化钛利用重力作用往电解槽中加料的情景。在此图的前部可见一盖已

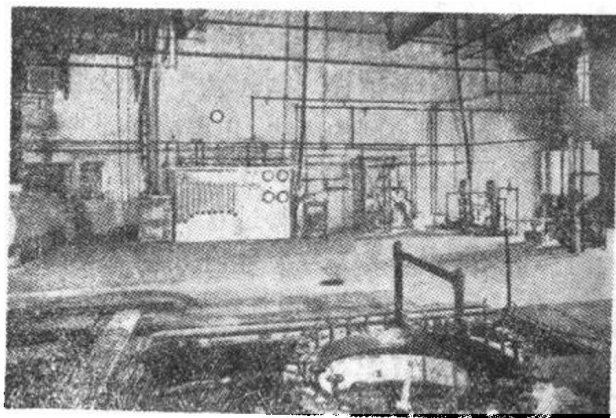


图 1 四氯化钛的精制——上部平台

打开的电解槽。

三 电 解 槽

电解车间有两只相同的电解槽,均为因科镍合金 (Inconel) 材料所制。电解槽主断面外径为 72 吋,槽身与熔盐交界处砌有耐火砖。槽底可拆出,以备阳极拆卸之用。熔盐为 KCl-LiCl-NaCl 的低共熔化合物,熔点为 362°C 。表 1 列出电解槽的主要尺寸。

表 1 电解槽尺寸

槽外径	72 吋
熔盐浴深度	76 吋
阴极直径	44~52 吋
阳极直径	40 吋
阴极有效高度	64 吋
电解质容积	120 呎 ³
操作温度	500°C

这种电解槽的阳极位于中心,阳极周围有多孔阴极围着以限制阳极电解质区域,此种电解槽型的发展演变情况在美国专利 (2,789,943、2,848,397、2,892,764、2,900,318)

中有叙述。金属沉积于阴极外表面上,粗大的沉积物自阴极表面向外生长,朝着阳极方向生长晶体的倾向是受阻碍的。致密的沉积物约一半是金属,一半是盐(以重量计)。槽型发展演变过程如下:一开始时采用了多孔陶瓷隔膜,以分隔阳极电解质和阴极电解质,可是这种隔膜容易碎裂和堵塞并变成双极性电极,因此很快就放弃了对选用一种能实际操作使用的陶瓷隔膜的希望。陶瓷材料被否定后接着使用了多孔金属来作为隔膜材料。在这之后,很自然

地就利用一部分沉积物本身来作为多孔金属隔膜。在阳极周围有一镍筛网,先用此镍筛网作阴极,此时金属在镍筛网上沉积,待析出足够数量的金属时该筛网即可用作隔膜,并停止将此镍筛网再作阴极之用。

在此金属隔膜形成之后,沉积或腐蚀过程是由偏电压来控制的,此时金属从熔体中应析出沉积于浸渍在电解质中的阴极棒上。可是发现镍筛网上析出的金属质量很好,于是就把原来独立分开的阴极废除了并让所有的金属均沉积在镍筛网上。随着电解槽容量的扩大,阴极沉积物的重量也增大了,筛网也就逐步显得不够坚固而被带有适当开孔面积的打孔金属圆筒所取代。试验工厂电解槽阴极圆筒上的孔眼直径为 $3/4$ 吋,在其朝阳极的那个内表面上尚衬有 8 目的镍筛网。

电解槽槽底示于图 2。阴极圆筒就搁在槽底上。为了不让金属在槽底上析出,可在下述两种办法中任取其一来达到,采用局部

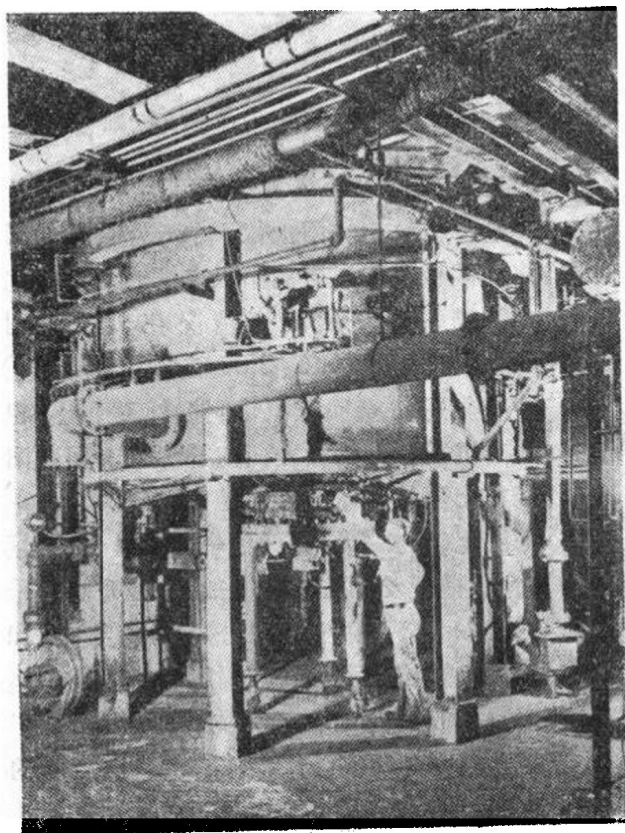


图 2 槽底

冷却的方法可以在槽底这一部分凝固一层盐,从而可以阻止金属在此析出沉积,但在提取阴极之前必须先化一定时间来熔化这层盐;更好的办法是采用气封,在美国专利 2,998,373 有叙述。

阳极上放出的氯气用罩在阳极电解质上部的圆顶金属筒收集并排至吸收系统。此圆顶金属集气筒内部衬有耐火砖。在原设计中,此圆筒之直径小于阴极直径,因此不需挪动该集氯圆顶即可取出阴极。集氯圆顶除作排氯之用外,还作阳极区的加盐和充液之用。如美国专利 2,898,276 中所述,该集氯圆顶上还外加有偏电压以抗腐蚀。电解槽用氩气来清洗净化。

四 电解槽操作

如美国专利 3,054,735 所述,所有炉次均是周期性操作的。在槽子通电之前,预先加入约 1,500 毫升四氯化钛,然后在 13,000 安培下按 2 法拉第/克分子 TiCl_4 的比例(即 1 法拉第/0.5 克分子或 2.05 毫升/安培·小时)加入 TiCl_4 。因为 1 毫升 TiCl_4 大约需要 1 安培·小时的电量才能完全还原成金属钛,上述的加料量导致生成二氯化钛(TiCl_2)。然后随着可溶钛在阴极电解质中的增长而逐渐增加槽电流,直至可溶钛在阴极电解质中的含量达到约 3% 时要增加到最大电流值(31,000 安培)。在这段时间内,还要如美国专利 2,908,619 中所谈到的那样,往电解槽中加入在以往炉次中所得到的废钛。电解槽顶部共有 16 个四氯化钛加料口和 4 个废钛加料口。实际证明这些都设计得过量了,大约只需用其中的一半就够了。在后来的一些炉次中,停止向电解槽中直接加废钛,而是先将废钛和 TiCl_4 一起在另外一台炉中的低共熔物中溶化后,再将含低价钛的熔盐打到电解槽的阴极区去。

在阴极电解质中可溶钛浓度增长期间以及此后的一段时间里, 阴极电流分配于主阴极和辅助阴极元件之间。辅助阴极元件是沉浸于阴极电解质中的, 它们的电位要保持得比主阴极正, 以避免金属之沉积, 同时又能使可溶钛的原子价数降低到小于 2.5 (为了在沉积的金属中使大颗粒结晶所占的比例增高, 可溶钛的原子价数最大不应超过 2.5)。在美国专利 2, 975, 111 和 3, 082, 159 中, 对辅助阴极元件进行了叙述, 并对它们的作用作了较详细的讨论。所谈到的那种小型实验室用的金属电解槽中, 槽壁上负载了 2~3 伏阴极偏电压, 再加上它和主阴极在面积上的关系, 槽壁就成了为调整原子价数所需之全部辅助阴极面积。但是当电解槽容量增大、电流强度开到最高值时, 这样的槽壁面积就变得不够了, 于是发现还是将槽壁和阴极绝缘起来而设置独立的辅助阴极元件为宜。这些辅助阴极元件做成筛状, 悬挂在阴极电解质中完成上述作用。当可溶钛的原子价数达到 2.5 后, 将电流全部通到主阴极上, 金属在其上沉积一直继续到开路电动势达到预定值 3.1 伏为止。此时又重新开始加 TiCl_4 , 阴极电流也重新进行分配。这样的过程继续进行 3~6 个循环周期, 直至阴极上的金属量达到 0.09~0.1 磅/时² 为止。每个炉次随同 TiCl_4 加入电解槽中的钛约 900 磅, 再要加上循环的废钛, 在持续 72 小时中 95% 的金属可析出在阴极上。以四氯化钛加料量为计算基准, 电流效率约为 90%。在最后一个循环周期的沉积期内, 允许降低槽温和槽电流。当槽中可溶钛析出完毕、电解槽温度下降到大约 400°C 时, 将电解槽打开, 把阴极直接提出到大气中, 并让其在槽子上空将带出之电解质除掉后移置一边。在美国专利 2, 898, 275 和 2, 975, 111 中均对灼红的阴极产品出炉移至周围大气的问题进行了讨论。对小型电解槽来说, 如果产品中 +44 微米的结晶占 90% 以上, 则即使熔盐温度高到 550°C 也可直接

出炉至周围的大气中而不会发生显著的氧化。随着产品中废钛比例的增加, 氧的污染程度也会加大; 如果废钛比例太高的话, 甚至会烧掉。沉积物尺寸增大时, 取出后的冷却时间也要增长。产品出炉温度定在 400°C 范围是比较妥当的, 此温度高于熔盐的凝固点为 40°C。LiCl-KCl 熔体大概是唯一实际可用的适合于产品直接敞开出炉的熔盐体系。

操作听来很复杂, 而且也曾经是很复杂的, 但是电解槽总体操作及安全规程已完全确定下来, 因此操作人员根据制定的规程即可操作。

五 产品取出和金属回收

用风镐将沉积物从阴极上取下。阴极经清理后返回电解槽使用。取下之沉积物进行破碎和浸出分离, 并对所得之金属进行分级。

在所有炉次中大于 200 目的金属颗粒即列入产品之中, 约占随同 TiCl_4 进入电解槽中钛量的 75%, 或占进入电解槽中总钛量的 70%。介于 0.074~0.002 毫米的颗粒约占细粉总量的一半, 这种粒度的粉可循环使用, 再细的就不要了。在这样的定义条件下, 有一半炉次的产品其布氏硬度为 125 或优于 125, 最佳者为 100。布氏硬度为 115 的金属分析见表 2 所示。

表 2 布氏硬度 115 的金属代表性分析

O ₂	H ₂	N ₂	C	Fe	Cl ₂	假比重
0.03%	0.003%	0.01%	0.01%	0.005%	0.02%	1.9克/厘米 ³

六 盐 的 回 收

在产品浸出过程中得到的盐溶液加碱并通空气进行净化以使杂质沉淀。在净化、澄清和 pH 调整以后(在真空蒸发器中把水除

去), 制得能自由流动并带 0.25% 水份的结晶, 然后再将其进一步烘干和熔化, 以备电解槽重复使用。

七 工厂设计

曾对能用电解法日产 20 吨钛的生产设备作了估算。电解厂房将有 42,000 安培电解槽 62 台。电解槽直径为 86 吋, 阳极直径为 60 吋。每一炉次的操作周期将是试验工厂的一半, 每一阴极上金属的总产量将还要

高一些, 但阴极单位面积上之金属量则将稍微降低。以 1959 年的美元计, 日产 20 吨钛电解厂的投资估计为 2,800 万美元, 成本为 0.98 美元(译注: 估计是一磅成本)。此估算的假设前提为, 生产过程是高度发展的, 并包括了场地费用, 辅助设施, 四氯化钛生产和精制, 氯气和氩气的回收和循环以及类如试验工厂那样的低共熔混合物的回收等等费用。

译自《J. of Metals》V. 20, 1968,
No. 5, p. 38~41

(上接第 9 页)

结 论

1. 研究了工业实验规模的碱金属和碱土金属氯化物电解质中电解 TiCl_4 制取钛的主要工艺。进行了 403 次试验, 最长的连续电解时间约 100 小时, 在这样长的时间里带有沉积物的阴极取出 50 次。

2. 由于一系列上述指出的工艺和设备结构上的缺点, 无论在电流效率上或金属质量上都没有能达到足够理想的指标(电流效率为 60~70%, 金属中杂质含量为 1.5~4.0%)。

3. 确定了能够得到较好的金属质量和工艺指标的条件。

译自《Металлотермия и электрохимия титана》p. 136~144

(上接第 12 页)

则将以蒸气状态与 Cl_2 混合在一起。由槽放出的 Cl_2 可直接转移到一具有内衬的放于称量器上的冷却器里, TiCl_4 在 136°C 时被冷凝以液体状态剩留在容器中, 而 Cl_2 由此通过并收集起来作其它用处或中和后废弃。定期称量冷却器中的含量, 以测定此收集的 TiCl_4 重量。

在加料增加时期和稳定时期, 控制 TiCl_4 加料速度至使副产品 Cl_2 中没有 TiCl_4 , 如一旦在 Cl_2 气中检查有 TiCl_4 , 说明 TiCl_4 的加料速度大于理想的最大值。但是, 在实际操作中, 理想最大值是不可得到的, 因此, 最方便的操作是控制在副产品 Cl_2 中有不明显的

TiCl_4 , 而这一量的存在还不足从影响槽操作和 TiCl_4 的效率。以百分数计, 这个量不大于 1% 或 2%, 一般少于被加入的 TiCl_4 量的 3%。

由于一旦稳定操作不能维持时, 溶解能力会很快地降低, 此时可中断 TiCl_4 加料及结束周期, 对操作经济和槽的周转是有利的。生产继续维持到 TiCl_4 加料随着溶解能力降低到电流与 TiCl_4 之比在 9~14 法拉第/克分子时, 已经发现超过所要求的点, 如果继续增加 TiCl_4 加量, 一般是不经济的也是不有效的。因为金属沉积效率相当低, 且所需时间异常的长。

译自《U. S. P.》3,274,083

熔融氯化物中电解四氯化钛

在半工业规模电解槽中长时间连续电解法的研究, 首先在大型实验室电解槽中进行了由 TiCl_4 电解制取 Ti 的工艺条件的研究, 同时对连续和半连续的半工业规模电解槽进行了设计。

电解质是由 50% NaCl 、35% CaCl_2 、15% BaCl_2 组成。原料采用精馏过的 TiCl_4 , 并从计量槽沿石英管道通向电解质中的阳极和阴极之空间。阴极由不锈钢板制成, 而阳极采用石墨板。阴极和阳极空间的上部用粘土隔膜隔开。

在这样的电解槽中确定了单个电解的电解时间, 阴极产品的增长量与时间成正比, 所以单个电解的时间增长可以减少在试验时间内清除沉积物的次数, 同时也减轻了辅助设

备的工作。单个电解时间的缩短造成阴极经常提起, 因此工艺过程显著困难, 为了对各种阴极面积和各种电流强度下的电解进行比较, 单个电解时间用每厘米²的阴极面积上的安培小时来表示, 温度控制在 $720\sim 750^\circ\text{C}$ 。

每次电解以后, 用电解槽中过剩的氩气压力, 把电解质通过插入电解质中的一个钢管压到另一个槽中。电解质压出后, 阴极沉积物在氩气气氛下放置一定时间、等冷却后称重。图 2 示出了阴极沉积物在每厘米²阴极表面积上与安培小时的关系曲线。

试验表明: 当增加单个电解时间 ($15\sim 22$ 安培·小时/厘米²) 时, 发生阴极沉积物落到槽底并被 TiCl_4 强烈的侵蚀, 四氯化钛冲洗着增加的沉积物部分, 使之分布到整个熔池。

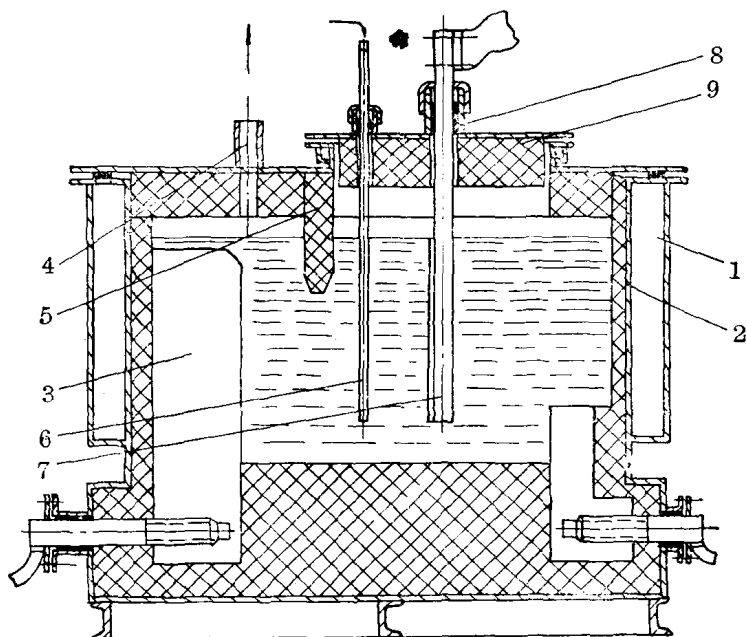


图 1 在熔融盐中电解 TiCl_4 制取钛的大型实验室电解槽

1—冷却水箱; 2—内衬; 3—阳极; 4—阳极排气机; 5—隔板; 6— TiCl_4 通入电解质的管子;
7—阴极; 8—填料; 9—阴极盖内衬

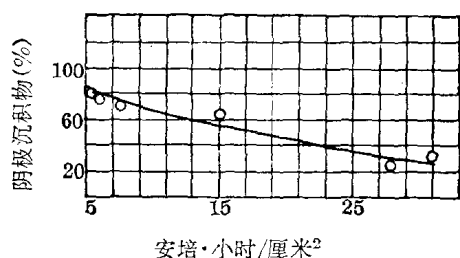


图2 阴极沉积物量

当单个电解时间缩短到5安培·小时/厘米²时,则几乎全部的沉积物在阴极上。

为了寻求四氯化钛进入电解槽的最好位置(与阳极、阴极和隔膜的距离)进行了大量工作。其试验结果列于表1。

表1 TiCl_4 通入管与隔膜不同距离时电流效率的关系

电解质中 TiCl_4 通入管的位置(毫米)		电流效率(%)
距 阴 极	距 隔 膜	
500	150	35.6
100	100	59.0
150	50	46.6
150	100	60.7

根据所获得的数据确定通入 TiCl_4 的管子距阴极为100毫米。此外,要使 TiCl_4 进入熔池呈狭的平流状态,就需要制造一个特殊结构的 TiCl_4 分配器。接着,研究了电流效率和 TiCl_4 消耗量的关系(即进入熔池的平均值),其结果如图3所示。应指出这里的

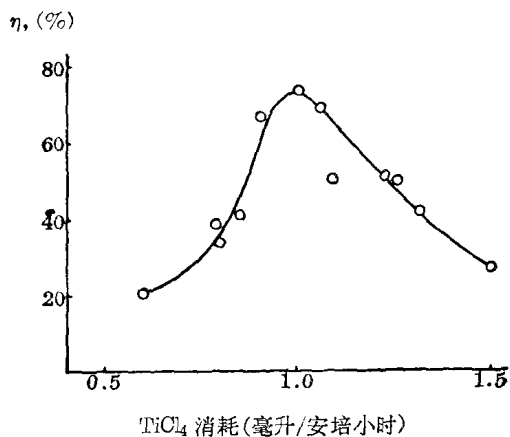


图3 在一个安培小时上电流效率 η 与 TiCl_4 消耗的关系

TiCl_4 总量应扣除由阳极气体中带出来的 TiCl_4 在冷凝器冷凝的量。并发现当 TiCl_4 供给量偏离时,电流效率下降,这是因为,当 TiCl_4 供应不足时,大大析出钠;而过剩时部分 TiCl_4 与阴极沉积物相互作用。 TiCl_4 的消耗量应是1毫升/安培·小时。试验指出,研究在一定时间内 TiCl_4 供给量的均匀性有很大的意义。

在一系列的试验中电流效率达60~70%。

单个电解开始前,首先通入所需的直流电的10~15%使 TiCl_4 在熔盐中溶解,以便当直流电还未提高到充分值以前,在电解质中建立一个原始的钛浓度。

单个电解结束时,当 TiCl_4 停止供给以后,在额定直流电条件下进行适当研究,致使在阳极空间的气相中 TiCl_4 减少。

根据大型实验室电解槽试验结果,建议对半工业性电解槽进行如下单个电解制度的研究:

1. 在低的直流电流强度(200安培以及四氯化钛每小时消耗1~1.5升)的条件下进行饱和电解质1小时;
2. 单个电解时间,5安培·小时/厘米²;
3. 阴极电流密度1.8~2.0安培/厘米²;
4. 电解温度720~750°C;
5. 在1,000安培小时消耗 TiCl_4 1升;
6. 在电解结束前5分钟就停止供给 TiCl_4 ,以便电解质在电解结束前继续在正常电流强度下工作一段时间。为了检验这些预想的半工业规模工艺条件,采用半工业规模的具有可取出阴极和固定室的半连续性的4~5千安培电解槽进行了试验(图4),在固定室中,为了净化提高沉积物阴极,承受器用一只特别的盖子盖上,而沉积物由一把刀刮下,落到容器内,然后再收集到储料仓中,阴极产品净化后,阴极重新放入到电解质内开始电解。

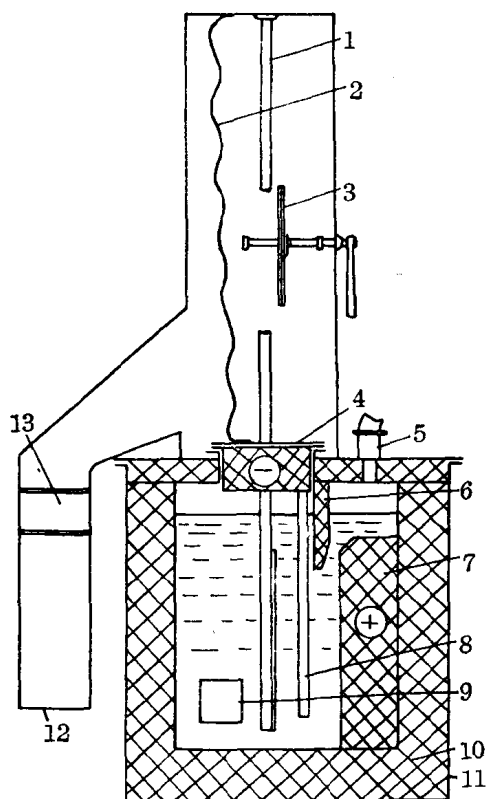


图4 在熔融盐中电解 TiCl_4 制取钛的具有提取阴极和固定室的半工业规模电解槽

1—提升阴极的活塞杆；2—导流带；3—刮下沉积物的刀子；4—带盖子的阴极；5—阳极排气机；6—隔板；7—阳极；8— TiCl_4 供给器；9—交流电极；10—内衬；11—外壳；12—阴极沉积物收集器；13—密封阀

在这样的电解槽内进行的试验分为两个阶段：

1. 确定适合于这样电解槽结构进行单个电解时的条件。

2. 为了在电解槽长期工作条件下查明电解槽的工作能力和制定工艺指标而进行长时间的连续试验。

在直流电流强度为 300、500、800 安培时，当四氯化钛以每小时消耗一升时电解质达饱和。经分析表明，四氯化钛在上述消耗情况下，电流强度对电解质中总的钛含量增加没有影响。

当 TiCl_4 消耗达到 1.5 升/小时，电流强度在 300~400 安培下，电解质中钛浓度仅为 0.010~0.018%。

在上述结构电解槽中单个电解时间根据试验采用 3 安培·小时/厘米²，因为当电解时间过长，发现沉积物从阴极落到熔池。

在阴极电流密度为 1.5~2.72 安培/厘米² 条件下进行的试验表明，阴极电流密度在上述范围内对阴极沉积物和电流效率完全没有影响。因此，今后在 2.6~2.7 安培/厘米² 电流密度下进行试验。

为了确定最好的电解过程的温度，在 700、750、800°C 温度下进行了试验。当温度在 700°C 和 750°C 时，电解槽处于热的平衡状态。电流效率和温度的关系如下：

温 度(°C)	700	750	800	850
电流效率(%)	44.7	58.5	26.2	27.6

当温度在 800°C 时， TiCl_4 冷凝量增加 1.5~2.0 倍，而沉积在阴极上的钛就减少。

根据在大型实验室并具有可取出阴极的电解槽中进行的试验可以得出如下结论：为了保证 100% 的电流效率，在直流电流下 TiCl_4 通入熔池的量为 1 毫升/安培小时(除去从熔池到阳极排气机和冷凝器中的量)，当供给熔池的 TiCl_4 量降低到 0.3~0.4 毫升/安培小时(除去冷凝量)则电流效率由于析出钠而降低。当供给熔池的 TiCl_4 量增加到 1.5~1.6 毫升/安培小时(除去冷凝量)时，由于在阴极表面上生成低价氯化物以及使阴极纯化而使电流效率降低。

单个电解结束后，在正常的直流电条件下继续电解一段时间，以防止阴极提升时 TiCl_4 落到熔融介质中。对一系列试验的电解质样品分析指出，立即停止向熔盐加入 TiCl_4 时钛含量为 0.04~0.05%，而经过 15 分钟后熔盐中就没有钛。随着钛浓度在熔盐中降低，在阴极空间的压力也降低，而用氩气来补偿阴极空间。

由于单独依靠直流电不能经常保持所给予的电解槽的热平衡，所以要借助交流电来补偿。多次试验表明，通入电解槽的交流电

对电解过程产生不好的影响,引起电解质对流剧烈增加,使阴极沉积物随着恶化。此外,直流电通过交流电极引起阴极空间排出氯气。

所得结果基本上证实了早先在大型实验室电解槽中所得到的数据。

确定了单个电解工作制度后,又进行了试验,以便了解电解槽在长时间不断工作的条件下该电解槽的工作能力;按照一个接一个不断试验的单个电解槽数量的增加,确定阴极沉积物和电解质中杂质含量的变化;甚至还研究电解质成分的变化。

在最大可能的直流电条件下进行长时间的试验。电解槽在长时间试验中只有在单一的直流电工作条件下保持热平衡。在长时间试验时单个电解的最大量为50次。

在进行了长时间的电解过程后认为,长时间的和连续的电解工作在很大程度上取决于TiCl₄供给器是否正常工作。在正常工作时,TiCl₄进入熔盐前都是均匀地平流于整

个供给器,在阴极上得到94~96%析出钛,渣生成少,电解槽处于热平衡状态。供给器工作破坏时,电解槽底部脱落的沉积物量剧烈增加,从而引起电流效率降低,阴极经过脱落的沉积物而与阳极发生短路,致使电解过程受到破坏,导致电解过程被迫停止。

长时间试验的电流效率平均为58.5~60.0%,在个别情况下达到70%。据认为,电流效率降低的原因在该试验中不是由于工艺特性,而是结构问题,因为出现电流效率剧烈降低是当电解槽的密封受到破坏以及供给器不精确而使TiCl₄供给不均匀时。

单个电解初期对熔池的电压为16.5~17.0伏,到电解终了时电压降低1~1.5伏,用来控制阴极沉积物的增加。单个电解的电压稍有降低(0.3~0.4伏)表明,或是沉积物从阴极降落,或是TiCl₄的均匀供给受到破坏。

关于长时间电解的电解质组成列于表2:

表2 长时间电解过程中电解成分的变化(%)

取 样 时 间	CaCl ₂	BaCl ₂	Cl _总	Fe	C	Al ₂ O ₃	SiO ₂	氧的总和,以 CaO 折 算
试 验 前	27.2	15.2	55.5	0.087	没有	0.13	0.04	0.032
试验一结束	27.7	16.85	57.6	0.0014	0.013	0.08	0.04	没有发现

电解质中主要杂质是Fe、C、SiO₂、Al₂O₃和Ca、Ba的氧化物等。经过长时间(20~30小时)电解的电解质分析表明,以直流电满载时电解质中铁含量降低60倍,于此同时,氧化物的总量降低1.5~2倍,SiO₂的含量几乎没有变化。并认为,随着电解槽持续工作时间的增加,阴极沉积物中杂质含量的变化与电解质中杂质含量的变化相适应。

污染阴极金属的铁主要来源于阴极棒,特别是在气相上的阴极棒的上面部分。电解槽在长时间和连续电解时,在良好的密封条件下阴极棒腐蚀程度减慢,阴极沉积物中铁含量减少。

污染阴极沉积物的碳来源于交流电的电极。当交流电电极通入电解过程时,阴极金属中碳含量增加1~1.5%。因此,应当除去电解过程中的交流电。必须达到使电解槽只能处于直流电的热平衡状态。

污染阴极金属的铝和硅主要来源于熔池的内衬。而且Al₂O₃的熔下速度超过SiO₂熔下速度,因为在长时间电解过程中沉积物上硅含量降低到显著低于要求标准的值,而铝含量在开始阶段降低后就停留在一个水平上,甚至有所增加。

在阴极金属上气体杂质的含量完全是不固定的,这取决于电解槽密封程度、单个电解

槽的数量以及氩气的净化程度。此外,从阴极沉积物浸出的不合格盐时,氢含量提高。

电解质经冲洗后在阴极金属上的最少杂质含量如下:铁 0.71%、碳 0.36%、硅 0.05%、镁 0.03%、铝 0.05%、氧 1.10%、氢 0.10%、氮 0.003%。

作者把阴极处于全部熔化时间的连续电解试验,并把阴极转动 180° ,以便使用特殊的装置洗净析出钛。进行单个电解后,阴极转动 180° ,在重新朝向阳极的阴极表面上开始析出钛,而另一方面则用特制除料装置,取出沉积物钛。除料装置提升到上面,清除在阴极上的沉积钛,然后把它送入承料仓。

在这样的电解槽中进行长时间试验表明在该槽中可以进行连续和长时间工作,但是这时有很大一部分沉积物落到熔池底部。

电解质洗涤后在阴极金属上的杂质最低含量如下:铁 0.8%,碳 0.16%,硅 0.015%,铝 0.1%,氧 0.17%,氢 0.014%,氮 0.001%。

杂质转移特性与具有可取出阴极的电解槽中进行长时间电解的杂质转移相似。

讨 论 结 果

长时间连续电解不同于周期性电解,不仅仅在于经济上考虑(周期性电解时,增加冷却和加热时的热损失,消耗非生产时间,严重破坏结构等),而且也在于工艺上的改进问题。业已知道,对于镁、铝、钠熔池具有长时期的起动制度,然后再过渡到正常操作。对于操作制度具有较高的工艺指标,很明显的,因为在建立热平衡和清除内衬熔解有害杂质以前不能进行正常的电解过程。在向镁熔池补加原料(光卤石、氯化镁等)时,立即降低电流效率和在阳极上氯的浓度。这是由于原料中的杂质(H_2O , Fe^{+3} , SiO_2 等)进行了电解。

对于钛的电解,上述情况更为重要,因为水份、吸附空气、从熔解电解盐中和形成工作

空间的电解槽元素中产生的有害杂质除了降低电流效率外,还强烈影响阴极上钛的纯度。因此,创建一个可以不断地长时间地进行电解过程的电解槽结构和生产工艺成为电解制取钛的中心任务。长时间连续电解不仅对电解过程,而且对金属质量有良好影响。在长时间电解时降低了非气体有害杂质和提高了电流效率。

虽然上述电解存在的缺点使工作造成困难(槽中 $TiCl_4$ 溶解度差,对内衬材料的侵蚀性和吸水性),但是当以许多小平流状态供给 $TiCl_4$ 时,仍旧可以得到满意的电流和原料的利用率。因此,在寻求具有良好特性的电解质的同时,必须集中注意在长时间电解和保证电解质很好吸收 $TiCl_4$ 时的 $TiCl_4$ 供给器的结构位置。这将有利于增加电解质熔盐层的深度,因为由此而增加 $TiCl_4$ 气泡与熔盐的接触时间。

在研究过程中得到的钛严重地被有害杂质污染。分析金属污染的原因指出有可能大大降低金属中有害杂质的含量。为此必须如下:

1. 电解槽的密封性应当达到利用镁热还原生产钛的设备一样,这样在阴极金属上氧、氮和氢的含量可达到标准要求。

2. 消除交变电流石墨电极,从而可以减少金属中碳含量 10~12 倍。

3. 从熔盐中提出的钢阴极部分冷却,用上釉的钢盖子保护,从而消除上述电解槽零件主要由于铁污染而引起的损坏。

4. 熔池壁内部用氧化镁制的方块嵌镶上,从而消除硅和铝对钛的污染。

此外,当具有有效利用电解槽体积和提高钛的电流效率时而进行长时间连续电解在单位时间上的生产大大超过作者的电解试验,这时象从电解槽内衬,电极和电解质中的杂质转移一样,因为它的转移与时间、上述电解槽结构元素的工作表面积成正比。

(下转第 4 页)

钛 的 电 解 生 产

本发明是关于金属钛的生产，特别是对于钛的卤化物熔融盐电解的改进方法。

本发明叙述的电解方法一般采用具有一个阳极和一个阴极的电解槽，并采用氯化物熔融盐作电解质。阳极可以是一个简单的结构，通常是一根石墨棒、石墨板或石墨圆柱体；阴极的特点是采用一面对阳极的多孔板，将槽内电解质分成两个室，有阳极浸入的那个室包含电解质阳极液部分，从阴极处隔开的部分包括阴极多孔板在内构成阴极电解液。所以，槽子可以由用一圆柱形穿孔金属阴极依一定距离，围绕一中心阳极棒组成。此时，在阴极以内的电解质是阳极电解液，阴极以外电解质是阴极电解液。或者也可用一块阳极板或几块阳极板设在槽的一边或几边，形成中间空心的，以及用一开孔板或几个开孔板分别面对一个阳极或几个阳极排列的矩形阴极。在这种情况下，空心阴极的外面电解质是阳极电解液而内部是阴极电解液。无论在哪一种情况下， TiCl_4 被导入阴极电解液，而电解电流在阳极和阴极之间通过。低价氯化钛的浓度，二价钛、三价钛或同时被保存在阴极液内，由此导入的 TiCl_4 被电子还原生成金属钛，并沉积在阴极的表面，氯气在阳极放出，由于槽子内部的这种排列，阴极产品和加入阴极电解液的 TiCl_4 是互相隔绝的。

电解的初始阶段，金属钛被沉积在多孔阴极表面形成一多孔的钛金属结构，并能防止低价氯化钛从阴极电解液漏入阳极电解液。而阳极电解液内必须无低价氯化钛，否则将会与阳极放出的氯气结合重新生成 TiCl_4 ，随同阳极气体损失掉，从而降低还原

效率。而当阴极多孔表面形成最初一层沉积物后，继续产生的钛就沉积在其上面以及阴极结构的可接触处。所以，最初沉积物的特征对电解周期后阶段的槽操作效率及新得沉淀物的形状有显著的影响，因此，获得致密的、多孔的最初层钛对于最有效的槽操作、以及得到所要求纯度的致密钛结晶沉淀物的生产是必须的。

简述本发明的方法包括上述的电解槽操作，在电解周期的初始阶段，导入的 TiCl_4 与通过槽子的电流的比例是很低的，即法拉第与 TiCl_4 分子的比例是高的。接着在整个周期的其余时间内，导入 TiCl_4 的速度逐渐增加，直至达到操作的稳定阶段，此时导入的 TiCl_4 对于所用电流的还原能力是十分正常的，以致接近 100% 的 TiCl_4 被溶解及转化成钛金属。

组成电解质的卤化物可以是碱或碱土金属的卤化物或是这些卤化物的结合。氯化钠比较便宜，且易获得和保持干燥，但熔点较高。可采用钠和钾的氯化物以及包含 Li、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Mg 的结合的低熔点组成物。

在生产周期的初始阶段， TiCl_4 被加入到槽内，并接通电流，此时电流与 TiCl_4 的平均比例是高的（约为 20~40 法拉第/每克分子 TiCl_4 ），但最好是 Ti^{+++} 还原成金属钛所需理论量（4 法拉第/克分子 TiCl_4 ）的 $3^{1/2}$ 倍，或者是实际操作时（包括槽损失等）（4.5~7 法拉第/克分子 TiCl_4 ）的 2 倍。初始阶段平均比例保持在 20~40 法拉第/克分子 TiCl_4 ，能允许有一个几乎没有 TiCl_4 进入到阴极液的阶段。并发现在初始阶段有 50~70% 的

TiCl_4 加料量是按 14~30 法拉第/克分子 TiCl_4 的比例加入,而后不加 TiCl_4 。并通过调节 TiCl_4 加料与不加料的相对时间与加料比例至使整个初始阶段平均比例保持在 20~40 法拉第/克分子 TiCl_4 之间。初始阶段的时间最好为导入 TiCl_4 总时间的 5~10%,因为这已足够在多孔阴极表面沉积一所需的钛金属结构初始阶段的时间不应拖得太长以致使整个周期时间的效率降低。

初始阶段完毕后,逐渐增加 TiCl_4 的加入速度、增加速度可由副产品 Cl_2 中的 TiCl_4 量来控制,而副产品 Cl_2 中的任何一点 TiCl_4 表示了 Ti 值以及从阴极电解液中漏出来的低价氯化物与 Cl_2 再结合的结果。因此调节 TiCl_4 的加料速度使在副产品 Cl_2 中没有明显的可检出的 TiCl_4 量并最好控制在低于即将出现 TiCl_4 的结果。还发现当 TiCl_4 加料速度逐渐增加到电流与 TiCl_4 比例在 4.5~7 法拉第/克分子 TiCl_4 时能够继续保持副产品 Cl_2 中没有 TiCl_4 出现。在这最稳定操作阶段,大块的金属钛是按纯度最高时的结晶形状沉积在阴极表面。稳定操作阶段以后,必须减小 TiCl_4 的加料速度以防止在副产品 Cl_2 中出现 TiCl_4 。此时大块致密的阴极沉积物增加以致到达再也不能维持在稳定阶段的 TiCl_4 溶解度。如果这样,就停止加料,结束操作周期或采用导入较低量的 TiCl_4 继续维持一适当时间。但仍要保持一低速度使 TiCl_4 不存在于 Cl_2 中。随着 TiCl_4 溶解能力降低和加料速度的下降,电流和 TiCl_4 的加入比例增加到 9~14 法拉第/克分子 TiCl_4 ,或者 TiCl_4 加料速度为稳定操作时的一半。然后再停加 TiCl_4 。如果需要将阴极电解液中的剩余 Ti 离子都提尽,继续维持一段时间的电流,然后再关闭,并将阴极从槽中取出,以处理金属钛产品。

根据本发明已叙述的,在整个生产过程中,采用改变 TiCl_4 加料速度并通过基本恒定的电流,以达到一所需的电流与 TiCl_4 的

比例。除了不加 TiCl_4 料的那一阶段外,两种方法基本上是一样的。也可采用变化的电流,同时不断变化或恒定 TiCl_4 加料速度以得到所需的比例。但在实际上,电力是受正常供应的限制。而为了更好利用电流,通常采用恒定输入槽内电流、改变 TiCl_4 加料速度的方法比较方便。

在初始阶段操作时,法拉第/克分子的比例太高时,在多孔阴极表面沉积一致密的、多孔的钛结晶结构,这种结晶结构对生产大块钛产品是不需要的,它的形成是为了在多孔阴极表面提供一多孔沉积物,以便有效地阻止阴极电解液中低价氯化物的漏出,而同时又能使氯离子通到阳极以气体 Cl_2 放出。但必须强调在初始阶段的整个时间内,电流和 TiCl_4 的比例至少是 TiCl_4 还原成金属 Ti 的理论值的两倍,这样可防止任何一点被还原的 Ti 离子如 TiCl_3 或 TiCl_2 在这时存在于阴极电解液中,这是非常重要的,因为在这个阶段多孔阴极还未被封住,会由于低价钛氯化物的被迁移到阳极电解液而造成损失。

另外,高电流比例很明显是为生成所希望的致密而又多孔的结晶结构所需要的。实际的电流比例如此之高,以致使人推想到有电解液电解的可能,从而产生一活性还原金属,如从氯化钠电解液中得到钠,它与 TiCl_4 起化学反应生成致密的海绵金属。

当 TiCl_4 加入到溶解限度时,在多孔阴极表面上生成更多更有效的钛沉淀物,这由 TiCl_4 溶解能力的增加表示出来,直至达到稳定阶段。在这阶段阴极液中产生了低价氯化物(主要是 TiCl_2)的浓度,它有效地防止已被沉积在多孔阴极表面的致密而多孔的阴极沉淀物到阴极电解液中。在稳定阶段的操作中,阴极电解液中的 TiCl_2 浓度可达 1~10 克分子%,而这一含量对于它作为一中间电解化合物的作用以及起促进 TiCl_4 溶解的作用或其它所能起的作用来是必需的,然而对于它的作用的详细情况尚未清楚。

下面是本发明的一个实际例子:

电解槽采用一中间空心箱的阴极,其相对面均开有孔在阴极箱内另装有极(平面),以使金属沉积。平面石墨阳极安置在槽中针对阴极开孔面处。 TiCl_4 加料管引入阴极箱的中间,电解槽中放有足够的熔融氯化钠以浸渍阴极和阳极。

阳极和阴极间的电压约为7伏,电流约为11,500安培。 TiCl_4 通过加料管进入阴极箱即进入阴极电解液中。 TiCl_4 试料第一小时为8磅/小时左右,后两个小时为10磅/小时左右,最后二个小时完全停止加 TiCl_4 试料,这五个小时即为初始阶段。然后 TiCl_4 按10磅/小时左右再开始加入,并慢慢增加这一比例,以检查副产品 Cl_2 中是否有 TiCl_4 出现,这时要求 TiCl_4 基本上是被全部溶解的。在第26小时的末尾(第一次加料开始以后)达到了加料速度为29磅/小时的稳定操作阶段。

而稳定操作阶段被维持到第60小时,此时在副产品 Cl_2 气中出现了 TiCl_4 ,表明 TiCl_4 的溶解能力和被还原效率减低了。故 TiCl_4 的加料速度应逐渐降低,在以后的三小时大约以15磅/小时滴入。然后停止 TiCl_4 加料,保持一短时间的电流,以使阴极电解液中剩余的低价氯化物被提尽,再关闭电源,将阴极箱移至惰性气氛中冷却,最后将大量的纯的结晶状态的良好金属钛产品从阴极箱中取出。

上述生产过程产出240磅金属钛,粒度为+20目,布氏硬度为134,考虑到加入槽中 TiCl_4 的溶解和利用,能达到的最有利的效率为97%。

整个周期中,电力输入基本恒定在11,500~12,000安培,以法拉第/克分子 TiCl_4 为基础来统计,可以看到在初始阶段的第一小时, TiCl_4 的加料比例为23,后两小时为18,最后两小时由于停止 TiCl_4 加料其比例为无限高。最初阶段5小时为整个周

期63小时的7.99%,平均保持33法拉第/克分子并且最低比例是第二、第三小时为18法拉第/克分子。

在最初阶段以后, TiCl_4 开始以比例18加入直至达到稳定操作阶段为6.4法拉第/克分子,并继续这一阶段,在第63小时的周期末尾时,比例增加至12法拉第/克分子,即停止 TiCl_4 加料。

将例1初始阶段、随后阶段的操作与另外一例相比较, TiCl_4 加料速度的安排是本发明的优点。另一例是在同样的设备中进行的, TiCl_4 加料速度开始以8磅/小时,然后按尽可能快的速度增加。输入电流开始约为11,000安培,但在过程的大部分时间是与例一的范围相同,即在11,500~12,000安培, TiCl_4 加料速度从开始8磅/小时增加到第24小时末按28~29磅/小时溶解。但是稳定操作阶段仅维持10个小时就必须降低 TiCl_4 的加料速度以维持其溶解。后来的操作中加料速度逐渐从20磅/小时增加到29磅/小时,但不能被维持。因为从加入到槽中的 TiCl_4 变化来估计必须将加料速度减小到18~20磅/小时。约能溶解15磅/小时。在这个过程中,要达到加入与例1相同总量的 TiCl_4 ,则需要总时间为75.5小时,而例1只需63小时。加料的溶解,例1中几乎是100%,而此例仅为89%,+20目金属为240磅或理论量的55.5%,平均布氏硬度为165。因此,可以看到,按本发明例1进行的试验, TiCl_4 的加料顺序是根据槽内正常的溶解能力而定的, TiCl_4 试料溶解效率较低、生产效率较低、用布氏硬度表示的金属纯度较差。

据前所述,测定副产品 Cl_2 中 TiCl_4 来确定 TiCl_4 在槽中的溶解是很方便的。用简单的冷凝并称量的方法很容易完成且相当精确。由熔融卤化物电解质发生并从槽内出来的副产品 Cl_2 是热的,如果含有一点 TiCl_4 ,

(下转第4页)

由四氯化钛电解制取高纯钛的电解槽发展

序 言

如果能够找到适合的结构材料和对于一些操作问题能给以论证, 则从 TiCl_4 直接获得金属钛产品的电解冶金法的工业生产有很大的可能性。而许多问题是由需要高的操作温度来熔化熔盐电解质而引起的。为了进行这方面研究, 选择 LiCl-KCl-TiCl_2 为电解质, 因为它能在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 内使用, 故允许在较宽的运转范围内研究。此法只限于在采用氧化铝隔膜的槽内研究, 并设计成所产生的氯气在不与金属槽结构接触的情况下排出。 TiCl_4 连续地通到熔盐表面以下, 这样使电解质的成分保持不变。槽采用氮和氩气氛以防止空气的污染。

Alpert 等人的论文描述了采用隔膜和衬有 SiO_2 的槽过程。但是除了 Ti 的布氏硬度为 110 外, 在产品的纯度上没有给出数据, 且槽的寿命只有 3 个月左右。过程采用循环操作, Ti^{++} 的浓度升高到约 4%, 然后再洗涤到 0.5%。

Rand 和 Reimert 详细介绍了实验室槽的情况, 把 TiCl_4 滴到熔盐上面, 且得出与上相同的结果。还介绍了一个槽的建造和采用了类似 Alpert 采用的洗涤循环操作。槽的阴极是按这样一种方式安装的, 即当要取出沉淀物时, 必须移动槽盖。由于 TiCl_4 滴到熔盐表面, 所以在电解质表面的气氛中产生 TiCl_4 蒸气, 并凝结在槽的冷却区, 从而产生了操作和熔蚀方面的问题。电解所得产品中最好的金属, 其布氏硬度为 79~93, 但只仅仅是循环操作滴淀状态时产生的。在进料期

形成的沉淀物的布氏硬度为 130。

Opie 和 Reimest 描述了把 TiCl_4 引进到框式阴极的电解冶金法。在阴极电解产生 Ti, 并所有的产品保持在框的内壁上。当采用此法, 在没有隔膜的槽内操作时, 发现这个过程会使 TiCl_4 试料与电解淀积金属 Ti 发生反应, 从而产生了不合乎要求的粉末状金属。

Head 介绍了用氢气和 TiCl_4 气氛操作的槽, 这个槽在正好碰到熔盐表面的阴极末端生成烧结的 Ti。但生成的金属是不纯的。

通过过去的研究可见, 采用隔膜式槽从 TiCl_4 中生产高纯钛的电解冶金法是最好的。

设 备

图 1 是电解法冶金槽和它的辅助设备的示意图。熔化了的电解质装在薄壁铁制容器内, 容器又装在直径为 30 厘米的槽的槽底。在槽盖凹处设有 3 个间隔相同的直径为 64 毫米的孔, 用来调节阳极装置、 TiCl_4 试料、电极淀积极、滑动阀和气塞, 从而允许试料管和电极淀积极在槽底进出, 并使其所包含的部分不暴露于空气中。热敏感面用水冷却, 活动部分的封口是橡胶套或聚四氟乙烯 (Feflon) 填料压盖, 在 TiCl_4 可能接触到的所有地方都采用聚四氟乙烯填料。用直径为 10 毫米的不锈钢管作阴极导管, 直径为 2 厘米、长度为 20 厘米的钢棒作为电极淀积极。

TiCl_4 试料装在安装于称上的 20 升不锈钢槽里, 试料泵为一带有试料管和附设的其

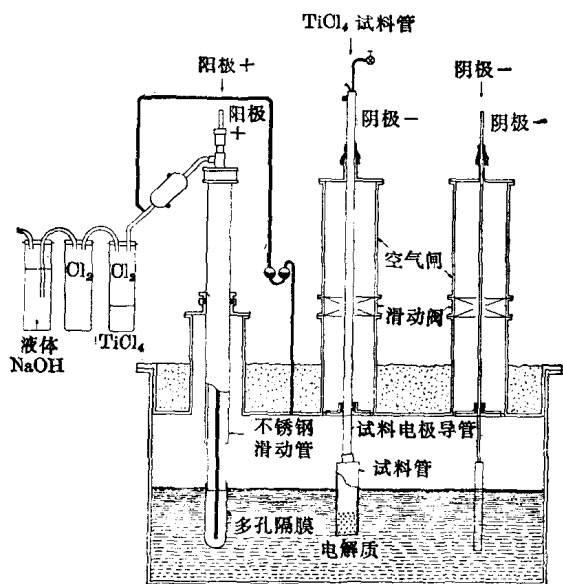
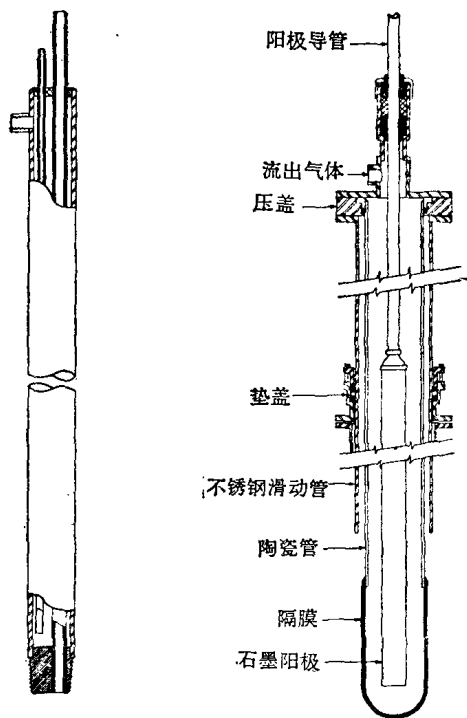


图1 电解冶金槽的示意图

它附件的水冷试料电极管。试料管气压和电解槽气压互相联成为一完整的试料系统。

试料组合是由水冷管和试料管两个部分组成。水冷试料电极导管插入 TiCl_4 液体中，直至 TiCl_4 进入的试料管在距电解质表面 15~20 厘米止。而伸入到电解质表面下的试料管直至所含的 TiCl_4 气体和电解质里面的 TiCl_2 反应止。用这个方法限制了 TiCl_4 只在试料管内部而不漏入槽的其它部分。试料管长为 15~25 厘米，直径为 2~5 厘米，为了在检验时容易取出，将它旋在水冷试料电极导管上。

阳极区是由一个阳极组合、一个水冷 TiCl_4 凝结器和分级器、一个阳极——槽的大气压力平衡器和一个用来吸收氯气的 NaOH 水溶液的水冷容器组成的。图 2 中 B 是阳极组合的示意图。隔膜附设在长为 90 厘米的不透性陶瓷管的下端。陶瓷管被安装在不锈钢活动管内(直径为 5 厘米，长为 75 厘米)，为了扣紧和密封陶瓷管的尾部，不锈钢管有一顶部法兰压盖。不锈钢管通过一垫盖伸到槽顶部，而垫盖允许阳极组合在任何一个浸没深度活动。阳极组合栓在压盖上，并有一延伸部分。为装入阳极导管，沿着中心



A 水冷试料电极导管

B 阳极组合系统

图 2

长度有一个孔，侧面开口是用来排气的。石墨阳极附设在一个带镍连接器的阳极导管上，且石墨阳极要有足够的长度，至使在顶部的镍连接器应用于槽的热区以外。否则，只要经过几个试验，氯气就会腐蚀镍连接器。而多孔隔膜可用以下两种方法之任何一种装在陶瓷管上。一是把重量小于 100 毫克的薄隔膜接在陶瓷管的 3 厘米处，并用铝氧粉接合剂覆盖接头。硬的凝固接合剂会引起陶瓷管的破裂。但可用在稀 HCl 中沝浸除去铝氧粉接合剂从而分离陶瓷管和隔膜，分离后的陶瓷管可再使用。二是具有较厚壁的隔膜重量在 100 毫克以上，用附设在不锈钢活动管内的链钩从底部支撑，通常被安装在陶瓷管的里面。所以陶瓷管不需要做成胶合的。

步 骤

电解质是含有 TiCl_2 的 LiCl 和 KCl 的低共熔混合物。初步研究证明，无论是“化学

纯”级和“商业”级的 LiCl 作为电解质都行。

把 LiCl 和 KCl 置于控制气氛的容器中, 在 250°C 时加热 24 小时, 然后在 350°C 时再加热 24 小时, 最后在 600°C 时加热 6~16 小时进行混合和干燥。整个加热周期每小时有 10~15 升氦的流量通经试料。此时, 用吸收器使压力降低到 10 厘米汞柱, 进一步除去 LiCl-KCl 混合物中的水。

用金属钛还原 TiCl_4 或用 TiCl_4 的电解还原均可得到电解质所要求的 Ti^{++} , 第一种方法是将预算的 TiCl_4 量加入到浸在电解质中的海绵钛的框上。第二种方法是计算 TiCl_4 的预算量, 以每 2 个法拉第电量为一个克分子 TiCl_4 的速度通过加料管通入到电解质中。在通电以前电极淀积阴极浸没于电解质并达到要求的深度。在一沉淀循环完成时, 沉淀物正好悬挂在电解质表面以上, 给 1 分钟时间沥水。从槽中取出沉淀和新的电极淀积阴极的引进是通过锁气室来完成的。然后再将锁气室抽空, 补充通氦和氩气三次, 以获得惰性气氛。

每一沉淀周期开始以前, 水冷加料电极下降, 至使加料管浸没在电解质中 10 厘米, 然后 TiCl_4 加料泵开始起动。电解时, 每一个克分子 TiCl_4 在试料电极需用 2 个法拉第阴极电流。当一循环周期结束时, 停止 TiCl_4 加料泵, 由于熔盐的关系需提起进料电极。槽上的锁气室要使进料管能取出且空气不污染槽的气氛。

阳极和隔膜的安装是用慢慢滑动组合, 通过填料压盖(图 2 中 B)使陶瓷管的末端恰好到达熔盐的表面以下时止。在阳极组合更换好后, 填料压盖的安装要使组合旋到槽上后隔膜在熔盐的上面。用惰性气体通过槽来达到清洗由组合带来的空气。

电极淀积阴极沉淀用 1% HCl 溶液浸沥除去电解质。在这以后, 电极淀积阴极沉淀必须用食器混合器来打碎结晶蜂窝; 然后在 45°C 下用蒸馏水冲洗和干燥。为了进行评

价, 干金属通常按尺寸分为两类。即 +60 目和 -60 目两个部分。在水冷炉缸、氦状况下, 熔化 20 克 +60 目的金属小珠铸成锭, 用来进行化学分析和硬度测定。

阳极废气经通水冷凝器回收 TiCl_4 , 并进行收集和量度。 Cl_2 吸收在稀 NaOH 溶液中, 用来分析、测定 Cl_2 的放出量。

结果和讨论

高纯 Ti 是 TiCl_4 在 LiCl-KCl- TiCl_2 电解质中电解得到的。为了得到前后均一的金属沉淀物和布氏硬度为 65~75 的金属, 其最佳条件是: 温度为 520°C; 电解质中 Ti 含量为 4.0%; 电解质中可溶性 Ti 的平均化合价为 2.0~2.1; 阴极电流平均分布在进料管和电极淀积阴极之间; 电极淀积阴极的电流密度为 25 安培/分米²。正常的沉淀周期是 3 小时, 而周期间间隔为 21 小时。维持产品质量的最重要的临界因素是电解质中钛的平均化合价。因而这个所要求的化合价由实验结束时出现好的沉淀来证明。在一系列试验中, 只有一个不正确的化合价, 并决定对电解质状态进一步查明。

图 3 所示的是沉积在电极淀积阴极上的钛是致密填充树枝状聚集体或结晶蜂窝。

图 4 是加工过的结晶, 这种类型的沉淀能使熔盐电解质很好地排水, 加工后的结晶尺寸和结构是能很好地适用于工业加工的。

沉淀物中熔盐和金属重量之比被称为熔盐的“drag-out”比, 而“drag-out”比值, 以低的为好, 因为熔盐的排除和它的回收在电解过程中将是一成本因素。而沉淀的特征、结晶的尺寸和结构、填充料和温度是决定“drag-out”比的主要因素。在本研究中, “drag-out”比的值在 0.2~5 之间变化, 而当电解质中 Ti 的平均化合价维持在 2.1 或更低一些、熔盐的温度为 520°C 时, “drag-out”比在实验前后均获 0.2~0.4。在钛的平均化