

国外钒钛

第九辑

科学技术文献出版社重庆分社

生

国外钒钛 (第九辑)

四氯化钛和二氧化钛的生产

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

重庆市市中区胜利路91号
重庆新华印刷厂印刷

开本: 787×1092毫米¹/₁₆ 印张: 7 字数: 22万
1977年12月第1版 1977年12月第1次印刷
印数: 2000

书号: 15176·139

定价: 0.75元

目 录

前言	(1)
第一章 钛的资源及其特点	(2)
第二章 氯化原料的准备	(5)
钛渣的制备	(5)
湿法冶金富集钛铁矿	(7)
决定盐酸浸出钛精矿过程的主要参数	(9)
盐酸处理钛精矿工艺流程及其选择	(11)
第三章 含钛精矿的氯化	(13)
混合团块的竖炉氯化	(13)
含钛物料的熔盐氯化	(16)
钛渣的沸腾氯化	(19)
钛渣的制粒	(20)
钛渣团粒的氯化	(22)
氯化产物的冷凝	(29)
第四章 四氯化钛精制	(37)
四氯化钛及某些杂质的物理化学性质	(37)
四氯化钛的除钒精制方法	(60)
用盐法除钒精制四氯化钛	(70)
用钛、钽的低价氯化物和碳除钒精制四氯化钛	(74)
VOCl_3 和还原剂反应的固体产物中氯化钒和三氯氧钒的特征	(79)
第五章 用四氯化钛制备二氧化钛	(83)
氯化法生产二氧化钛	(83)
四氯化钛熔盐氧化法的理化原理和工艺原理	(85)
二氧化钛的结晶	(93)
二氧化钛颜料的脱气	(95)
在熔盐介质中制备二氧化钛的工艺	(96)
参考文献	(97)

前言

苏联有色金属及其化合物生产正在扩大。钛就是这些有色金属之一。这种金属所具有的特定物理-化学性质又决定了这种金属生产的急剧增殖,特别是在第二次世界大战以后更是这样⁽¹⁾。

钛的某些化合物,例如它的氯化物和氧化物,具有极其可贵的性能。在钛的氯化物中最引人注意的是四氯化钛。远在1938年,克罗尔就建议,在反应器内,于接近一个大气压的压力下,用金属镁从四氯化钛还原制取金属钛。这种方法奠定了现代金属钛制备流程的基础。四氯化钛是早已熟知的一种军用烟幕物质,现在被广泛用来制备各种技术领域用的有机化合物。

由于提取钛的工艺比较复杂,它的成本是很高的⁽²⁾。尽管如此,但钛的生产和消费都不断地增殖。现在很难指出一个不或多或少地应用钛、钛合金和钛的化合物制品的技术和社会生产领域。不过,所开采的大部分钛主要是以化合物形态被加以利用。在含钛矿石和精矿的总开采量中,只有5%被直接用来制取金属钛⁽³⁾。

钛的化合物在工业上的应用,比起金属钛来已有较久的历史。这首先与钢的合金化有关系。

在前一世纪所生产的许多钢种成分中都含有钛。不过钛的化合物的大规模的应用趋势却自1908年开始,当时挪威和美国都开始生产以二氧化钛为基础的钛白粉。

在50年稍多一点的时期内,那种以钛颜料为基础的钛白粉产量就增加了几百倍。

最近用氯化法(以氧化四氯化钛为基础)生产的二氧化钛更迅速增殖。仅在各资本主义国家内,这种二氧化钛的产量就已达45万吨。二氧化钛产量每年的增长率为5%以上,尽管逐渐缩小了硫酸法生产钛白粉的生产设备。

钛颜料的特点是质量高、无毒性、对人体组织无刺激作用,而且它的价格又在不断地降低,因此这种颜料在许多技术领域和工业生产部门(如轻工业和食品工业)已成为不可代替的东西了。

用特殊方法制的纤维状二氧化钛具有独特的绝热性。1厘米厚的钛层能可靠地使装置不受超过3500—4000℃的温度影响。这种二氧化钛现应用于宇宙-火箭技术方面。

有大量著作都在专门讨论钛的工艺问题,这就表明工业方面对钛的生产兴趣在不断的增加。在那些旨在简化钛及其化合物的生产工序和降低成本的研究当中究竟涉及到哪些问题呢?

首先对于准备钛矿石和精矿氯化,其中对于用新硫酸法制备金红石精矿,即所谓人造金红石给予极大的注意。在苏联和国外仍继续有研究、讨论用电热法处理钛铁精矿制备高钛渣的著作。在氯化作业前的准备精矿工艺,如混合、制团、制粒等,正在逐步趋于完善。在许多著作中研究了氯化、提纯和四氯化钛的还原问题。每一项炼制工艺的完善都是复杂、巨大和必要的课题,因为只有综合解决这些问题,才能真正降低金属钛的成本,从而扩大它的应用范围。对于制取二氧化钛的过程,特别是用氯化法制备二氧化钛的过程进行了艰巨的深入研究。

苏联哈萨克科学院冶金选矿研究所在强化和完善制备钛化合物的领域内多年来已进行了许多计划性的研究。

本书总结了那些旨在改进钛原料中有价值组分的选别工艺、强化现有的氯化工艺、制定新的氯化工艺、完善四氯化钛的冶炼提纯以及研制钛白新制法的各种研究工作,并评述了某些记述四氯化钛和钛白生产领域研究现况的文献资料。

第一章 钛的资源及其特点

在20世纪60年代以前,钛被列入稀有金属。这种主张的理由是工业生产的钛不多,而且致密金属钛的制备非常困难。但是钛实际上广泛分散在地壳(达0.61%)内,它居于铝、铁、钙、钠、镁和钾之后,占第七位。钛超过一系列重有色金属、贵金属和稀有金属(其中包括铜、锌、铅、镍、锡、金、银、铂、铬、钨、钼、汞、铋、铟)总量几倍。

事实上,所有国家都拥有钛矿的矿藏。仅较大的工业矿床(金属矿床和砂矿床)国家计有150个以上,其中有苏联、澳大利亚、印度、美国、加拿大、芬兰、挪威、塞拉利昂、马来西亚、斯里兰卡及其他国家。

钛的基础矿床是火成岩钛铁矿的原生岩体(钛铁矿、钛铁-赤铁矿、钛铁-磁铁矿和金红石-钛铁矿)和含有象白钛石、金红石、独居石、钛磁铁矿和钛铁矿等一类矿物的水成岩矿床。规模最大的富含金红石、锆石和其它别的矿物的海滨砂矿,其中比较著名的是澳大利亚和印度的矿床。

含金红石的砂矿床是全世界钛矿藏的主要部分⁽⁶⁾。这种矿石,由于容易富选,可制成富含二氧化钛的精矿。例如,在锆石-金红石公司(澳大利亚)所属工厂产的金红石精矿含有97.75%的二氧化钛。根据《金属公报》的数据,最近几年来仅澳大利亚的金红石精矿产量就随着消费量的增长,每年达25万—40万吨。估计澳大利亚全部钛的储藏量为700万吨。

根据参考文献⁽⁴⁾的数据,1969年澳大利亚金红石精矿的产量达35万6千吨,塞拉利昂达2万8千吨,印度为5千吨,斯里兰卡为2万7千5百吨。应当指出,澳大利亚金红石精矿的出口半数输往美国,约25%输往欧洲,10%输往日本。现在主要生产金属钛的资本主义国家都利用富含TiO₂的金红石精矿作为氯化制备金属钛的原料,这样就使许多外国公司能顺利地采用沸腾氯化法和具有充分经济效益的间歇式和连续式的竖式电炉法。在这种情况下,最重要的是在蒸馏和冷凝四氯化钛的工序中可减少装料量,因为它不含大量影响海绵钛质量的杂质。

由于钛颜料生产的增加,全世界对金红石的需要量在1970年已经达55万吨,而它的产量则为40万吨。因此,金红石的市场价格到1971年已增涨到每吨为

140美元,也就是说,每吨涨价30美元。据预测⁽⁶⁾,在1972—1974年,金红石的缺额可靠增加由钛铁矿生产的人造金红石来补偿。

高品位的金红石精矿是仅由砂矿和矿砂中提取的。这两种原料是在重悬浮液中用机械方法、静电方法和电磁方法制造的。

尽管勘探到新的矿床(例如,塞拉利昂的矿床储量估计为1200万吨,斯里兰卡的金红石生产量也逐渐增加),但近几年来却发现一种十分显著的金红石精矿缩减生产的趋向,特别是那些多年生产金红石精矿的国家。例如,美国国内生产金红石精矿每年逐渐缩减到3000吨,仅为总消费量的10%。这种趋向由于用氯化法生产钛白粉的大量增加,以后将会更加明显。因此,目前绝大部分钛(现在有90%以上的钛是用来生产钛白颜料)是由钛铁矿-钛磁铁矿中提取的;世界上许多国家都有这种矿石的储量,并且事实上是取之不尽的。

最近二十年来的资料表明,钛铁精矿储量和开采量一直在不断增加。例如,1960年这种精矿约为200万吨,1969年增加到400万吨,而在1970年则增加到500万吨。每年的开采增加率估计为15—30%。(澳大利亚1969年的钛铁精矿的出口增加率比1968年增加40%(3.6.8.9)。)

为了满足欧洲对钛铁精矿的需要,连天然资源比较贫乏的挪威都计划在1973年以前开采钛铁精矿到50万吨以上⁽⁶⁾。

应当指出,在欧洲各国和日本,钛白颜料的生产一般是基于用硫酸法处理钛铁精矿的。例如日本进口的钛铁矿92%是用于生产钛白颜料上,因为每年钛白粉的需要量平均为10%。

绝大部分特别优质的钛铁精矿是用于生产富钛渣,后者可制造供炼钢用的优质生铁,例如加拿大魁北克铁钛公司生产的索雷耳生铁。尽管该公司几乎是世界上唯一生产钛渣的公司(苏联和日本除外),其产量已达巨大的数字,年产量为70万吨⁽¹⁰⁾。

用矿热冶炼法由大量钛铁精矿生产含72—82% TiO₂的高钛渣,并不认为是完全经济合理的⁽¹⁰⁾(加拿大的某些矿床除外)。因此正加强研制用盐酸处理

钛铁精矿的各种方法,并且组织用这种方法的大规模的工业生产。生产人造金红石是合算的,因为用这种原料可补偿那种使用氯化法生产钛和钛白颜料的高昂费用,从而就促进了钛铁精矿消费量的不断增加。在这方面,美国的例子就可以说明:虽然它本国钛铁精矿的开采量约略保持原来的水平,而进口额则增加了两倍以上,并且在1969年达到总消费量(160万吨)的45%。这些精矿的绝大部分是从澳大利亚和挪威进口的,不过这个数字中也包括从加拿大进口的高钛渣在内。各资本主义国家和各发展中国家的钛铁精矿生产量数字(千吨)列如下表:

国 家	1967年	1968年	1969年
美 国	850	850	860
加 拿 大	1480	1550	1800
澳大利亚	540	560	570
挪 威	370	400	410
马来西亚	130	130	130
芬 兰	130	140	140
斯里兰卡	50	70	80
印 度	30	60	60
西 班 牙	20	40	40
其他国家	30		
总 计	3630	3840	4090

精矿的化学组成列于表1。

苏联拥有颇大的钛铁-磁铁矿和铁-钛-钒矿资源,并且也拥有可观的钛铁矿-金红石-锆石矿^(11,12)。现行的选矿技术实际上可制得四种钛精矿:金红石精矿($\text{TiO}_2 > 90\%$)、钛铁精矿($\text{TiO}_2 \approx 42\%$)、金红石化钛铁精矿($\text{TiO}_2 \approx 50\%$)和红钛铁矿($\text{TiO}_2 \approx 62\%$)。

钛铁精矿的生产量最大,是钛工业的主要原料来源。其它三种精矿的生产规模则比较小。

最引人注意的是钛硅精矿(含45%以下的 TiO_2 和50%以上的 SiO_2),它主要是供给亚列格石油矿并管理局。

供氯化用的原料主要来源是无熔剂矿热法熔炼钛铁精矿所制的钛渣(含有76—82%的 TiO_2)。无熔剂熔炼精矿,其先决条件是要求钛渣的 TiO_2 成分较高。甚至渣内的 TiO_2 减少1%,运输钛渣时也要花费很高的运费,特别是那些自己没有原料基地的企业。

苏联主要的钛原料资源之一是钛铁-钛-磁铁矿的原生矿床。乌拉尔矿床就是这种原料的典型代表。这些矿床的特点是含有围岩成份和大多数的金属矿物。

含二氧化钛达20%的钛铁-磁铁矿被认为是一种块状辉长岩,即基性岩。矿体的形态是筋腱形的,浸染矿石与长度和厚度大的延伸矿带平行。

在残余矿浆快速结晶时,就在矿体的上层冷凝部分形成钛磁铁矿。

在超基性岩矿体中发现有贫钛的钛磁铁矿和稀少

表1 某些国家铁钛精矿的化学成分

组 份	澳大利亚		巴 西	加拿大	印 度 (矿 床)			挪 威	美国 (矿床)				马来 西亚
	第一成分	第二成分			卡瓦拉	毛纳克拉	阿 马 特		佛罗里达	俾灵顿	得克萨斯		
TiO ₂	42—53	52.12	48.3	11.95	60.03	54.0	51—55	44.40	57.50	44.00	44.5	54.22	
Fe ₂ O ₃	10—12	16.15	16.6	18.64	24.77	17.0	8—18	12.41	24.60	13.90	5.2	15.42	
FeO	31—33	29.04	32.4	29.30	9.67	29.0	26—32	34.00	12.30	36.80	39.1	24.92	
Al ₂ O ₃	—	—	0.3	2.70	—	—	—	—	1.24	0.49	3.0	—	
MnO	—	1.61	0.6	0.10	0.47	0.40	2.5—4.5	0.37	—	0.58	0.3	—	
CaO	—	—	0.1	0.40	—	—	—	—	—	0.08	1.0	—	
Na ₂ O	—	—	—	0.01	—	—	—	—	0.04	—	—	—	
MgO	—	0.28	0.1	4.30	—	—	—	3.55	—	0.63	2.00	—	
Cr ₂ O ₃	5—5.2	0.04	0.5	0.20	0.08	0.05	0.03—0.10	0.01	—	0.09	0.15	0.07	
V ₂ O ₅	—	0.14	0.06	0.18	0.20	0.18	0.03—0.10	0.18	—	0.22	0.10	—	
ZrO ₂	—	—	0.1	—	0.76	0.83	—	—	—	—	—	—	
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0.19	0.22	0.1—0.20	0.02	0.03	0.08	0.01	—	
SiO ₂	—	0.18	1.4	2.56	0.71	1.18	2.0	3.79	2.14	1.40	3.00	1.5	
Σ(TiO ₂ + FeO + Fe ₂ O ₃)	—	97.30	97.3	89.90	94.47	—	—	90.84	94.40	94.70	88.80	94.5	

的钛铁-磁铁矿的矿床。这种矿床往往是很大的浸染矿带。二氧化钛的含量在1—12%的范围内,这往往是含二氧化钛不大于6%的贫矿。

这些矿石的典型的化学成分是(%): Fe为14.45, FeO为14.71, Fe_2O_3 为4.32, MnO为0.25, CaO为11.42, MgO为7.41, Al_2O_3 为11.81, SiO_2 为41.16, V_2O_5 为0.13, TiO_2 为5.43。

表2列出主要金属矿物和非金属矿物中有价组分的大体含量。

下面列出了各种矿床的矿物成分的例子。钛铁矿的主要金属矿物是钛铁矿和钛铁-磁铁矿(约为岩体的10—20%),并且具有少量的钛磁铁矿(<3%)。就化学成分说,二氧化钛的含量为5%以上, $\text{TiO}_2:\text{Fe}>0.38$ 。

钛铁-钛-磁铁矿的金属矿石部分是由钛铁矿、钛铁矿-磁铁矿和钛磁铁矿组成的。其中铁的含量为20—35%, $\text{TiO}_2:\text{Fe}<0.38$ 。

表2 各种矿物的化学成分(%)

矿 物	Fe	TiO_2	V_2O_5
磁 铁 矿	67.9	—	1.23
钛磁铁矿	65.5	3.95	1.12
钛 铁 矿	34.9	49.00	0.34
闪 石	17.0	0.70	未分析
石 榴 石	23.5	0.91	未分析
绿 泥 石	6.5	0.70	未分析

在钛磁铁矿中,存在有少量的金属矿物——钛磁铁矿、钛铁矿和钛铁-磁铁矿。

铁的含量为35%以上, $\text{TiO}_2:\text{Fe}<0.38$ 。而且含有少量与磁黄铁矿、黄铁矿和黄铜矿结合的硫。

上述的全部矿石通常是配合使用重选法、电磁选法和静电选法进行选别。浮选法则使用得比较少⁽¹³⁾。

由表3可以看到,苏联的钛工业主要是以含有大

表3 苏联矿床的铁-钛精矿化学成分⁽¹¹⁾

矿 床	含 量 (%)											
	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	V_2O_5	P_2O_5	$\Sigma(\text{TiO}_2 + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$
萨莫特肯矿床	63.6	26.2	—	0.15	0.41	0.76	1.54	2.61	1.16	0.21	—	90.0
中部矿床	58.0	28.2	4.8	0.52	0.20	1.30	3.10	1.20	0.28	0.19	0.320	91.0
伏尔加矿床	62.0	28.9	无	3.35	0.44	0.77	0.63	1.29	0.72	0.36	0.064	90.0
伊尔申矿床	50.0	10.5	33.5	0.18	0.70	0.70	1.90	0.70	0.50	—	—	94.0
库辛矿床	44.6	—	44.7	0.19	0.74	0.74	2.05	2.97	0.13	0.34	—	89.3

量铁的精矿为基础的。这种情况就在制备钛的半成品——四氯化钛时引起了许多严重的困难。因此必须解决组织廉价、有效的选别钛铁精矿的问题。但在这一领域做了哪些工作呢?

现在世界许多国家正研制选别钛铁精矿的工艺,以便制得质量不逊于天然金红石,而且能用氯化法处理的精矿产品⁽¹⁴⁾。

业已完成的科学理论研究工作,已允许进行一种有效的、经济的用硫酸浸出钛铁精矿法制备人造金红石的工艺。例如,澳大利亚西方钛公司在1970年3月曾对消费者供应了6000吨人造金红石;日本石原产业公司在1970年中期设计并建设了一座年产金红石

(96% TiO_2)3400—3600吨的工厂,这种金红石是由含 TiO_2 54—57%的低品位钛铁精矿制备的(这种工艺将转让于美国碳酸钾化学公司);美国别尼赖特公司已着手装备每年生产能力为10万吨 TiO_2 的工厂;英国钛产品公司已开始建造生产人造金红石的试验工厂。

上述的制备人造金红石的方法已在许多国家获得专利,它可以直接提取92%以上的 TiO_2 ,并可由废液中提取98%的盐酸。这些指标就使这个方法(不论其它条件)成为一种经济合理的方法。

上述的钛原料资沅的简单述评说明,必须研制一些为下一处理工序准备钛精矿的新的先进方法。

第二章 氯化原料的准备

目前所有制取金属钛的工业流程,都是以氯化富钛料的工艺为基础的。许多直接用碳还原氧化钛制取金属的尝试都未成功。用金属钙或氢化钙还原二氧化钛的方法⁽¹⁵⁻²⁰⁾也未获得应用。而且电解制钛的方法目前也未充分推广使用。

Ван Аркель和Де Бур所提出的通过四碘化钛制取金属钛的方法,由于碘价昂贵,生产能力不高,设备结构复杂,使它不能像现行的工艺流程那样得到推广。

当前,用氯化法生产颜料钛白的发展速度很快。尽管氯化工序的费用较高,但产品质量好,仍可达到令人满意的经济指标。

与其它方法相比,氯化工艺的特点是生产能力较高,它具有某些优点,首先是可以进一步用比较简单而有效的方法提纯制取生产金属钛和钛白用的原料。

苏联钛工业主要使用二氧化钛含量为40—50%的钛铁精矿。在这种情况下,原料的化学组成是决定工艺流程的重要因素之一。并对生产过程的经济指标有着重要的影响。

目前钛冶金工业,在氯化前富集钛铁精矿的主要工业方法有两种:

- 1.用矿热熔炼法富集钛铁矿,制取高钛渣和生铁。

- 2.用湿法冶金富集钛铁矿,制取所谓人造金红石(TiO_2 含量为90—95%)。

本节探讨有关钛铁精矿的矿热熔炼和制备人造金红石的工艺条件。

钛渣的制备

钛铁矿的熔炼已有一百余年的历史。工业上对这类原料比较重视,是由于这种矿石有着很大的矿藏量所引起的。实际上,这种矿的矿床遍布全球。早在十九世纪的后半期,关于钛磁铁矿冶炼过程及其特点就形成了正确的概念。不过,当时冶炼的主要目的,仍然是冶炼生铁。在二十世纪的前半期,对于用作生产颜料钛白和金属钛原料的钛渣,曾广泛展开了研究。目前全世界都加强进行研究,其目的在于提高钛渣制

备过程的生产能力和降低成本。

加拿大是已达到现代熔炼钛磁铁矿水平的先进国家之一。加拿大生产的钛渣占世界产量的80%以上。

根据一些资料的报导⁽²¹⁾,除苏联以外,加拿大是世界上唯一生产钛渣的国家。例如魁北克铁钛公司在1970年生产74.4万吨钛渣,这比1968年增加了17%。

该公司生产的钛渣中二氧化钛含量为70—72%,主要供硫酸法生产颜料钛白。随后,该公司又打算提高钛渣的产量,并宣布提高其产品的价格。

钛渣生产的增长以及人们很重视这种原料,是因为在钛渣生产中仅产出两种便于利用的产品⁽¹⁷⁾,即钛渣和低磷合金生铁。由于合金生铁具有优良性能可用于其他部门,因此使钛渣成本大为下降。其次,高钛渣冶炼过程的另一明显优点是钛渣的组成和结构可根据用户的要求予以改变。例如钛渣中 TiO_2 的含量可在60%至80%以上的范围内变动。那些废弃元素(Fe 、 Ca 、 Mg 、 SiO_2)含量的变化范围也较大。也就是说,一方面可充分还原钛铁精矿获得优质钛渣,另一方面利用合金生铁的优良性能,可制得成本非常低的钛渣。加拿大铁钛公司经济合理地利用钛铁精矿的实践,就是明显的例证。

尽管国外大部分有关钛的评论都指出,由于很多钛铁精矿的化学成份复杂,用矿热熔炼法进行富集是不经济的,但是国外考虑到当前的市场情况,一般仍宁愿选择高钛渣作为生产四氯化钛的原料⁽²²⁾。这类文献的评论者们指出合理地选择适当的原料的必要性。

钛铁精矿还原熔炼的工业设备是矿热电弧炉。使用这种电炉,是因为高钛渣的熔点很高,而且主要是由于还原过程的特点所决定的。

由于氯化过程使用竖式电炉,从而提高了对钛渣质量和化学成分的要求,这就使苏联的钛工业决定改用无熔剂熔炼钛精矿——一种变化较大的不稳定熔炼过程⁽²³⁾。

通常,钛铁精矿的无熔剂熔炼是在内衬高强度耐火材料的散式矿热电炉内进行。因为钛渣可与人们所熟知的大多数耐火材料发生反应,所以在熔炼时,要予先使炉子内壁上生成一定量的渣层,以保护炉衬。

由于钛渣的导电率高,以电弧加热就使钛渣受热不均。电炉还原熔炼的主要困难在于,在熔炼过程中,高钛渣的性质不稳定,其熔点、导电率以及其他一些性质都会发生变化。还原熔炼中随着氧化铁的充分还原,加速了钛渣在炉内的翻腾运动,而这种翻腾又阻碍了还原熔炼过程的进行。由于上述情况,就不得不在还原熔炼前,对炉料采取一系列预先处理措施,这种还原过程对还原剂的选择要求很严格。最适用的还原剂是无烟煤和生成年代短的气煤,它们的特点是活性和电阻都较高。在生产高钛渣的过程中,不使用冶金焦和石油焦,因为它们的反应能力低,而且成本又高^(24,25)。

为了保证熔炼过程能稳定地进行,首先必须使钛渣的性质稳定,并防止钛渣翻腾,这一点只有在炉料不被熔融而顺利地进行固态还原时方能实现。为保证这种操作过程,要在熔炼以前预先准备炉料(将钛铁精矿和还原剂混合并添加粘结剂后一起制团或造球),或分别进行还原过程和制渣过程,也就是在一个设备内,在低于低熔共晶体熔点的温度下进行还原,而在另一个设备内,将半还原状态的物料熔化,并制备钛渣,预先制团也能使炉衬得到更好保护^(24,27,28),因为在熔炼过程中不发生散料现象,从而也就使得钛的氧化物不会与炉衬的各种元素发生反应。在扩大钛渣的生产规模时,预先制团是既经济合理而又有良好效果的方法之一⁽²⁹⁾。

团块、球料或粉料的冶炼过程各有特点,而且受许多因素决定,在В. А. Резниченко的一部专著中,广泛全面地阐述了这些工艺过程和旨在强化与完善钛磁铁矿热熔炼的各种研究⁽³⁰⁾。本书只着重研究那些影响钛铁精矿熔炼过程的因素。

强化钛铁精矿熔炼的方法之一,是添加熔剂熔炼^(26,30),可用氧化钙、氧化镁和氧化亚铁作为熔剂。实践证明,在熔炼过程中添加石灰石,使钛渣中含CaO达5—7%的效果最好,炉料中添加熔剂的最有效的方法是在制团或造球过程中加入熔剂。在这种情况下,所加入的熔剂将直接参与一次钛渣的生成,这对于从氧化物中还原铁和钛的过程,以及相应地对成品钛渣的性质都有重大的影响。

添加熔剂可降低钛渣的熔点,并显著减低其导电率。按照成品钛渣中能得到CaO含量为4—7%的计算,往炉料内加入石灰石或白云石,可使其导电率减低二分之一到三分之二,并可创造更加稳定的熔炼条件。В. С. Багичин和В. А. Резниченко指出⁽³¹⁾,在使用低硅原料时,增加钛渣中氧化镁的含量,也对渣的性质有类似的影响。

研究 $\text{TiO}_2\text{--Ti}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 和 $\text{TiO}_2\text{--Ti}_2\text{O}_3\text{--AgO}$ 系相图表明:在钛渣中氧化钙或氧化镁的含量为4—6%时,其熔点为 $1550^\circ\text{--}1600^\circ\text{C}$ ^(32,33)。

在工业电炉中,添加熔剂熔炼钛渣证实了实验室的研究结论⁽³⁰⁾,并指明用矿石-煤的混合团块和石灰组成的炉料熔炼钛渣,在原理上是可能的。这种钛渣的熔点约为 1400°C ,在 1550°C 时粘度完全适宜,熔炼过程稳定,钛渣也不翻腾,这都是钛渣稳定性提高的结果。

熔剂熔炼法引起了全世界的研究人员的重视,在瑞士、西德和其他国家获得了专利权。许多外国的研究人员都证实了这种熔炼方法的优点⁽³⁴⁾。但由于氯化含碱土金属氧化物高的钛渣,会降低氯化设备的生产能力。此法目前还没有得到广泛应用。

В. А. Резниченко和Г. Д. Сидоренко关于钛铁精矿烧结所进行的实验室研究证实⁽²⁹⁾,这种烧结过程有顺利实现的可能性。А. В. Руднева关于钛铁精矿,烧结矿的矿物组成研究证实⁽³⁵⁾,这些烧结矿的主要粘结剂是钛辉石、橄榄石和玻璃。这些粘结剂的组成有氧化钙,氧化镁,氧硅和氧化铝。工业试验是用烧结面积为 75米^2 的连续式烧结机进行的。试验表明,在工业条件下,磨细的钛铁矿混合料能完全烧结,而且制成的烧结矿具有足够的机械性能,其氧化钙的含量达11%,氧化镁含量为2—3%。经高温烧结后,钛铁矿发生了裂解,这与 FeTiO_3 中 Fe_2O_3 的有限的溶解度有关。从钛铁矿中可析出赤铁矿(钛铁矿的裂解率达70%)。除了赤铁矿外,在烧结过程中还生成了钙铁矿,黑钛石和其他矿物。添加2%的石灰可促使钛铁矿的裂解更为强烈,而且可制成坚固的烧结矿。烧结矿的还原性优于钛精矿。这种情况与烧结过程最初阶段的造渣有关⁽²⁹⁾。

在文献⁽²⁷⁾中提出,在密闭式自焙电极矿热炉中,可顺利地熔炼烧结矿。所生成的钛渣含有77.3%的 TiO_2 和3.27%的 FeO 。

在工业条件下采用烧结法主要受到钛生产规模小的限制,因为在这种情况下安装炉料的烧结装备是不经济的。

尽管钛工业主要使用含碱金属和碱土金属低的钛渣,但是研究人员仍极为重视氯化含碱土金属高的钛渣,因为制取这种钛渣的劳动强度小,而且产量大;此外,在处理含有榍石、钽铌钛酸盐和钙钛矿这一类矿物的矿石时也能制取这种钛渣。

有些研究人员特别重视含钙和含镁的钛渣。А. В. Резниченко和В. М. Сомаха研究氧化钙和氧化镁对钛渣氯化的影响后得出这样的结论:在500—

800℃范围内这些金属氧化物可提高钛渣中二氧化钛的氯化速度,在500—600℃时低价氧化钛和氧化镁对氯化过程起活化作用,在700—800℃时氧化钙和氧化镁对氯化过程起活化作用。确切地说,氧化钙和氧化镁对氯化过程起活化作用。因此,渣可用与纯二氧化钛相同的速度氯化,在某些情况下,其氯化强度还超过化学纯的二氧化钛⁽³⁶⁾。

按照最强烈的氯化速度和完全氯化的条件说,渣中最适宜的氧化钙含量为5—7%,氧化镁含量为6—8%。

当钛渣中MgO含量大于6%,或者CaO含量高于5%时,其氯化能力超过纯二氧化钛。在提高温度时,总的趋势是加快氯化的速度,而且当氧化钙的含量大时,表现得更为显著。其他研究著作也证明,无熔剂熔炼钛铁精矿所制钛渣的氯化速度较低^(37,38)。

根据上述的钛磁铁矿的熔炼特点以及氯化含碱土金属高的钛渣的一些例子,可大致得出以下结论:

1. 制取金属钛及二氧化钛所用的原料总量中,高钛渣要占有较大的比重。

2. 如果能研究出相应的生产效率高的氯化方法,生产高钛渣便能改用加熔剂熔炼的方法。这种将比目前广泛应用的无熔剂熔炼法更简单而且更方便。

3. 含氧化钙和氧化镁高的高钛渣,由于可提高二氧化钛的氯化速度,就能强化四氯化钛的生产设备。

由此可见,钛铁精矿的矿热还原熔炼(尤其是加熔剂熔炼,可用容量为1.5—2.0万千瓦的密闭电炉),是在氯化前装备富钛料的很有前途的方法之一。对于一系列能制得高品位合金生铁的钛铁精矿来说,这种富集原料中二氧化钛的方法是最经济合理的。但由于这种加熔剂熔炼的钛渣中存在有碱金属和碱土金属的氧化物,这种钛渣需要研制一种相适应的氯化过程。

应当指出,大多数矿床产的钛铁精矿,在熔炼过程中并不能获得高品位的《索雷尔金属》。这些精矿需要采用其它的富集工艺。在这种情况下,最好是采用制取《人造金红石》的流程。

湿法冶金富集钛铁矿

人造金红石的制法

现行的人造金红石的制法,在原理上都各自具有工艺特点:

1. 包括先高温予焙烧钛铁精矿,随后再用无机酸溶液浸出焙烧渣。

2. 用氯或氯化氢对钛原料选择氯化以分离铁。
3. 用湿法冶金直接处理原料。

高温焙烧钛原料操作的具体要求首先取决于所用原料的种类。在多数情况下它所追求的目的,是将精矿中的铁还原成氧化亚铁,或还原成金属铁。为此,采用各种工艺方法,其中包括两段焙烧,即先在氧化气氛中焙烧,然后在还原气氛中焙烧^(39,40)。

氧化焙烧在沸腾炉中进行1小时,温度为500℃。

下一阶段的焙烧,是在沸腾炉中用氢还原焙烧过的物料0.5小时,温度为900℃。那种被还原的物料,在104℃下,用盐酸处理4小时。结果,铁被浸出转入溶液中。固态沉淀经干燥后进行磁选。不含铬铁矿和其他磁性杂质的最终产品约含有95%的二氧化钛。

在其他设备,例如在管式炉中进行焙烧时需要改变其工艺制度。

按照“西方钛公司”的资料说⁽³⁹⁾,在回转窑中氧化焙烧3小时,温度约为1000℃。将焙烧过的钛铁精矿,不经冷却再装入回转窑内,加煤粉进行还原焙烧。还原温度为1200℃,还原时间为3小时。将经过还原的物料,排入回转冷却器内,然后进行磁选,除去大量的铁。其余的铁则在盐酸浸出时予以清除。经水洗和干燥后产品为海绵状物质,其成份接近于黑钛石。

有些方法^(40,41,42)提出将予先还原成金属铁的物料,用氯化铁溶液浸出1小时,浸出结束后,产品用少量的酸性水过滤,并加以干燥。产品中TiO₂的含量为85—90(重量)%,铁的含量小于1.2(重量)%。全过程的二氧化钛提取率大于90(重量)%;分离浸出产物后的滤液中含铁量140—210克/升;在80℃时,往滤液中通入氧或含游离氧的气体,使之再生。在氧化再生过程中,沉淀出铁的氧化物,把后者分离后,将再生液返回浸出工序。

按另一种方法,是将浸出铁后的溶液送到装有半渗透膜的电解槽中进行电解⁽⁴³⁾。为了防止铁在电解时发生水解,在阳极液中添加柠檬酸,酒石酸或琥珀酸。阳极液的pH值<2,槽电压为2.868伏。FeCl₂的含量为206克/升,FeCl₃为76克/升。

有些工艺流程略去氧化焙烧阶段,将物料立即用固态或气态还原剂进行还原。而且,如果旨在将铁转变成金属铁时,多半使用纯氢作还原剂,在7—10大气压和593—760℃的条件下还原^(45,46)。

不过在大多数情况下,焙烧的目的在于将钛精矿中的三氧化二铁还原为FeO^(46,47),此时,钛铁矿的晶格进行重新排列,为浸出创造了最佳条件。经过还原的物料在盐酸中进行1—2阶段浸出。

焙烧温度为850—900℃，焙烧时间为30—60分钟。焙烧过的钛铁矿，用20—25%的盐酸浸出，温度为103—105℃，液固比为2:1，时间为2.5—3小时。经过滤和水洗后，固态滤渣在800—900℃下煅烧（除去水份及氯化铁等），并在磁场强度=2—4千奥斯特时进行磁选，以分离磁性杂质。二氧化钛的总提取率为94.3—98.2%。最终产品含有TiO₂ 96%，Fe₂O₃ 0.70%，SiO₂ 1.6%，Al₂O₃ 1.30%。

有些方法并不还原精矿原料，而是在高温下先用含钠试剂处理，然后用水浸出反应物，再用盐酸处理固态沉淀物。有一种方法是把钛铁精矿与氧化镁、氧化钙或氧化锌混合，并在900—1300℃下焙烧这种混合物，制成相应的金属钛酸盐⁽⁴⁹⁾。将钛酸盐溶于盐酸中，加热溶液，沉淀出二氧化钛。

用各种氯化物，例如氯化氢或氯来氯化钛原料，也能选择分离铁。这种氯化过程分几阶段进行。有些方法^(50—52)是先从钛铁矿中使铁在浓盐酸作用下转入溶液，然后在500—850℃下，用氯或氯化氢与空气的混合气氯化沉淀物，以便除去全部铁。此时，铁生成易挥发的氯化物，与富集的二氧化钛产品分离。

另一个改进方案是将物料先在不通空气和1100—1600℃的条件下，用固态还原剂还原，使铁转变为金属铁。还原后的物料，在600—1000℃下，用无水氯化氢气体氯化^(53,54)。此时生成的氯化铁挥发，并收集于冷凝器中。富集的二氧化钛产品留在沉淀物中。氯化铁与碱金属盐混合，进行熔盐电解，在阴极上得到铁粉，在阳极上得到氯气，氯气与氢气接触生成的无水氯化氢再返回前道工序应用。

根据原料的组成情况，有时物料不进行预处理，而直接用氯化氢氯化钛精矿制取人造金红石⁽⁵⁵⁾。当气相中有氧化剂（其中包括氧在内）存在时，则生成易除去的挥发性氯化铁。此时二氧化钛则残留在反应区内⁽⁵⁶⁾。

为了制取高纯人造金红石，需要采用多段流程，包括还原焙烧、磁选、盐酸浸出和选择氯化等工序，在氧化气氛中用氯气选择氯化所生成的沉淀物等⁽⁵⁷⁾。

这种流程最适用的原料是组成接近于弗洛里顿产的钛铁矿。为了使磁选操作具有最大的效率，精矿中二氧化钛的含量不应低于50%。最合适的还原剂是氢，要先把氢加热到操作温度。在1000℃和H₂过量的条件下，还原1小时。经还原焙烧后，约有75%的氧化铁被还原成金属。然后进行磁选，使磁性的铁钛组份与其它岩类分离。磁性组份用经水稀释的希盐酸浸出。

浸出后，将含TiO₂高于95%的固态沉淀物干燥，

并在氧化气氛中用过量的氯气进行氯化，以便最终除去微量铁氯化温度为900—1200℃，氯化时间为4—10小时。

用盐酸直接处理钛精矿的目的是为了用湿法冶金直接制备人造金红石。二氧化钛或从溶液中被析出，或在分离固体沉淀的可溶性铁后析出。所用试剂的浓度波动范围很宽，既可用浓盐酸，也可用希盐酸。浸出过程可用高压釜或在常压下进行。

例如，处理蚀变的钛铁矿（铁的主要成份是Fe₂O₃）时用高压釜浸出，温度为175℃，压力为40个大气压，浸出时间为12—16小时。溶液中铁的浸出率为96—98%，二氧化钛的损失小于1%⁽⁵⁸⁾。在较低的压力（2—3个大气压）下，用30—38%的盐酸分解精矿，使二氧化钛转入溶液中，其中含TiO₂164克/升，然后析出固态TiO₂⁽⁵⁹⁾。高压釜内衬耐酸砖，它环绕水平轴的转速为2.8转/分⁽⁶⁰⁾。

在常压下用盐酸浸出物料，可以一段或分几段进行。例如，在85℃下将磨细至65目的钛铁矿用盐酸分解1—2天⁽⁶¹⁾。将浸出的沉淀物加工成纯二氧化钛，并蒸发所得的氯化铁溶液，析出氯化亚铁，再电解氯化亚铁，制取电解铁和氯气⁽⁶²⁾。有时为了提高浸出效率和缩短浸出时间，用盐酸处理钛精矿时，添加表面活性物质⁽⁶²⁾。

另一改进方案⁽⁶⁴⁾是先使精矿中的二氧化钛和铁都转入盐酸溶液中，然后，选择提取铁。这样制的产品含有98%以上的二氧化钛。

早期的专利之一⁽⁶⁵⁾建议用盐酸的水溶液浸出钛铁精矿，使二氧化钛转入溶液中。沉淀物呈偏钛酸形态，经煅烧后制得二氧化钛含量约为95%的产品。

大多数直接用湿法冶金制备人造金红石的方法都是基于选择提取钛铁矿中的铁。例如，用较溶解铁的理论量过量100%的20—22%的HCl（共沸混合物）浸出钛原料，可使99%的铁转入溶液中，固体沉淀物含有90—97%的二氧化钛^(66—68)。

为处理氧化钙含量高的物料，在浸出过程中要在低于共沸混合物沸点的温度下蒸发过量水份，这样可强化过程⁽⁶⁹⁾。

在某些情况下，为了能较完全地分解含钛物料，可采用通直流电的方法，把料浆加热到规定的温度。例如，有一种方法⁽⁷⁰⁾是用35%的盐酸浸出磨细并经干燥的精矿，浸出时，通电流密度为0.6—1.0安/厘米²的直流电，液固比为4:1，温度为90℃。此时，有98—99%的铁转入溶液中。可惜此法的作者们并未说明所用的电极材料，但这是很重要的因素，因为使用不带隔膜的不活性电极会使浸出过程向溶液中生成Fe³⁺

离子的方向移动,按照我们的资料,这是会降低浸出效率的。

另一改进方案是在不断向反应混合物通入气态氯化氢的条件下,用盐酸处理含钛料⁽⁷¹⁾。在操作过程中,使用多孔隔膜隔开阳极区,在溶液中将铁电解还原成 Fe^{+2} 。

为了提高料浆的过滤速度,有时把盐酸处理钛精矿的过程分成2—3个阶段进行,第一阶段的处理时间为30分钟,酸度为10—15%,温度为30℃;以后各阶段的温度为65—100℃⁽⁷²⁾。

有些工艺流程为了能更完全地利用试剂和制取高浓度的氯化铁溶液,采用逆流浸出原理,而且是间断地进行逆流浸出的⁽⁷³⁾。浸出时的盐酸总耗量约较溶解全部杂质所需的理论量过量20%。第一阶段浸出使用由第二阶段返回的浸出液和新鲜盐酸的混合溶液。两个阶段的浸出温度为105—110℃,浸出时间为4—6小时。浸出后,由钛铁矿转入溶液中的铁达95%。在密闭容器内浸出,容器用碳钢制成,由橡胶或耐酸砖衬里。固体沉淀物经冲洗和干燥后,就是人造金红石,它含二氧化钛93.0%, FeO 0.32%, Fe_2O_3 3.70%, MnO 0.02%。将氯化铁废溶液蒸发成 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$,然后用氯气饱和母液,将经用氯处理的溶液蒸发生成 $FeCl_3 \cdot nH_2O$ 的结晶水合物。

上述盐酸法制取人造金红石的流程,其最大的优点是在操作过程中没有难处理的废料。大家都很清楚,

在用硫酸法流程处理钛铁矿时,每生成一吨二氧化钛,会生成两吨水解的20—22%的稀 H_2SO_4 和2—3吨的硫酸铁。用盐酸法能制取两种产品——人造金红石和铁的化合物(氧化物或饱和溶液的氯化物),这就使得此项新工艺在经济上显得更为合理。此外,所用的盐酸这种主要试剂可以在镁钛企业的净气设备中生产。

为了解决用新工艺富集苏联钛精矿的具体问题,我们进行了相应的研究工作。

决定盐酸浸出钛精矿过程的主要参数

原料的特性 研究的对象是库新斯克和卡拉奥特凯里斯克矿床的钛精矿(表4)。

库新斯克矿床的特点是它的组成除含铁外,还含有钛、钒和其他元素;金属矿物有磁铁矿、钛磁铁矿、钛铁矿,有时也有少量的硫化矿——黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿等。含量为5—10%的非金属矿物主要是闪石、长石、辉石、绿泥石、石英、石榴石、榍石、绿帘石、沸石、白云母和磷灰石等。主要矿物是钛铁矿,其矿粒形状为不规则的颗粒,矿粒粒度为0.01—0.2毫米。在钛铁矿颗粒中可看到规则排列的磁铁矿包体和个别的赤铁矿薄片。

卡拉奥特凯里斯克沙矿的主要含钛矿物是蚀变的

表4 精矿的化学成份 %

精 矿	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	V_2O_5	CaO	MgO	Cr	Pb	Mn	S	Zr
库新斯克	44.20	36.84	2.06	1.73	0.24	0.70	1.68	0.01	0.01	0.1	0.14	未发现
卡拉奥特凯里斯克	65.12	17.60	6.23	0.88	0.10	未发现	1.46	0.01	0.01	0.1	未发现	0.01

钛铁矿和锆英石。曾见到呈单一形态的矿物磁铁矿和赤铁矿,磷钼矿比较少。

精矿试样中的非金属矿物为2—5%,在其组成中,除石英外,也含有少量的铁化长石和沸石。有一些钛铁矿的颗粒完全被白钛石所取代,另一些颗粒则被白钛石所包围;颗粒的直径为0.09—0.5毫米。

随着浸出的具体条件不同(如试剂浓度,物料粒度、矿浆搅拌速度、液固比、浸出温度、浸出时间和其他条件等),铁和二氧化钛转入溶液中的转化率也各不相同。

试剂的浓度 一些研究工作已确定⁽⁷⁴⁾,在盐酸浓度为225克/升时,几乎可将伊尔太斯克钛铁矿中的铁完全除去。

就库新斯克和卡拉奥特凯里斯克的精矿说,在盐酸浓度为220—300克/升 HCl 的范围内(图1),铁的溶解最强烈。

降低盐酸试剂的浓度对工艺设备结构具有重大的实际意义,因为在浸出时使用低于20—22% HCl (共沸混合物)的盐酸溶液,可以避免用复杂的 HCl 的捕集系统和冷凝系统。

浸出的温度制度 在20到107℃(22% HCl 的沸点)的温度范围内,钛铁矿中铁的溶解度是递增的(图2)。据此,可以得出结论:在沸点下进行浸出最为有效。

试剂的过量对盐酸分解钛铁矿的速度具有重要影响。此外,浸出设备的单位生产能力和浸出液中铁的

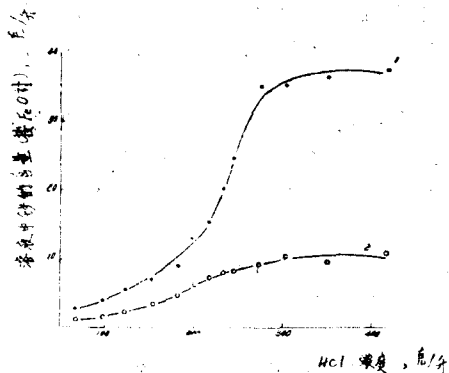


图1 钛铁矿中的铁(按FeO计)在各种盐酸浓度值下的溶解图。液固比为10:1, 时间为1小时, t 为沸点, 搅拌速度为1000转/分。1为库新斯克矿床的精矿, 2为卡拉奥特凯里斯克矿床的精矿

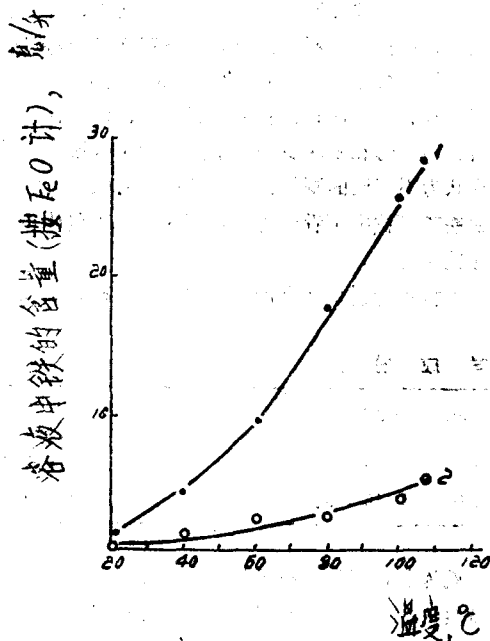


图2 在各种温度下, 钛铁矿中的铁(按FeO计)在不同温度的溶解图。液固比10:1, 时间为1小时, 盐酸浓度为245克/升, 搅拌速度为1000转/分。
1. 为库新斯克矿床的精矿
2. 为卡拉奥特凯里斯克矿床的精矿

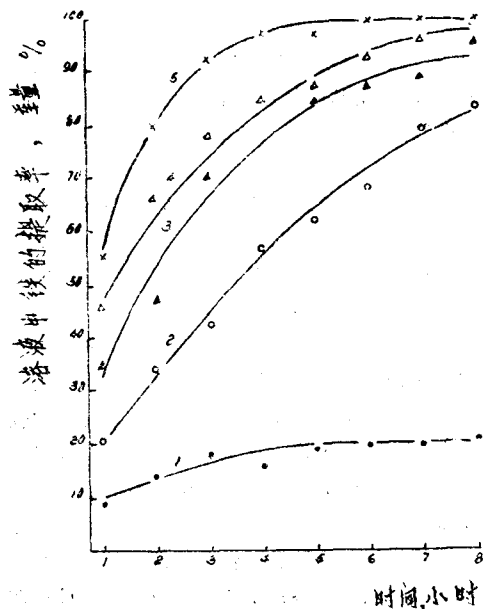


图3 试剂过量 and 浸出时间对于用盐酸分解库新斯克钛精矿的影响(盐酸浓度为245克/升, t 为沸点, 搅拌速度为1000转/分)

1. 液固比为2:1, HCl的过量系数为0.94;
2. 液固比为3:1, HCl的过量系数为1.41;
3. 液固比为5:1, HCl的过量系数为2.35;
4. 液固比为7:1, HCl的过量系数为3.28;
5. 液固比为9:1, HCl的过量系数为4.22

氧化钛, 损失量几乎等于在整个处理工序中二氧化钛的总损失。

对氯化铁的盐酸溶液作进一步处理对该方法具有决定意义。在 $K_{\text{过量HCl}}$ 等于1.41的条件下进行浸出, 结果溶液中的铁可达到最大的含量(全铁达100克/升以上)。但是, 此时铁的总提取率是不够高的。

研究卡拉奥特凯里斯克精矿的结果表明, 用盐酸直接浸出时, 这种钛原料实际上并不能分解(图4)。甚至 $K_{\text{过量HCl}}$ 等于7.5时, 铁的最大提取率也不超过12.5%。正像已经指出的那样, 这种精矿的主要金属矿物属于已强烈蚀变的钛铁矿。岩相分析数据证明, 在钛铁矿颗粒的周围有一层致密的白钛石镶边, 结果就使得钛铁矿在浸出过程中几乎经受不到什么变化。

二氧化钛在浸出过程中的行为 在文献中, 几乎没有说明二氧化钛在氯化铁盐酸溶液中的行为的资料。那种所谓浸出时二氧化钛的损失不超过0.7%的简评⁽⁷⁴⁾是与我们的研究结果相矛盾的。

分析二氧化钛在不同浸出条件下的变化特征后指

浓度等也取决于以液固比表示的试剂过量。

浸出库新斯克矿床的钛精矿时, 在HCl的过量系数($K_{\text{过量HCl}}$)等于4.22(液固比为9:1)的条件下, 分离得最完全。但是, 在此条件下, 随溶液损失大量二

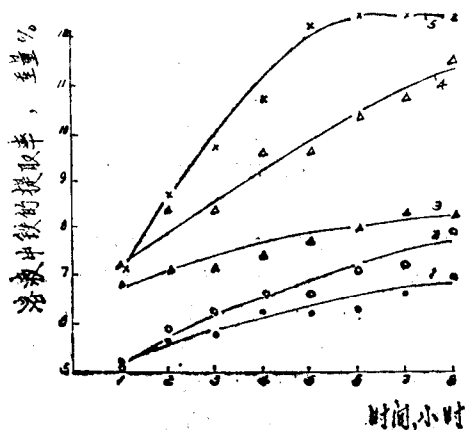


图4 试剂过程和浸出时间对于用盐酸分解卡拉奥特凯里斯克钛精矿的影响(盐酸浓度为245克/升, t 为沸点, 搅拌速度为1000转/分)

1. 液固比为2:1, HCl的过量系数为1.74;
2. 液固比为3:1, HCl的过量系数为2.52;
3. 液固比为5:1, HCl的过量系数为4.20;
4. 液固比为7:1, HCl的过量系数为5.90;
5. 液固比为9:1, HCl的过量系数为7.50

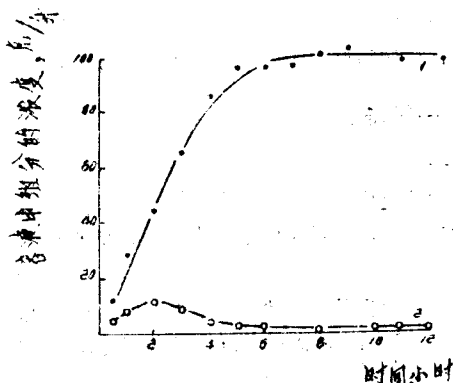


图5 溶液中的氯化铁浓度(按 FeCl_2 计)对二氧化钛溶解量的影响(库新斯克钛精矿, 液固比为7:1, 盐酸浓度为245克/升, t 为沸点, 搅拌速度为1000转/分)

1. 氯化铁的浓度;
2. TiO_2 的浓度。

明, 在所有的情况下, 溶液中氯化铁的浓度都影响二氧化钛的溶解量(图5)。

在浸出过程开始时, 有大量二氧化钛转入溶液中。经过两个小时, 二氧化钛达到最大含量(约12克/升)。此后, 由于钛铁矿的分解, 铁的含量不断增加, 而此时溶液中二氧化钛的含量却随之减少。经过8小

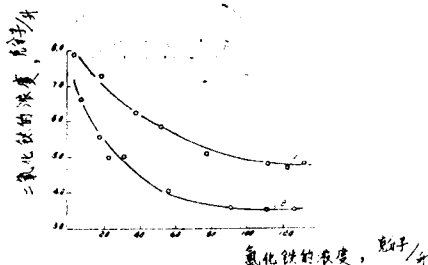


图6 在氯化铁盐酸溶液中, 二氧化钛平衡浓度的变化(盐酸的浓度为245克/升, t 为沸点)

1. 氯化铁的浓度;
2. TiO_2 的浓度

时后, 这两种组分达到平衡含量。在研究由纯组分组成的体系时, 也看到相同的特征(图6)。由此可以得出结论: 氯化铁的浓度是决定溶液中二氧化钛含量的因素。

盐酸处理钛精矿工艺流程及其选择

在比较用盐酸处理钛铁矿的工艺流程方案时, 曾着重注意了这些指标, 如试剂的浓度和耗量、操作过程的生产能力、最终产品的纯度、废液中铁的含量、以及二氧化钛在流程循环中的损失等等。

两段浸出

a. 用高浓度盐酸溶液进行逆流浸出的原理

为了弄清楚影响浸出过程达到最佳值的许多因素, 采取了模拟试验方法。返液的组成是恒定的: HCl 为250克/升, TiO_2 为2.70克/升, FeCl_2 为55.76克/升, FeCl_3 为61.9克/升。在第二浸出阶段使用规定浓度的新鲜盐酸溶液。曾选择了下列9个因素: 第一段选择了盐酸浓度(C_1 , 克/升), 液固比($H_1:T$), 浸出时间(τ_1 , 小时), 浸出温度(t_1 , $^{\circ}\text{C}$); 第二段选择了盐酸浓度(C_2 , 克/升), 液固比($H_2:T$), 浸出时间(τ_2 , 小时), 浸出温度(t_2 , $^{\circ}\text{C}$)以及第一浸出阶段的返液量(克, 体积%)。各种因素的表示符号分别为: $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8$ 和 x_9 。把溶液中铁的总提取率作为最佳参数。在表5中列出了设计矩阵和试验结果。

当试验采用多因素模拟时, 工艺过程的数学模式在第一阶段是泰勒级数的线性部分。就我们的情况来说,

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_8x_8 + b_9x_9$$

表5 按 $\Pi\Phi 3(P_1/32)$ 图的设计矩阵与试验结果

因素的物理意义	C_1	$H_1:T$	τ_1	t_1	C_2	$H_2:T$	τ_2	t_2	g	铁的总提取率
基准水平	230	4:1	5	90	275	5:1	4	100	30	
变化范围	30	2:1	2	17	25	2.5:1	2	7	20	
上水平+	260	6:1	7	107	300	7.5:1	6	107	50	
下水平-	200	2:1	3	73	250	2.5:1	2	93	10	

试验 编号 №	符					号					y
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9		
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	77.44	
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	77.91	
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	79.59	
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	79.30	
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.48	
6	+	+	+	+	-	-	-	-	+	83.69	
7	-	-	-	-	+	+	+	+	-	86.20	
8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	78.66	
9	+	+	-	-	+	+	-	-	-	69.09	
10	+	+	-	-	-	-	+	+	+	71.74	
11	-	-	+	+	+	+	-	-	-	77.16	
12	-	-	+	+	-	-	+	+	+	78.48	
13	+	-	-	+	+	-	+	-	+	63.68	
14	+	-	-	+	-	+	-	+	-	73.35	
15	-	+	+	-	+	-	+	-	+	64.97	
16	-	+	+	-	-	+	-	+	-	64.36	
17	+	-	+	-	+	-	-	+	+	63.83	
18	+	-	+	-	-	+	+	-	-	65.05	
19	-	+	-	+	+	-	+	-	+	68.28	
20	-	+	-	+	-	+	-	+	-	58.94	

按通用方法确定回归系数 $(15, 16)$, 所得回归方程式是:

$$y = 63.08 + 2.83x_1 + 1.66x_2 + 3.71x_3 + 4.47x_4 + 3.17x_5 + 3.29x_6 + 3.82x_7 + 8.63x_8 + 3.35x_9 \dots (1)$$

方程式(1)中的全部线性系数都是有效值。检验表明, 此种过程具有再现性。按费舍尔准则校验了相符性。所得数值是 $Fe > Fe_{\text{表}}$, 这就说明, 用上述的线性数学模式还不能阐明这种过程。方程式(1)的系数

符号表明, 全部因素值都应向最佳值增加。在7号试验中取得了最好的结果($C_1 = 200$ 克/升HCl, $H_1:T = 2:1$, $\tau_1 = 3$ 小时, $t_1 = 73^\circ\text{C}$, $C_2 = 300$ 克/升HCl, $H_2:T = 7.5:1$, $\tau_2 = 6$ 小时, $t_2 = 107^\circ\text{C}$, $g = 10$ (体积)%。在这些条件下, 最终产品中含有 TiO_2 80.3%, FeO 3.1%; 二氧化钛的总提取率为94.91%。

6. 每一阶段都使用新鲜盐酸溶液。

使用高浓度的HCl溶液, 可减少操作过程每个阶段的被固比。例如, 在 $C_1 = 280$ 克/升HCl, $H_1:T = 1.5:1$, $\tau_1 = 7$ 小时和 $C_2 = 300$ 克/升HCl, $H_2:T = 2:1$, $\tau_2 = 7$ 小时的条件下, 铁的总提取率为96.20%, 成品中二氧化钛的总提取率为99.18%。最终产品中 TiO_2 的含量为86.03%, FeO 为1.91%。在两段浸出中, 使用22%的盐酸时($H_1:T = 3:1$, $H_2:T = 4:1$, $t = \text{沸点}$, 每段时间为6小时), 铁的总提取率约为94%; 在经过富集的产品中, TiO_2 的含量为83.77%, FeO 为5.6%。

上述两段浸出钛精矿流程的优点是: 除铁效率高(尤其是在初期使用高浓度盐酸的情况下); 可以提高设备利用率, 可制取浓度高的氯化铁溶液(按 $FeCl_2$ 计, 约为280克/升)。

主要缺点是操作过程的生产能力较小, 这不仅由于各个阶段的浸出时间长, 而且由于矿浆的中间过滤和固体沉淀物返回循环再用, 又额外消耗了时间。

一段浸出

一段浸出既可稍微缩短浸出的时间, 又可提高溶液中铁的提取率。此法的优点是可以大大地提高矿浆的过滤速度, 这对操作过程的生产能力起着积极作用。

一段浸出是在下述条件下进行的: 盐酸浓度为245克/升HCl, 液固比为7:1, 矿浆搅拌速度为160转/分, 浸出时间为7小时, 温度为 160°C (矿浆的沸点)。

处理155公斤精矿, 约可得到75公斤最终产品, 其中二氧化钛的平均含量为82.10%, 铁(按 FeO 计)为4.25%, TiO_2 的总提取率为95%(表6)。

富集产品的成分与无熔剂电炉熔炼钛铁精矿所制钛渣的成分接近, 而且有些指标超过了无熔剂电炉熔炼(例如 $SiO_2 + CaO + MgO$ 的总含量)。

对盐酸浸出设备的主要要求是耐酸性和气密性。在实践中, 一般可用耐酸衬里和各类涂层(其中包括石棉酚醛塑料)。列举典型的浸出槽结构尺寸如下:

1. 金属外壳厚度12毫米, 3号钢制。
2. 四层橡胶(每层为1.5毫米)。
3. 耐酸板层为30毫米。

第三章 含钛精矿的氯化

现在国外生产实践中,主要采用富选金红石-锆石-钛铁矿砂矿所得的富含 TiO_2 (92—94%或更高)的金红石精矿作为氯化的原料。苏联钛工业则采用熔炼钛铁矿所制取的富钛渣进行氯化。在这两种场合都采用二氧化钛含量高而伴生杂质又少的物料。在利用最丰富的钛磁铁矿矿床(40—50% TiO_2)时,为了制取含二氧化钛高的富钛料必须采用熔炼钛铁矿的富集工序,从而提高了钛生产成本。因此,研究人员对直接处理钛铁矿表现了很大的兴趣^(77,80)。最通行的方法是两段法。在第二段,为了将氧化亚铁转变为氧化铁,进行氧化钛铁矿并对铁进行选择氯化,使铁呈氯化铁形态被蒸馏出来。然后应用这种富含二氧化钛的精矿来制取四氯化钛。

关于钛铁矿的一段沸腾氯化已经发表了不少文献。这个方法在英国获得了专利权⁽⁸¹⁾,美国、日本和其他国家的研究人员对此项工作也进行了研究^(79,82)。

现代钛冶金工业最广泛地采用了两种氯化富钛精矿的方法:富钛精矿与石油焦混合团块在竖炉中氯化;精矿与石油焦粉料在氯化物熔盐中悬浮氯化^(83,86)。

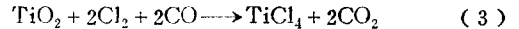
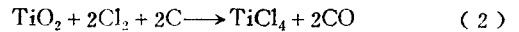
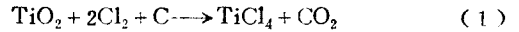
混合团块的竖炉氯化

由于钛与氧、氮、氢和碳的亲合力很强,而这些杂质对金属工艺性质有害,因此很难采用一般从矿石中提取钛的冶炼方法。所以钛的生产采用了氯化法和

随后还原氯化物的方法。象 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 和其它氧化物只有在还原剂存在的条件下才能以足够的速度进行氯化,因为这些氧化物直接氯化反应的自由能数值都为正值。

在有还原剂存在时,二氧化钛在400℃以下开始氯化,而且在800℃下钛转变为四氯化钛,其实收率几乎达100%。

在有还原剂存在时,二氧化钛主要按下列反应进行氯化。



哪一个反应占优势,这取决于温度和碳量,也就是取决于碳—氧系统的平衡。当温度在700℃左右或低于700℃时,反应主要按(1)式进行;当温度更高时生成一氧化碳,气相中一氧化碳分压增加,反应就主要按(2)式进行。

由于苏联钛工业中采用钛渣——一种化学组成和矿物组成都复杂的物料——作氯化原料,因此,氯化过程不可能认为是单一的。杂质的存在主要影响氯化反应速度、氯化率、操作特点和设备维护。各种杂质反应机理不仅与它们的物理化学性质,它们在钛原料中的含量以及氯化制度有关,而且与氯化过程的设备形式有关,归根到底是决定于过程的传热和传质。传热和传质的速度取决于接触相表面的大小和结构,也就

表6 库新斯克钛精矿浸出后滤液和富集产品的成分

因 素	组 成									
	TiO_2	Fe_2	Fe^{+2}	Fe^{+3}	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	V_2O_5	HCl
滤液中的含量,克/升	3.01	51.00	42.70	8.30	—	1.26	0.58	2.25	0.36	150.8
富集产品中的含量, %	82.10	3.30	—	—	4.35	1.83	0.64	0.37	—	—

4. 耐酸砖衬里为115毫米。

5. 耐酸水泥层(拱形成端部球面用)为60毫米。

这种浸出槽的使用期限约为4年。

根据分析结果认为宁愿选用一段浸出的流程,其

最终产品的成分与无熔剂电炉熔炼钛精矿的钛渣成分相近。富集产品可作为生产四氯化钛和用硫酸法生产颜料二氧化钛的原料。

是取决于炉料的制备方法。由于氯化过程是在非均匀相的相界面发生,所以表面的大小和性质又影响化学反应本身的速度。这也就是说扩散过程影响反应速度,而扩散过程又是气体动力学与温度的函数。因此,在组织氯化工艺过程时必须考虑影响氯化的各种因素。

竖炉氯化钛渣的特点是:那种由制团决定的还原剂与氧化物的直接接触,取决于磨矿粒度的高度发达的相界面,以及能够维持较高的氯化温度($850^{\circ}\pm$)。这些特点在有大量二氧化钛存在的条件下,能保证广泛应用钛精矿和石油焦的混合团块在竖式电炉中的氯化过程(采用于第一批钛工厂的设计中)。

竖式电炉氯化可以使精矿中95—98%的二氧化钛转入气相,可以在很大范围内提高生产能力,并且结构简单,管理方便^(87,88)。

在竖炉氯化流程中采用制团以准备炉料(图7)。

钛渣在送到氯化车间之前,先要在颚式破碎机或圆锥破碎机内破碎,然后进行干磨,在球磨机内磨细的90%的钛渣粒度应小于0.1毫米。90%磨细的石油焦粒度应小于0.15毫米。

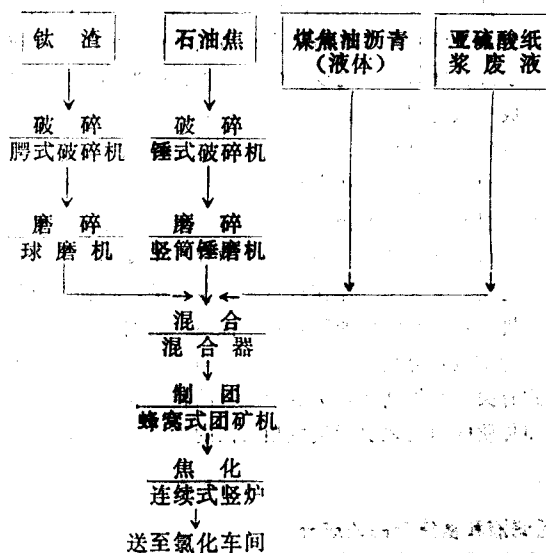


图7 制备氯化团块的工艺流程

最近曾积极地研究了氧化物的力学化学还原,表明在混合、磨碎固体物料时使粒子间的键产生,重新分配或者发生破坏,形成非饱和基,并显著提高了固体表面层的自由能。这一切就导致物质单位反应能力的提高。根据В. П. Печенкин和Э. Е. Мовсесов等人的研究,建议混合磨碎钛渣和石油焦^(89,90)。炉料在球磨后非常均匀,碳含量变化范围小于1%,而在经机械混合以后,团块中碳含量的波动范围为4—5%。

将混合磨碎的或单独磨碎的炉料加入机械拌合器内,再加入占炉料重量12—15%的亚硫酸纸浆废液、煤焦油沥青和糖浆作为粘结剂,当粘结剂密度为1.2—1.3时,制备好的炉料水份达2—3%,采用蜂窝式团矿机制团。生团块的水份约为2—4%,碳氢化合物的挥发份小于2—5%,每块团块的强度不小于100公斤,这些团块具有低的孔隙率,含有较多的水份和碳氢化合物,这就导致钛的损失,导致盐酸、多种氯衍生的碳氢化合物和碳水化合物的生成,从而给四氯化钛的精制带来了困难。因此,生团块必须在煅烧炉内焦化。

为了焦化团块,可以采用几种类型的炉子,如坑式炉(图8),蒸罐炉,隧道窑和竖炉。在坑式炉煅烧时,团块放在特制的耐热钢吊斗内,炉内温度保持800—850℃,炉子内衬粘土砖,焦化时间为12—13小时,每一次作业约可生产10吨团块。用天然气或重油作燃料。

隧道窑煅烧主要是用在国外的钛厂。这几种炉子的一个重要优点是,在煅烧过程中团块不会破裂和生成粉料。共同的缺点是间断地操作和热利用率低。比较经济的蒸罐炉在操作时不易控制,而且生团块的含水量对工艺产生很明显的影晌。当含水量不适应工艺制度时,生团块会软化,并且随后生成致密的块体,而破坏了这些炉内的正常焦化进程。

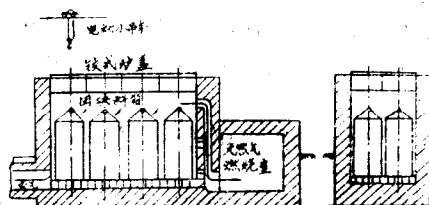


图8 焦化钛团块的坑式炉简图

最近,在实际生产中,利用天然气作燃料,在连续操作的竖式炉中顺利地实现了高温(高于1000℃)焦化。图9是焦化团块的一种竖式炉简图。当团块移动速度为1.25米/时,炉子生产率约为30吨/天,焦化区的温度约1100℃,从冷却器出口排出的团块温度为300—400℃。炉子采用粘土耐火砖衬里,用天然气作燃料。每小时耗量为50标米³。

每个团块经煅烧后,其强度增加到600公斤,挥发份含量小于0.2%。用混合磨碎的炉料制备的团块,其机械强度比用单独磨碎的炉料制备的团块强度大约高25%。

应该指出,用原组份混合磨碎的炉料制备的焦化团块进行氯化具有很好的指标:氯化时间缩短20—