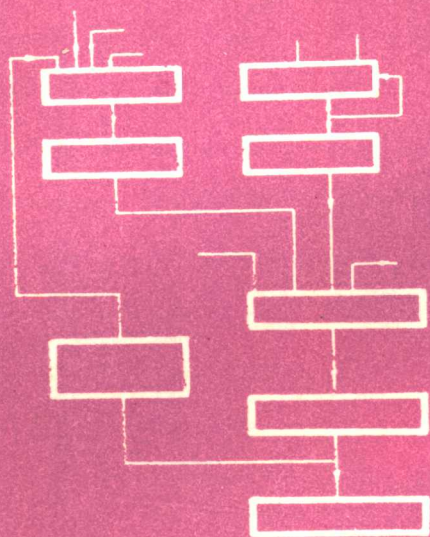


國外鈮鈦

第 六 輯



科学技术文献出版社重庆分社

国外钽钛 (第六辑)

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

新华书店重庆发行所 发行
陕西省宝鸡市人民印刷厂 印刷

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 4.8 字数: 15.4万
1975年9月第1版 1975年9月第一次印刷
印数: 2900

统一书号: 15176·105

定价: 0.50元

目 录

研究报告

处理钛铁精矿制取 TiO_2 的方法	(1)
氯化钛铁矿制取 TiO_2 和金属钛	(4)
用氯化氢气选择氯化钛铁矿中之铁	(6)
从低品位铁矿中提取铁的湿法冶金方法	(15)
用氧氧化四氯化钛	(19)
提高钛铁矿品位的直接还原——浸出工艺的研究	(22)
添加盐类的还原焙烧法	(35)
高钛渣的组织和应用问题	... (38)
钛冶炼钠、镁还原法的比较	... (48)
钛的冶炼与精制——第二届国际钛会议评论概要之一	... (51)
在选矿流程中测定矿石中钛磁铁矿的含量	... (54)
钛磁铁矿石浮选问题的解决途径	... (56)

专利介绍

钛矿石的分解过程	... (58)
富集钛矿石的方法和装置	(61)
连续浸取含钛原料的方法	(65)
从低品位钛铁矿中回收 TiO_2 方法的改进	(68)
含钛矿石或钛渣的盐酸处理法	(71)
TiO_2 富集物的制取方法	(73)
铁矿砂的处理方法	(76)

处理钛铁精矿制取TiO₂的方法

Е. П. БЕЛЯКОВА

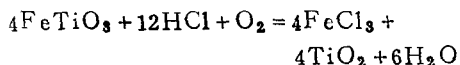
目前生产颜料二氧化钛采用硫酸法来实现, 这种硫酸法包括溶解, 溶液的净化, 沉淀, 过滤, 烘干和煅烧。除了主要的产品——二氧化钛以外, 还得到以铁盐和大量水解的硫酸形式的废渣。制取二氧化钛另外的方法拟可以将矿物原料中的钛和铁用同钾、钠或铵的硫酸盐相烧结或熔合的办法使其转变成为可溶的(在水中或弱酸中)化合物。按此法最后二氧化钛同样从溶液中沉淀而得到。

四氯化钛在气相中的水解是制取纯的二氧化钛的最简单的方法。这个方法可以保证得到高度分散的、金红石型的二氧化钛。气态的氯化氢作为废料生成。这个方法与用氯化任何一种含钛物料生产四氯化钛的方法相同。

大规模的生产二氧化钛仅仅用硫酸法是不可能保证的。上面提到的和在文献中登载的其它方法还未得到工业的应用。因此, 寻找新的、最合理的包括综合利用原料加工钛的矿物原料成二氧化钛的方法是应当的。

为此目的曾试验了钛铁精矿在气态的氯化氢气氛中焙烧的方法。得知, 氧化铁容易在不高的温度下氯化并形成挥发性的氯化铁, 然而二氧化钛在缺少还原剂的情况下, 仅仅在高于800℃的温度下才开始与氯作用。这个情况使钛铁精矿的脱铁过程可能实现。同时在反应带残渣留下被钛铁精矿的杂质所沾污了的二氧化钛。这些杂质在该条件下不形成易挥发的化合物。在焙烧时为了自钛铁精矿中得到最容易挥发的氯化铁, 必须氧化介质, 因此气相应该含有氧。

钛铁精矿在附加有氧的氯化氢的气氛中焙烧时进行的主要反应如下:



计算这个反应的某些热力学函数可以指出这个反应进行的方向。曾计算了这个反应在不同温度下的自由能和平衡常数的对数(见表)。

在有氧存在时, 钛铁矿同氯化氢相互作用的自由能的负数表明, 到1000℃以前反应离平衡状态很远, 而很大的平衡常数的数值按照下面的比例式说明反应向生成氯化铁和水的方向进行。因此, 实现这个反应

是不困难的。

$$\frac{P^4_{\text{FeCl}_3} \cdot P^6_{\text{H}_2\text{O}}}{P^{12}_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{O}_2}} = K_P$$

氯化氢作为最通行的试剂而被选用, 它在有机合成工业中完全未被利用因而可以大量得到。也可以在四氯化钛气相水解法生产纯二氧化钛时得到。

试验所用的钛铁精矿的化学组成(%)如下:

全Fe	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
35.0	51.8	3.0	0.99
V ₂ O ₅	MnO ₂	MgO	CaO
0.25	0.95	1.1	0.25

氯化是在放置于电炉内的石英管中完成的。设备流程图如图1所示。

在有氧存在时钛铁矿同氯化氢相互作用的平衡常数的对数和自由能

温 度		lg K _p	-ΔF 仟卡/克分子
℃	°K		
100	373.2	60.5	103.2
200	473.2	48.9	101.4
300	573.2	38.0	99.6
400	673.2	31.8	97.8
500	773.2	27.7	96.0
600	873.2	23.6	94.2
700	973.2	20.8	92.4
800	1073.2	18.5	90.6
900	1173.2	16.6	88.8
1000	1273.2	15.0	87.0

称取3—5克预先干燥过的粉状钛铁精矿的试样加到反应管内。石英管的特殊结构和倾斜的位置保证了试样处于稳定的炉温区域。氯化氢由氯化钠和硫酸在加热下相互作用而制得。为此, 往圆底烧瓶内加入氯化钠并用盐酸润湿。硫酸由滴液漏斗供给。由瓶中出来的气体仔细地干燥并经过流量计进入反应管。由流量计进入反应空间的空气也仔细地进行干燥。按流

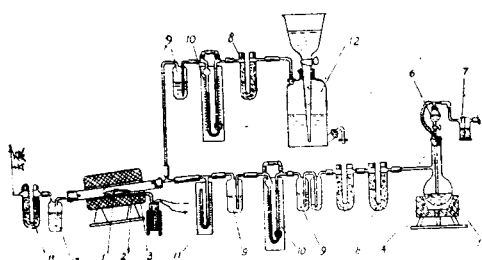


图1 在附加有空气的氯化氢的气氛中焙烧钛铁精矿的设备流程图

1——石英反应管；2——管式电炉；3——铂—铂铑热电偶；4——装有氯化钠的支管（Вюрер）烧瓶；5——烧瓶电热器；6——装有硫酸的滴液漏斗；7——装有硫酸的Тищенко瓶；8——装有氯化钙的U型管；9——装有硫酸的吸收器；10——流量计；11——压力计；12——气量计；13——装有氯化钙的U型管；14——装有水的吸收器。

量计通过调节氯化氢和空气的通过速度，以保证得到所希望组成的混合气体。由炉内出来的过剩的氯化氢被玻璃瓶中的水和U型管中的氧化钙所吸收。废气用水喷射泵抽走。炉温用铂—铂铑热电偶测量。当达到所规定的温度时向炉内供给氯化氢和空气的混合气。试验时，在炉外反应管的冷的部位氯化铁以细薄的棕紫色光亮的花瓣形状结晶。试验后氯化铁容易在空气中潮解，应将其转入干燥的试管内并密封起来。试样的余渣（散粒物料）也从反应区域放入干燥的试管，并对它进行化学分析，以测定其中剩余的铁和其它杂质的含量。曾研究了从钛铁精矿中最大限度的分离铁的条件。

焙烧温度对蒸馏去铁完全程度的影响

氯化铁在温度为300℃时开始形成，但是在这个温度下反应的速度不大。曾完成了在不同温度下的试验。用粒度为0.07毫米和5克重的试样在搅拌的情况下，在由92%的氯化氢和8%的空气组成的气氛中焙烧5小时。气体的量比反应所需的量过量三倍。铁的蒸出率在700℃以前随着温度的升高而增加（如图2）。在这种温度下焙烧的结果，在试样中剩余0.9%Fe。随着温度进一步提高到900℃时，生成挥发性的氯化铁的反应速度剧烈地下降。可能是由于物料开始烧结和供与气态试剂相作用的可通行的表面减少的原因。

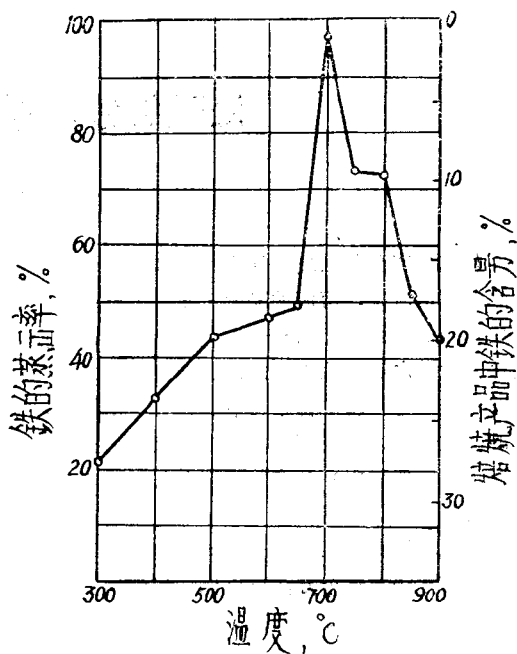


图2 在添加有空气的氯化氢气氛中焙烧钛铁精矿时，温度对铁去除过程的影响

气相中氯化氢浓度的影响

在具有氯化氢含量不同的气氛中，曾完成了在700℃时和在其它条件相同的情况下的试验。在相同的气体量的情况下，氯化氢浓度的变化从20%到100%，相应地空气含量的变化从80%到0%。试验结果如图3表明，在钛铁精矿的焙烧时，铁的蒸出率随着气相中氯化氢的分压的升高而增加。

在气相中氯化氢的含量为92%的情况下，单位时间内氧化铁转变为氯化铁的量最大，产品中铁剩余0.2%。进一步提高氯化氢的浓度和减少气相中氧的含量会使铁氧化为三价并形成易挥发的氯化铁的条件恶化。

粉碎程度的影响

实现固体和气体物质之间的反应在很大程度上取决于表面积“暴露”。这个往往总是用机械作用——制成多孔的物体或磨细物料来达到。此外，钛铁矿同氯化氢的相互作用可以在没有预先的热分解的情况下进行，在这种情况下，增加固体物质反应的表面积将具有很大的意义。

为了确定粒度对铁蒸出率的影响，曾完成了以不

同粒度的钛铁精矿的试验。当时得到了下列关于精矿的粒度对铁蒸出率的影响数据。

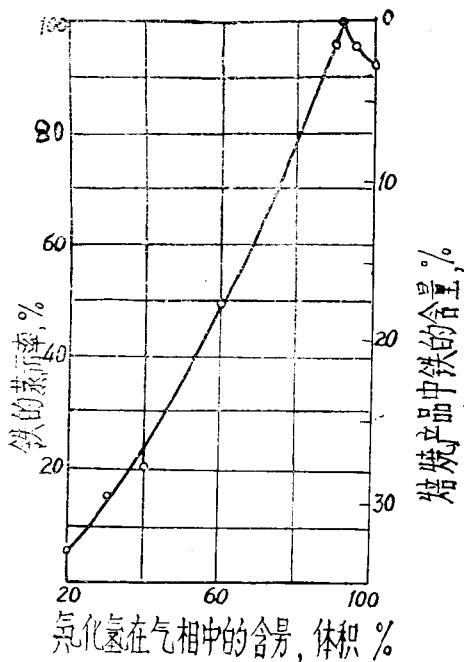


图3 在700℃下焙烧钛铁精矿时,氯化氢的分压对铁去除过程的影响

物料的粒度毫米: -0.07, -0.11, -0.12, -0.24, -0.50, -1.0, -2.0, -3.0。焙烧产品中铁的含量(%): 0.2, 0.7, 1.12, 1.4, 1.5, 1.6, 2.0, 2.5。

磨细的钛铁精矿(未补充粉碎)根据筛分分析,80%的部分小于1毫米。因此,在氯化氢气氛中焙烧后,其中剩Fe 2.5%,铁的蒸出率为93%。补充了粉碎到0.07毫米,铁的蒸出率提高到99.4%。

搅拌产物的影响

固体和气体物质之间反应的速度同样取决于气体向反应表面的扩散速度——试样深处的扩散速度和反应的气态产物向试样表面的扩散速度。如果保证物料的搅拌可在很大程度上促进扩散过程。此外,搅拌能够促进多相反应的进行,因为搅拌可以暴露固体物质新的部分以与气体相互作用。以试验确定了钛铁精矿在回转炉内进行焙烧比在舟皿中大大缩短了时间间隔,在焙烧过程中,铁几乎全部排除。因此,钛铁精矿在加有空气的氯化氢气氛中焙烧时,在加热到700℃,气相的组成为92%的氯化氢和8%的空气,物料粉碎到0.07毫米和在有搅拌的条件下,铁和钛实际

上进行着完全的分离。

焙烧结果得到浅黄色的光亮的产品。将得到的产品进行化学分析和光谱分析的结果证明,其中含(%) Fe—0.35; SiO₂—4.0; Al₂O₃—0.57; V₂O₅—痕迹量; MnO₂—痕迹量; 其它少量的杂质。TiO₂的含量为94—95%。

处理钛铁精矿方法的流程图

根据实验室研究的结果提供了处理钛铁精矿制取工业纯二氧化钛的方法,这些方法的流程图如图4所示。

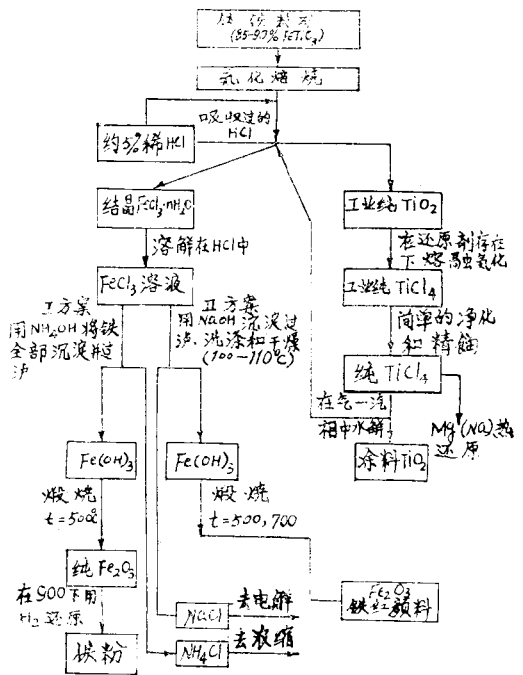


图4 处理钛铁精矿制取二氧化钛的流程图

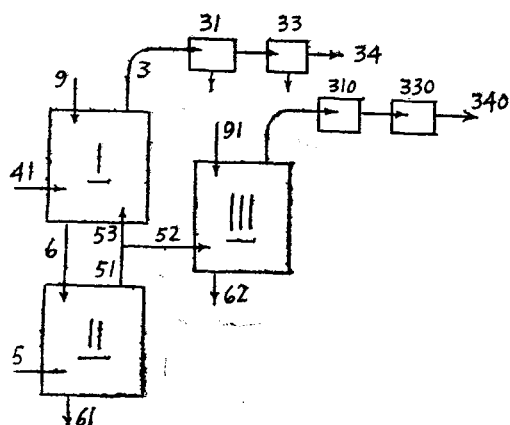
按此流程图钛铁精矿要粉碎到0.25毫米和在固体比为1:4的情况下,在煮沸的5%的盐酸溶液内洗涤2小时。由于焙烧结果所得到的弱盐酸溶液用来预先洗涤精矿。在洗涤时,部分铁、锰和少量钛转入溶液。澄清后将溶液倾析,滤渣在110℃下烘干,并粉碎到颗粒的大小为0.07—0.08毫米。细磨过的钛铁精矿在回转管炉内,于700℃温度下及在由92%的氯化氢和8%的空气组成的气体气氛中焙烧。结果得到了含TiO₂ 94—95%的浅黄色的散粒产品。氯化铁在焙烧炉的冷的部位结晶。钒同铁一起从钛铁精矿中完全除去。

得到的工业纯二氧化钛能够作为制取四氯化钛的原料。为了制取涂料二氧化钛,将四氯化钛净化后在

氯化钛铁矿制取TiO₂和金属钛

D. F. Othmey, R. Nowak

本方法除比目前制造TiO₂和金属钛的方法更简单和更便宜而外，还能生产以前不知道的具有许多新特性和新用途的钛合金。



用多级平衡单元反应器生产TiO₂的示意图

只使用反应器 I：在 6 卸出纯度为 95%—98% 的 TiO₂。

使用反应器 I 和 II：产品是 TiCl₄，一部分 TiCl₄ 经 53 到反应器 1 氯化 Fe₂O₃，一部分作为纯 TiCl₄ 由 52 卸出，Al₂O₃，SiO₂ 低价氧化物以及不挥发的氯化物在 61 “提馏”除去并作为脉石放出。

使用反应器 I，II 和 III：由 91 送进的纯 Fe₂O₃ 在 52 被纯的 TiCl₄ 氯化，挥发性杂质从器顶排除，含 99% 以上的 TiO₂ 由 62 卸出。

气相中水解。这时形成的气态氯化氢完全用来作焙烧钛铁精矿用。

挥发出的氯化铁在弱盐 酸中 溶解，用 NH₄OH (第 I 方案) 或 NaOH (第 II 方案) 使铁从溶液中以 Fe(OH)₃ 的形式沉淀。氧化铁的水合物过滤、洗涤和烘干后煅烧。得到的铁红颜料与 煅烧的 温度 有关，当煅烧温度为 500℃ 得到红色的铁红颜料，为 700℃ 时得到黑色的铁红颜料 (第 II 方案)。氯化铁的溶

- 9：钛铁矿料；
- 41：焦炭进料；
- 8，30：挥发物排出；
- 31，310：FeCl₃ 冷凝器；
- 33，330：除去 POCl₃，VOCl，CrO₂Cl₂，HCl；
- 34，340：CO₂，CO 等的排气口；
- 6：TiO₂，低价氧化物，不挥发的氯化物的排出；
- 61：Al₂O₃，SiO₂，低价氧化物，不挥发的氯化物的排出；
- 5：Cl₂ 进料；
- 51：纯 TiCl₄ 自平衡单元 II 中排出；
- 52：纯 TiCl₄ 引入到平衡单元 III 氯化 Fe₂O₃；
- 91：纯 Fe₂O₃ 进料到 III 中；
- 62：纯 TiO₂ 卸出。

用一个现代化的，无污染的方法氯化金红石生产 TiCl₄ 以制造 TiO₂ 及金属钛。由于美国金红石稀少，大部分从澳大利亚进口。但美国不缺少国产钛铁矿石，采用分步氯化能把它作制“人造”金红石。这个分离金属和氯化物的方法类似于分馏⁽¹⁾。分步氯化是以每种金属和它的氧化物对氯的相对亲合势顺序的不同为根据，或者是以氧被另一金属氯化物中的氯置换的相对顺序为根据。因此本方法可以用来分离纯金属本身，或从矿石中分离纯氧化物或氯化物以及它们之间的分离。此相对顺序可以和电动势顺序相比拟。曾就 32 种元素证过其相对顺序，其顺序可按照它们

液同样可以进一步提纯并制取纯的氧化铁，然后将这种氧化铁用 H₂ 还原为金属铁 (按第 I 方案)。此外，由炉中出来的气态氯化铁可以直接用水蒸汽水解以制取氧化铁。氯化氢可以同样地用来焙烧钛铁精矿。

由钛铁精矿制取工业纯二氧化钛采用如此简单的方法并综合利用原料中的铁及其它贵重的组分是有实际意义的。

的氧化物被还原的难易或顺序排列⁽²⁾。如果希望的话,用Halomet法^(3、4、5)适当从事的这种选择性氯化作用,可使挥发性氯化物同不挥发的氧化物和某些比较不挥发的氯化物分离,并在器顶依次分离开来。

以这个方法从钛铁矿(FeTiO_3)中分离出铁和杂质而得到含95%—99.5% TiO_2 的金红石^(1、3),这种金红石可和品位为90—95% TiC_2 的精矿相比,以相当于钛铁矿10—15倍的价格卖出。

在一个由三个逆流平衡单元组成的竖式氯化器中(温度最好保持在500—1000℃),由顶部加入经小心计量过的钛铁矿干粉,在中部加入干燥的焦粉,再由底部通入气态氯气。氯气是与下降的矿粉和焦粉对流而上升的。借助于限制 Cl_2 气的加入量,铁被选择性氯化生成 FeCl_3 ,并在其沸腾温度(319℃)以下从器顶逸出。和它一道逸出的有: SO_2 , P, V, Cr和存在于矿石或焦中的一些其它金属氧氯化物;由焦中的氢生成的HCl,以及还原过程本身生成的CO和 CO_2 等。因为铁的亲合势顺序在钛之上,优先生成的 TiCl_4 就与氧化铁反应而生成 TiO_2 和 FeCl_3 ,这样 TiCl_4 发生反应并从上升的气流中除去或被进料中的氧化铁在器顶“提馏”。同样,铁由严密调节氯气进量使之从底留物中除去。

氧化铁在各方面的用途

器顶的气流中含有 FeCl_3 ,此 FeCl_3 在低于其冷凝温度319℃就分级地冷凝出来。然后,在较低的温度下加水使氧氯化物水解,HCl和 SO_2 用水洗去,最后排除余下的CO和 CO_2 。由水解氧氯化物得到的氧化物很容易被分离出来并加工以提取有价值的P、V、Cr;化学纯的 FeCl_3 则在炉中燃烧。通过正确使用亲合势顺序原则和 FeCl_3 的物理及化学性质,就可由 FeCl_3 取得可供循环使用的氯气和制备纯氧化铁。氧化铁可用作废料,或还原为纯铁粉用于粉末冶金和电炉炼钢或用于其它各种用途。

卸出含95%或更多的 TiO_2 的底留物,经提馏已不再含铁和少量铬,因铁或铬的存在都会有损于产品用作颜料。如果底留物中有任何不挥发的氯化物,如碱金属或碱土金属或者亲合势顺序在钛之上的其它金属的氯化物,则可用水溶出。铝和硅的亲合势顺序都在钛之下,因此它们的氧化物都不受分步氯化的影响。如果这些少量的白色氧化铝、氧化硅在产品中有害的话,可将未反应的氧化铝用苛性钠溶出。未反应的 SiO_2 可用氢氟酸溶解除去。

如在一个蒸馏塔中那样,气相与浓密相的逆流作

用使组分分离。在蒸馏过程中相对挥发度起到控制作用,在这里则是金属的亲合势顺序起控制作用。实际上,在136℃沸腾的 TiCl_4 与氧化铁起反应产生 FeCl_3 。即使 FeCl_3 在319℃沸腾,但它也流向器顶,虽然器顶也有不挥发氧化物和氯化物但都是由器底出去的。

用增加另一个“塔”式反应器的方法,在一次加热固态矿石过程中,能把铁以金属状态从95% TiO_2 中除去。

若把塔板数或平衡单元数加倍,采取适当操作,就可以从比方说具有6个平衡单元的反应塔的中间位置取出 TiCl_4 的“侧流”蒸气,这种蒸气流完全不含不挥发性的氧化物和氯化物,并且需要的话也可以使之不含 FeCl_3 。

可以把这种气流导出,冷凝为纯 TiCl_4 ,或者把 TiCl_4 加到至少有三个平衡单元的另一个“塔”式反应器的底部。该“侧流塔”在顶部有化学计量平衡的纯氧化铁进料,而纯氧化铁可在主“塔”的顶部燃烧一些 FeCl_3 产品而制得。

极细粉状的含 TiO_2 99.5%以上的金红石就从第二个“塔”的底部取出。而 FeCl_3 和其它气体同前面一样在塔顶引出。然而,若加入的氧化铁从塔顶向下反应,由于控制疏忽或操作失常,则少许的铁都会给底留物(产品)带来最不希望的颜色。因此,加到“侧流塔”顶部的氧化铁量要始终保持有稍过量的 TiCl_4 ,这样就不致使氧化铁进入底部产品。这种 TiCl_4 容易分离出来循环使用。

固体金属钛

克劳耳(Kroll)法是用液态镁(较高的电动势顺序)在约900℃温度下(远低于Ti的熔点1667℃)使 TiCl_4 还原。气态 TiCl_4 与液态Mg反应于是生成海绵状的固体Ti和 MgCl_2 。反应停止后,从反应器中取出(有一定的困难)海绵钛,经粉碎,并从金属粉末中浸取或用真空蒸馏除去 MgCl_2 。由于钛非常活泼,所以钛粉熔炼是困难的。从海绵钛加工为钛锭的全部加工费用几乎是金属钛的主要成本。

在较高的温度下进行还原可以省掉海绵态阶段。现在德国正在使用一种温度约1700℃以上的电加热反应器进行 TiCl_4 和Mg之间的反应。这就需要有一个足够高的压力以阻止 MgCl_2 的蒸发。总压是钛的低蒸气压、盐的高蒸气压和可控制的氯气压力的总和。总压力是5—10大气压。

于是,通过还原直接生产出熔融钛,将其定期地
(下转第14页)

用氯化氢气选择氯化钛铁矿中之铁

摘 要

Kerala的海滨沙含有蕴藏丰富的与锆石, 金红石和独居石伴生的钛铁矿, 该钛铁矿含有50—60%的 TiO_2 和少量钒和铬。鉴于氯化法生产金属钛和钛白对金红石的日益增长的需要, 所以正努力制取适用于氯化的富集钛铁矿。

概述选择性除铁的方法和评述可用氯化氢氯化钛铁矿所涉及的热力学研究。讨论了两种氯化剂的优点和缺点并报导了用氯化氢进行氯化研究的结果。

研究的钛铁矿样含: 52.85% TiO_2 , 26.63% FeO , 17.8% Fe_2O_3 , 0.18% V_2O_5 和0.08% Cr_2O_3 。研究了温度、粒度、气体混合物中氢-氯比及空气-氯化氢混合物的影响和铁的氯化动力学, 也记录了预还原和预氧化对钛铁矿氯化的影响。观察指出: 在800℃时用 HCl 气氯化能除去99%的铁, 而不氯化 TiO_2 , 得到了含95—97% TiO_2 的残渣。概述了由氯化铁再生氯化氢并用于再循环的可能性。

在澳大利亚, 加拿大, 印度, 马来西亚, 挪威, 瑞典, 南非, 美国和苏联都有丰富的钛铁矿。然而, 随着金红石矿的发现和开发, 钛铁矿工业遭到严重地阻碍, 并致力于研制一种富含35—60% TiO_2 的钛铁矿。用下述的任一方法可以从钛铁矿中除去大量不需要的铁: (1) 以液态〔1—6〕或固态〔7—19〕的方式选择性还原铁; (2) 选择性酸浸〔14、20—23〕; (3) 铁的选择性硫化并用化学法或物理法分离它; (4) 用还原剂或不用还原剂的选择性氯化〔27—39〕。

加助熔剂熔炼钛铁矿生产高钛渣和生铁, 而不希望的杂质(如 Cr 、 V)都能部分地除到金属铁中去, Baming等〔1、2〕在1550℃下熔炼Idaho钛铁矿, 获得了含70—75% TiO_2 的钛渣。虽然在日本〔3、4〕、意大利和加拿大〔5、6〕在进行电热熔炼, 但必须有严格的操作控制和廉价的电能, 该法才经济。

曾广泛地研究过用固体或气体还原剂的钛铁矿的固态还原法〔7—11〕, 同时选择性还原的铁是用三氯化铁〔12、13〕、稀酸〔14〕浸取或用水相氧化

〔17、18〕而除去。还原铁的水相氧化并随后从钛铁矿粒中分离出去是很有可能的, 从含56% TiO_2 的钛铁矿样中获得了含85% TiO_2 的产品, 该产品用稀酸处理, TiO_2 可进一步富集到92%, 为了富集钛铁矿也曾报导过在很细的粒度下磁选分离还原铁〔15—18〕。

铁也可在加压升温下用盐酸〔20、21〕或硫酸〔22、23〕直接浸取钛铁矿而除去, 但是, 除铁时总是伴随有部分 TiO_2 的溶解。

为了产出含97.7%—98.9% TiO_2 , 也曾报导过硫化焙烧选择性铁使硫化, 随后用酸浸或适合的物理方法进行分离〔24—26〕。

很多人曾研究过从钛铁矿中优先氯化铁〔27—39〕。

Petel等〔33、34〕和Manocha〔35〕在500—800℃时在有 C 和 CO 存在下研究了印度钛铁矿的氯化, 获得含有55—90% TiO_2 的产品, 损失5—10%的铁。Brjawat等〔37〕曾报导过用氯和一氧化碳的混合物沸腾氯化钛铁矿, 结果除去97%的铁, 损失近1%的 TiO_2 。Banerjee和Bhatnagr〔40〕用 HCl 气氯化钛铁矿, 结果几乎全部除去铁而不损失 TiO_2 。本文报告的是用 HCl 气或它与 H_2 或 Cl_2 的混合物物氯化钛铁矿的系统研究结果。

用 HCl 氯化钛铁矿的化学

用氯化氢气氯化钛铁矿是按下式优先氯化铁的:

$$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

根据〔41、42〕的有效数据能将反应(1)的标准自由能表为温度的函数, 其关系式为:

$$\Delta F_1^\circ = -81420 + 0.99T \log T + 7.40T (298 - 1640^\circ \text{K}) \quad (2)$$

计算了在不同温度下反应(1)的平衡常数及 HCl 和 H_2O 的平衡分压并列入表1。

从表1给出的结果清楚地看出: 甚至 H_2O 在气体混合物中高于99%, 反应(1)也能进行; 直到 HCl 的分压低于 0.52×10^{-4} , 温度高于1640°K时, 它几乎全被利用。但应指出的是: 在含有水蒸汽和 HCl

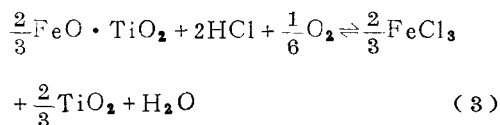
气的气体混合物中反应(1)是很复杂的,同时将发生 FeCl_2 与水蒸汽的副反应。

关于 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的热化学数据 表1

温度 °K	ΔF_1^0 (卡)	K_1	P_{HCl}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$
373	77710	4.884×10^{45}	1.43×10^{-23}	0.99999
473	76667	3.515×10^{35}	1.69×10^{-18}	0.99999
673	74556	1.970×10^{24}	0.71×10^{-12}	0.99999
873	72418	1.555×10^{18}	0.21×10^{-9}	0.99999
1073	70260	2.291×10^{14}	0.66×10^{-7}	0.99999
1273	68087	5.363×10^{11}	0.14×10^{-5}	0.99986
1473	65900	6.474×10^9	0.12×10^{-4}	0.9988
1640	64074	3.687×10^8	0.52×10^{-4}	0.9948

生成的 FeCl_2 很难挥发,造成操作上的困难。现在我们来考查一下仅在氧存在下氯化或处理氧化样品生成 FeCl_3 的可能性。

在氧或空气存在下氯化钛铁矿可以下式表示:



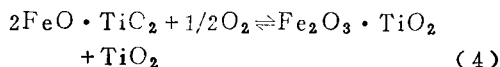
该反应在不同温度下的标准自由能,根据〔41、42〕给出的数据算出列于表2。

在氧存在下用HCl氯化钛铁矿的热力学数据 表2

序号	温度 °K	ΔF_{30}^0 (卡)	K_3
$2/3\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 (\text{固}) + 2\text{HCl} (\text{气}) + 1/6\text{O}_2 (\text{气}) \rightleftharpoons 2/3\text{FeCl}_3 (\text{固}) + 2/3\text{TiO}_2 (\text{固}) + \text{H}_2\text{O} (\text{气})$			
1	473	-51419	5.775×10^{23}
2	673	-49714	1.401×10^{16}
3	873	-47886	9.761×10^{11}
4	950	-47305	7.660×10^{10}
5	1000	-46434	1.411×10^{10}
6	1030	-45912	5.535×10^9
$2/3\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 (\text{固}) + 2\text{HCl} (\text{气}) + 1/6\text{O}_2 (\text{气}) \rightleftharpoons 2/3\text{FeCl}_3 (\text{固}) + 2/3\text{TiO}_2 (\text{固}) + \text{H}_2\text{O} (\text{气})$			
7	1030	-45886	5.466×10^9
8	1100	-45402	1.052×10^9
9	1200	-44709	1.393×10^8
10	1300	-44000	2.550×10^7
11	1400	-41832	3.398×10^6
12	1500	-39662	6.019×10^5
13	1600	-37535	1.342×10^5

在473—1600°K的整个温度范围内反应(3)都能进行。

高温氯化氧化钛铁矿所生成的铁板钛矿($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$)也能防止生成 FeCl_2 。

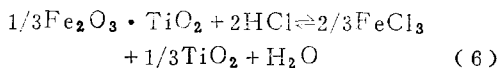


关于氧化钛铁矿标准自由能的变化,根据〔41、42〕中的热力学数据可表示为:

$$\Delta F_4^0 = -68849 + 39.1T \quad (5)$$

公式(5)表出:钛铁矿氧化成铁板钛矿可高达至1760°K,因为进一步加热时铁板钛矿多半离解为钛铁矿和氧。

由氯化氢气氯化氧化过的钛铁矿可表示为:



关于在各种温度下用HCl氯化铁板钛矿的标准自由能,根据〔41、42〕可得到的数据计算列于表3。

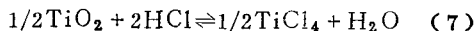
关于反应式 $1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons 2/3\text{FeCl}_3 + 1/3\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的热化学数据

序号	温度°K	ΔF_6^0	K_6
1	373	6259.02	2.153×10^{-4}
2	473	7137.00	0.1982×10^{-4}
3	1140	11509.17	6.223×10^{-8}
4	1173	11423.52	7.447×10^{-8}
5	1273	11159.13	0.01213
6	1373	10888.13	0.01849
7	1473	10610.91	0.02667

根据热力学研究看出:在常规的氯化温度下,用HCl氯化铁板钛矿中的 Fe_2O_3 是不可能的。

预还原过的钛铁矿与HCl反应将导致形成难挥发的 FeCl_2 ,因为用稀酸甚至在室温下就能溶解选择性还原过的铁,所以用HCl气相氯化就不予考虑。

按照反应(7)



用HCl氯化 TiO_2 在超过523°K时是不可能的,因为用(8)式表示的反应标准自由能〔41〕是正的。

$$\Delta F_7^0 = -7765 - 1.08T \log T + 18.8T \quad (8)$$

图1是优先氯化钛铁矿中铁的可能反应的标准自由能对温度的图,它表明:反应1和3比指出的其他反应更易进行。在有氧存在下氯化钛铁矿的过程中,当超过873°K时HCl将不发生氧化。

因此,可得出结论:用HCl气或HCl和氧的混合物氯化钛铁矿是能够进行除铁的,并系统地研究了不同因素的影响。

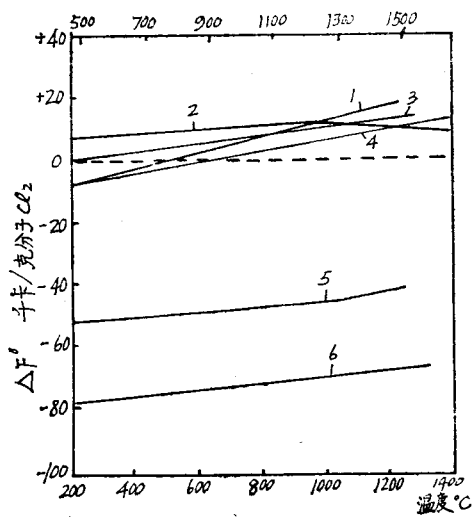


图1 钛铁矿氯化时所含自由能的变化:
① $1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2/3\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
② $1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2/3\text{FeCl}_3 + 1/3\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
③ $1/2\text{TiO}_2 + \text{HCl} \rightarrow 1/2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$
④ $2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
⑤ $2/3\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{HCl} + 1/6\text{O}_2 \rightarrow 2/3\text{FeCl}_3 + 2/3\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
⑥ $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

矿 样

研究氯化所使用的矿样是Manavalakurichi Kerala海滨砂的钛精矿,其组成为:52.85% TiO_2 , 26.63% FeO , 17.8% Fe_2O_3 , 0.98% SiO_2 , 0.73% Al_2O_3 , 0.18% V_2O_5 , 0.084% Cr_2O_3 , 0.14% MgO 及微量的 CaO 。精矿的筛析列于表4。

精矿是从灰黑色到钢灰色,颗粒是微角形到圆形。精矿的磁性部分主要是由钛铁矿组成,同时同一颗粒不仅沿着原钛铁矿粒的表面而且在破碎面和分裂面中都有部分地变成白钛石,赤铁矿的少数颗粒也一样。非磁性部分主要是由粉红色到灰色的石英及铁基石榴石和金红石组成。

实 验 程 序

除另有说明外,采用的钛精矿都是与1%的糊精和3%的水混合并压成直径为1/2吋的球团。球团在

110℃下空气干燥6小时,每次实验约称10克的球团。球团放置在石英管中央的并与管固紧的石英筛板上。管是垂直装固到Kanthai罐的管式炉中,同时球团料放置在中央的均匀温度区。氯化气体从上部引入,并用封口的热电偶来指示反应区的温度。硅管的出口与玻璃容器连接,在反应中形成的固体氧化钛薄片随时排除至容器中。图2为用作氯化的装置。

钛 精 矿 的 筛 析 表4

颗粒尺寸 (英国标准规格)	筛析分数 (重量%)
+ 36	0
- 36 + 60	9.20
- 60 + 72	21.00
- 72 + 100	42.00
- 100 + 120	20.00
- 120 + 150	5.95
- 150 + 170	0.50
- 170 + 200	0.13
- 200 + 325	0.05
- 325	0.09

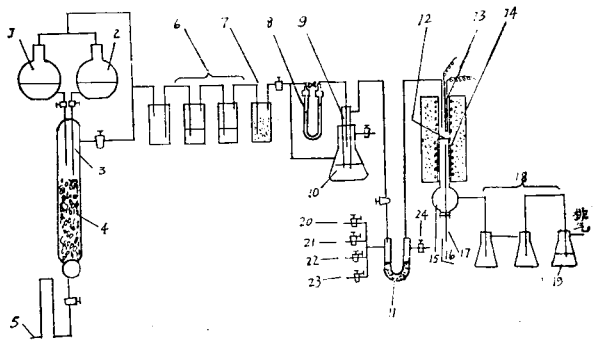


图2 氯化设备简图

- 1——浓 H_2SO_4
- 2——浓HCl
- 3——HCl气体发生器
- 4——玻璃珠
- 5——废料出口
- 6——干燥用浓 H_2SO_4
- 7——玻璃毛
- 8——HCl毛细管流量计
- 9——流量控制器
- 10——浓 H_2SO_4
- 11——气体混合气
- 12——样品
- 13——热电偶
- 14——电炉
- 15——固体冷凝器
- 16——“O”形环状密封圈
- 17——石英棒
- 18——三氯化铁冷凝器
- 19——稀HCl
- 20——氮气入口
- 21——氢气入口
- 22——氢气入口
- 23——空气入口
- 24——气体取样凡尔

图为在玻璃缸中混合浓盐酸和浓硫酸以产生氯化

在玻璃缸中混合浓盐酸和浓硫酸以产生氯化氢气体。气体是通过硫酸干燥并用旁通机构控制它的流速。氢气、氮气、空气和氯气是被净化了的。如果需要的话，并与氯化氢气混合。在实验开始时，用氮气冲洗反应管，并且将矿样加热到氯化温度，然后，氯化氢气通过矿样，反应完成后，截断氯化氢气流，并在氮气、惰性气氛下将样品冷却到室温。收集冷凝物，并分析钛、二价铁和三价铁；同时分析钛渣中的铁，钒和铬。

研究了下列因素对氯化的影响：（1）氯化温度和动力学；（2）矿样颗粒的尺寸；（3）预还原和预氧化的影响；（4）氯化气体混合物中氢、氯和氧的影响。

实验结果

温度对氯化的影响：

钛铁矿的球团矿样是在600—1075℃的范围内氯化3小时，氯化气体以30升/时的流速均匀流过。铁、钒和铬的氯化程度以及铁转化成二氯化铁和三氯化铁的转变率被示于图3中。图3指出：随着氯化温度从

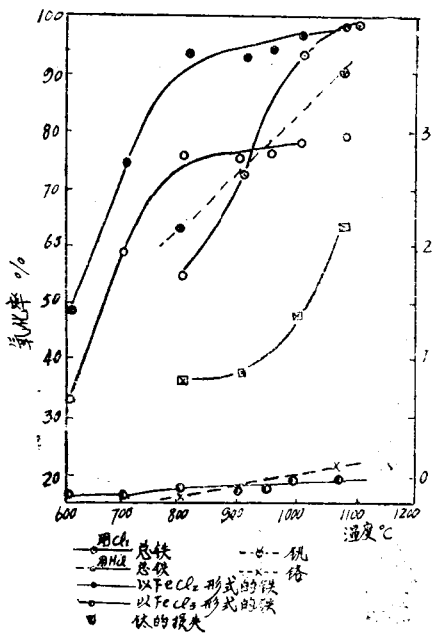


图3 温度对氯化的影响

600℃增加到800℃，铁的氯化率相应地从48.25%增加到92.5%，然后，随着温度增加到1075℃而增加到98.72%。在高温下，发现出口气中有氯气存在，则表示反应不均匀。另外，在1075℃时，虽然能除去91.1%的钒，但仅能除去16.5—21.2%的铬。TiO₂

的损失也从800℃时的0.8%增加到1075℃的2.19%。

图3也给出了温度对用氯气氯化钛铁矿影响的数据，仅在1100℃时铁才能完全氯化，然而，在较低的温度下，除铁率比使用HCl气的要低。

钛铁矿粒度的影响：

钛精矿破碎到尽可能窄范围的不同粒度，并测出平均尺寸。在类似的条件下，压成不同粒度分数的球团，并在800℃下，以30升/时的HCl流速将10克矿样氯化3小时。表5所列结果指出：随着粒度从-36目分数降低到-200目分数，则铁的氯化率从92.1%增加到98.87%。对于不同粒度分数，其TiO₂的损失实际相同，并没有超过1%，而除钒率从粗组分的61%增加到最细组分的69%。

钛铁矿粒度对氯化的影响

表5

序号	粒度 英国标准 规格 筛目	粒度分布 (%)					铁的 氯化率 (%)	钒的 氯化率 (%)
		-36 +72	-72 +100	-100 +150	-150 +200	-200		
1	-36	30.9	42.09	26.28	0.68	0.14	92.10	61.10
2	-72	—	50.60	37.76	4.72	7.42	93.44	—
3	-100	—	—	59.61	12.73	27.66	96.56	—
4	-150	—	—	—	35.3	64.7	97.3	—
5	-200	—	—	—	—	100.0	98.87	69.0

温度：800℃

时间：3小时

流速：30升/小时

氧化铁的氯化速率：

在800℃下，将破碎到36和200筛目（英国标准规格）的钛铁矿做成的球团与氯化氢反应15—210分钟。对于不同时间这些矿样的除铁率表示在图4中。在最初60分钟内，铁的氯化速率近乎一样，在此时期内，氯化了61.4—66.7%的铁。然后，反应速率下降，在210分钟内达到97.6%，铁几乎全部氯化。

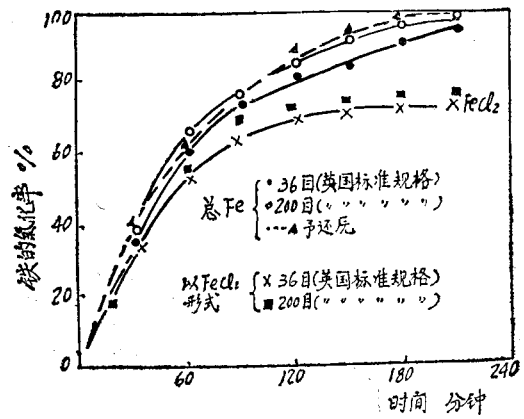


图4 800℃下铁氯化的动力学

预还原的影响:

钛精矿在950℃下,用氢气流还原120分钟.还原后的矿样(含98.5%Fe^o)在800℃下用氯化氢进行氯化.氯化产品(主要是FeCl₂)由于堵塞出口给实验增加了很大的困难.预还原钛铁矿的铁的氯化速率表示在图4中(波折线),预还原钛铁矿的氯化速率与原钛精矿几乎相同.同时也看出:由于有低价氧化钛存在,氯化后留下的残渣是黑灰色.

预氧化的影响:

生成的二氯化铁(作为氯化的主要产品)堵塞反应器.为了克服这个困难,我们研究了预氧化过的钛铁矿的氯化.钛铁矿在1050℃下用空气焙烧120分钟,并且含0.8%FeO的氧化球团在800—1100℃的温度范围内用氯化氢氯化180分钟.在各种温度下铁的氯化率示于图5,随着温度从800增到1000℃,铁的氯化率从33.5%增到88%.然后,温度升至1100℃,它就逐渐增至94%.铁主要是以FeCl₃的形式被除去,在1100℃时,钛的氯化损失约为1.2%.在1100℃下氯化延长到210分钟,则除铁率增至99%.虽然氯化预氧化钛铁矿不产生固体FeCl₂和不遭到实验上的困难,但对于预氧化矿样,有效除铁的氯化温度较高.

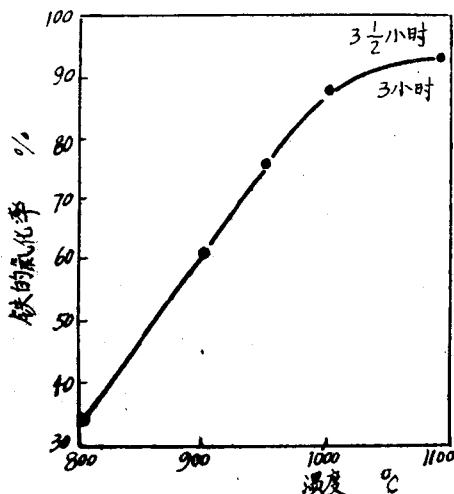


图5 预氧化过的钛铁矿的氯化

氯化气体混合物中氢和氯的影响:

我们研究了用HCl和H₂或HCl和Cl₂的气体混合物对铁氯化的影响,改变用于210分钟800℃下氯化的(H₂+HCl)和(Cl₂+HCl)混合物的研究.在改变(P_{H2}:P_{Cl2})比时,以FeCl₂形式的除铁率和被氯化的总铁(FeCl₂+FeCl₃)的除铁率示于图6.关于用P_{H2}:P_{Cl2}>1的气体混合物的氯化,铁的氯化率是随着气体混合物中氢气的增加而减

少,同时冷凝物主要是二氯化铁.用H₂-HCl混合物氯化后的残渣是灰色的,显然这是由于残渣中有低价的钛的氧化物存在之故.关于用P_{H2}:P_{Cl2}<1的Cl₂-HCl混合物氯化,铁是以FeCl₃的形式除去.同时当使用的混合气体中含有8%的游离氯时没有发现有FeCl₂的痕迹.然而,随着Cl₂-HCl气体混合物中游离氯从0增加到100%,铁的氯化率就从93%降到54%.而钒很难除去.实际上由于铁的除去,残渣中钒含量富集到0.2%;钛的损失波动在0.8—1.0%之间.

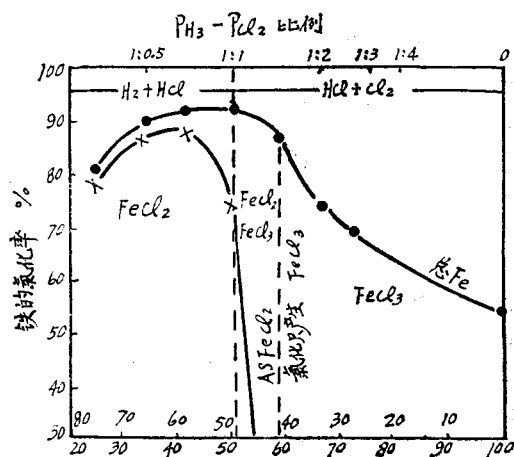


图6 800℃下气体组成对钛铁矿氯化的影响

在氧存在下用HCl氯化的效果:

早先曾提到,在有氧存在下氯化钛铁矿能更有效地除去铁,并使用含有0—8%空气的空气-HCl混合物作了一组实验,氯化是在800℃下进行了180分钟.钒、铬和铁的去除率表示于图7.当加入2.6%

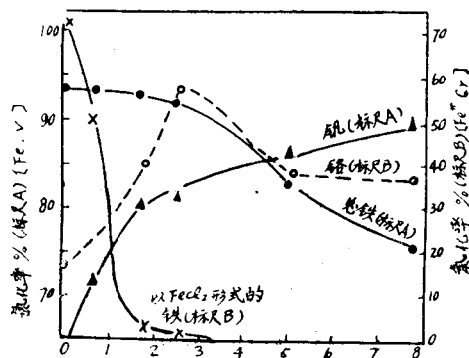


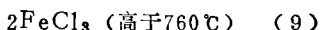
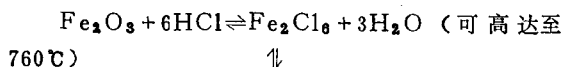
图7 用空气-HCl混合物氯化的效果

的空气时,总铁的氯化率稍有降低(从94%降到92%),而铁氯化成FeCl₂的比例从74%骤然降到1.5%。然而,当空气增加到2.6%以上时,总铁的

氯化率从92%明显地降到76%，虽然完全排除了 FeCl_2 的生成。当 HCl 中加入2.6%的空气时，钒和铬的去除率相应地从64%增到82%和从16%增加到57%，而随着氯化气体中进一步增加空气，除钒率增加到90%，而除铬率却降低到38%。所以能得出结论：用含有2.6%空气的 HCl -空气混合物来进行氯化能有效地除铁、钒和铬。

讨 论

除了钛铁矿粒($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$)外，钛铁矿精矿常常含有其他分解产品，铁主要是以氧化物形态存在。本试验所研究的矿样含有17.8%的 Fe_2O_3 ，所以氯化产品是 FeCl_2 和 FeCl_3 的混合物。 Fe_2O_3 的氯化是经过一中间相 Fe_2Cl_6 而进行的(Fe_2Cl_6 在760℃以上就分解成 FeCl_3)，其反应可表示为：



关于在不同温度下用 HCl 氯化以 FeCl_2 和 FeCl_3 形式的除铁率示于图3，同时表3和图8给出了 $\text{Fe}^{++}(\text{气}) : \text{Fe}^{++}(\text{矿})$ 和 $\text{Fe}^{+++}(\text{气}) : \text{Fe}^{+++}(\text{矿})$ 之比。表6指出：当氯化温度增加到800℃以上时， $\text{Fe}^{++}(\text{气}) : \text{Fe}^{++}(\text{矿})$ 之比大于1——它指出：生成的 FeCl_2 比只氯化成 FeCl_3 的理论量预计要多，显然生成过量的 FeCl_2 是由于第二次反应。

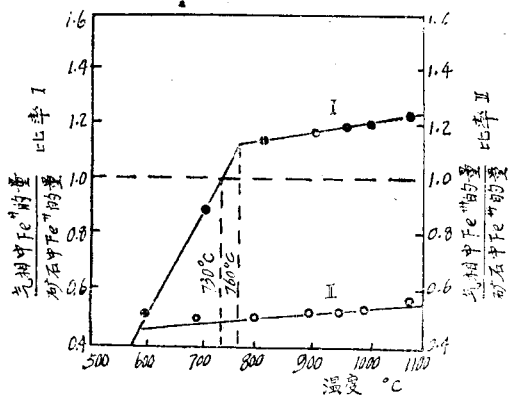
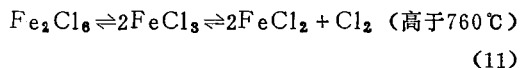
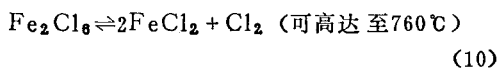


图8 温度对 $\text{Fe}^{++}(\text{气}) : \text{Fe}^{++}(\text{矿})$ 及 $\text{Fe}^{++}(\text{气}) : \text{Fe}^{+++}(\text{矿})$ 比率的影响



从图8中曲线1在760℃时的弯折更进一步证实了

二聚 Fe_2Cl_6 的生成和它在760℃时分解。因此在达到760℃以前，反应产物是：(1)直接氯化 FeO 生成的 FeCl_2 和(2)歧化作用生成的 Fe_2Cl_6 ，并在挥发物中收集到未分解的 Fe_2Cl_6 。但是超过760℃时，就按(11)反应式进行分解。

超过760℃时，曲线1的斜度减小表示： FeCl_3 歧化反应成 FeCl_2 的速度减慢(Patel和Jere [33]发现证实)。因此，结论是：当二聚物中有 FeCl_3 存在时，反应式(10)占优势。图8中的曲线II表明 $\text{Fe}^{+++}(\text{气}) : \text{Fe}^{+++}(\text{矿})$ 比与温度的关系，甚至当除去大部分铁时，这个比也不会接近一致，同时由于 FeCl_3 或 Fe_2Cl_6 的分解，所以 $\text{Fe}^{++}(\text{气}) : \text{Fe}^{+++}(\text{矿})$ 比明显增高。在排除气中检查出有氯气存在就进一步证实有歧化反应发生。

温度对钛铁矿中 FeO 和 Fe_2O_3 氯化的影响 表6

序号 №	温度 (℃)	$\text{Fe}^{++}(\text{气})$	$\text{Fe}^{++}(\text{矿})$	$\text{Fe}^{+++}(\text{气})$	$\text{Fe}^{+++}(\text{矿})$
		$\text{Fe}^{++}(\text{气})$	$\text{Fe}^{++}(\text{矿})$	$\text{Fe}^{+++}(\text{气})$	$\text{Fe}^{+++}(\text{矿})$
1	600	0.5005	0.3245	0.4491	0.1580
2	700	0.8993	0.5832	0.4875	0.1583
3	800	1.142	0.7520	0.4930	0.1730
4	900	1.161	0.7532	0.4955	0.1742
5	950	1.177	0.7626	0.5159	0.1810
6	1000	1.209	0.7814	0.5228	0.1932
7	1075	1.224	0.7934	0.5475	0.1938

$\text{Fe}^{++}(\text{气})$ 是冷凝成 FeCl_2 的铁量； $\text{Fe}^{+++}(\text{气})$ 是冷凝成 FeCl_3 的铁量； $\text{Fe}^{++}(\text{矿})$ 是矿中 FeO 的铁量； $\text{Fe}^{+++}(\text{矿})$ 是矿中 Fe_2O_3 的铁量； $\text{Fe}(\text{矿})$ 是矿中总铁量。

用氯化氢氯化钛铁矿，在800℃时只能除去92%的铁，在相同时间在1100℃时几乎能除去全部铁。

在低温下除铁，发现用单一的氯气不比氯化氢有效，而在1075℃—1100℃时，两种氯化剂有相同的效果。

为了有效地氯化，应将钛铁矿破碎到较细的粒度，为气-固反应暴露较大的反应表面。对所采用的原矿样，在800℃下氯化180分钟能除去92%的铁，而在类似条件下使用破碎到-200目的矿样，则能除去98.9%的铁。-36目和-200目的钛铁矿样的氯化动力学也指出：粗粒矿样在800℃下延长氯化能除去97.57%的铁，而在同样条件下，对于细粒矿样几乎能达到完全除铁。

图4指出：当使用的是预还原钛铁矿，反应产品仅是 FeCl_2 ，而氯化预氧化的钛铁矿，则仅以 FeCl_3

的形式除铁,但是在相同时期内,为了全部除铁必须要求较高的氯化温度。使用预氧化钛铁矿的唯一优点是所生成的 FeCl_3 不堵塞出口。

图6表示用 H_2 - HCl 和 HCl - Cl_2 混合物氯化钛铁矿所得反应产物中 FeCl_2 对 FeCl_3 之比分别与每种混合物中组分之比的关系。如果氯化气体混合物含有的氢比生成 HCl 所要求的还要少,则反应产物中 FeCl_2 对 FeCl_3 之比例是随气体组成而变化。如 Cl_2 : H_2 之比约为40:60,则生成的 FeCl_2 逐渐增加,如在气体混合物中使氢量增加,则 FeCl_2 的比例就急剧下降,使用含5—10%游离氯的 HCl - Cl_2 气体混合物时,则根本就不生成 FeCl_2 。

用含 HCl 和空气的气体混合物氯化也发现能阻止 FeCl_2 的生成,绝大部分的铁是以 FeCl_3 的形式被除去。图7指出:在 HCl -空气混合物中约含1.8%的空气,则 FeCl_2 降到2%以下,而没有明显影响氯化速度。但是,在 HCl 气体中加入2.6%以上的空气对氯化过程有不利的影响,因为较高的氧化势有可能使 FeCl_3 生成不挥发的 Fe_2O_3 。曾观察到增加氯化气体中的氧化势能增加钒、铬的去除率。但是,随着空气量增加到2.6%以上时,对除铬就有不利的影响——可能是由于在较高的氧化势时生成难挥发的氧氯化铬(CrOCl)。在氯化过程中,向 HCl 流中加入1.8—2.6%的空气能使几个相反因素平衡,它将产生大量的 FeCl_3 形式的铁,而不降低整个氯化效果,并将排除大部分的钒和铬。

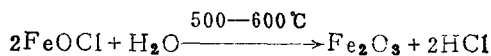
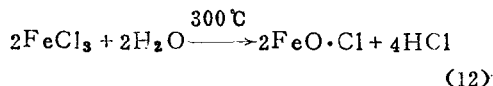
再生 HCl 和回收 氧化铁的可能性

还没有发现直接使用在氯化钛铁矿的过程中所生成的 FeCl_3 ,为了改善全过程的经济性,其根本问题是:将 FeCl_3 分解成氧化物和可再循环的 HCl 气。 Fe_2O_3 将是既适用于颜料工业又适用于生产铁粉的有用副产品。转化 FeCl_3 成 Fe_2O_3 的最简单的方法是升温到500—600℃时用蒸汽水解,借此可回收70—85%的稀溶液形式的氯化氢。为了再循环,必须进一步处理转化成气态 HCl 。

蒸馏稀 HCl 的水溶液将导致生成恒沸混合物。为了 HCl 的浓度提高到恒沸浓度以上,曾提出过很多方法,例如采用收集剂(吸收剂)及涉及很多单元操作的试剂再生。Macmillan and Tuvner [43] 研制了一种回收 HCl 的最简单的方法,它不使用吸收剂和试剂。该法是基于在减压下分馏 HCl 溶液,借此水被蒸发,留下更浓的酸,随后在常压下定馏以产

出99%的 HCl 气。

Reeve [44] 研究了由氯化铁再生 HCl 的化学工艺装置,并提出了 FeCl_3 分步水解成 Fe_2O_3 。



显然,需要大量的热量。同时,在冷凝和蒸发设备的规模上,对于 FeCl_3 转化成 Fe_2O_3 ,应根据两步水解控制出口的蒸汽。再生 HCl 将大大地改进用 HCl 气氯化除铁法经济性。

结 论

对金红石的需要日益增加,而钛铁矿的资源又相当丰富,所以强烈地希望将钛铁矿富集成满意品位的合成金红石。为了除铁,用 Cl_2 和 HCl 氯化钛铁矿发现比其他方法能产出较高品位的合成金红石。根据石油化学和其他工业有相当丰富而价廉的 HCl 副产品以及能再生盐酸气,所以采用 HCl 除钛铁矿中的铁、钒和铬是适宜的。

在800℃时,仅用 HCl 气氯化钛铁矿发现基本上能除去铁、铬和钒,以产出接近金红石组成的产品。但是,反应副产物是 FeCl_2 和 FeCl_3 的混合物。若使用 HCl -空气混合物就导致铁以 FeCl_3 形式除去,因此就大大简化了整个操作,用 HCl -空气混合物(空气占2.6%),发现能氯化钛铁矿中80—90%的钒和40—50%的铬,并获得具有金红石结构含 TiO_2 为95—97%的产品。

参 考 文 献

1. ROBERSON, A. H. and BANNING, L. H., Preparation and Chlorination of titaniumiferous Slag from Idaho ilmienites, Trans Am. Inst. Mm Engrs 203, 1955, 1334—42.
2. Banning, L. M. HERGERT, W. F. and HALTER, D. E., Electric Smelting of ilmenite Concentrates from Valley Cautg. Idaho, Rep Invest., U. S. Bur Mines 5170, 1955, 18p.
3. KNOERR, A. W., Wohce major titanium mine and Smelter Swing into fur-Scal Production, Engng. Min J. 153, March 1952, 72—9.
4. HATCH, G. G. and Cuqe, N. H., Iron

- Operations of the Quebec Iron and Titanium Corporation, Trans. Can. Inst. Min. Metall., 59, 1956, 359—62.
5. Cuke, N. H. and WAGNER, G. E., Production and refining of iron from titaniferous ores, Report from Quebec Iron and Titanium Corporation.
 6. TROTTIER, M. Rau., Material to Products Operation, Paper Presented at Sixth All Conference, American Foundrymen Association, Montreal Nov. 1956
 7. QSTBERG, G., Solid State reduction of ilmenite, Ternkont. Annlr, 144, 1960, 46—76.
 8. WALSH, R. H. et al., The Reduction of the iron values of ilmenite to metallic iron at less than Slagging temperatures, Trans. Am. Inst. Min. Engrs. 218, 1960, 994—1003.
 9. NAKAZAWA, G., Study on the gas reduction of titaniferous iron ores, I, Oxidizing roasting of ilmenite and its effect on reduction, J. Min. Metall. Inst. Japan. 73, 1957, 833—6; Chem. Abstr., 52, 1958, 8879.
 10. TIKKANEN, M. H. A., British Patent 805 438, 1958.
 11. BECHER, R. G. et al, A new process for upgrading ilmenitic mineral sands, Proc. Australias. Inst. Min. Metall. №214, 1965, 21—44.
 12. CUNNINGHAM, G. L. PRETKA, F. and ZELNIK, C. J., U. S. Patent 2852452, 1958.
 13. NAKAZAWA, G. and TERUNUMA, K. Japanese Patent 1117, 1958; Recovery of crude titanium dioxide and electrolytic iron from titanium ore., Chem. Abstr., 53, 1958, 9594.
 14. BARKSOALE, J. Titanium, its occurrence, Chemistry and technology (New York, The Rornald Press Co. 1949) , 591 p.
 15. TiTAN Co. Als., British Patent 791366, 1958.
 16. FUKUDA, A., High-grade iron powder and titaniarich slag from titania containing iron ores, Chem. Abstr., 52, 1958, 3651.
 17. Titan Co. Inc., British Patent 547898, 1942.
 18. BECHER, R. G., Australian Petent Appl. № 56 550, 1960.
 19. SÀM ANTA, S. SAMPATH, V. S. and BHATNAGAR, P. P. Indian Patent 96 661, 1964.
 20. WILSKA, S., Production of titania concentrate by leaching ilmenite with hydrochloric acid, Suomen Kemistilehti 29A. 1956. 247—62, Chem. Abstr., 51, 1957, 3946.
 21. MORACH, N. N. and POVEDSKAYA, L. G., U. S. S. R. Patent 116155, 1958, Chem. Abstr., 53, 1958, 14438.
 22. BELYAKOVA, E. P. Free energy of the reaction bet Ween ilmenite and hydrogen chloride at high temperature, Chem. Abstr., 59, 1964, 12249.
 23. ANDERSON, W. W. and ROWE, L. W., U. S. Patent 2731327, 1956.
 24. GASKIN, A. J. and RINGWOOD, A. E. Australian Patent 222517, 1959.
 25. PRASAD, S. and TRIPATHI, J. B. P, Studies on the extraction of , titanium dioxide from ilmenite, Indian J. Appl. Chem., 21, 1958, 162—4.
 26. SHAROVA, A. K. and FOTIEV, A. A. Production of titanium dioxide from the production of a reducing melt of sodium sulfate with ilmenite concentrate. Chem. Abstr., 53, 1959, 20717.
 27. DAUBENSPECK, J. M. and TOOMEY, R. D. U., S. Patent. 2758019, 1956.
 28. DAUBENSPECK, J. M. and TOOMEY, R. D., U. S. Patent 2747987, 1956.
 29. MADIGAN, D. C. et al, Australian Patent 242 474, 1963.
 30. Titan Co. Inc., British Patent 715257, 1954.
 31. NORDIN, A. W., Practical aspects of the chlorination of ilmenite, Br. Chem. Engng, 8, 1963 257—62.
 32. DONALDSON, K. H., U. S. Patent 2120

- 602, 1938.
33. PATEL, C. C. and JERE, G. V., Some thermodynamical Considerations in the chlorination of ilmenite, Trans. Am. Inst. Min. Engng, 218, 1960, 219—25.
 34. KHARKAR, D. P. and PATEL, C. C., Investigations on the chlorination of Indian ilmenite, J. Scient. Res., TB. 1958. 367—71.
 35. MANOCHA, R., Studies on chlorination of ilmemeite, Trans. Indian Inst. Metals, 7, 1953, 95—104.
 36. FREY, W., Swiss Patent 325452, 1957; Selective chlorination of materials containing oxides of titanium and iron, especially ilmenite, Chem. Abstr., 52, 1958, 158—61.
 37. BUAWAT, H. C., KUNTE, M. V. and DORAISWAMY, L. K., Chlorination of ilmenite in a fluidized bed, Chem Engng Prog., 55, Oct 1959, 80—8.
 38. MUSKAT, I. E. and TAYLOR, R. H., U.S. Patent 2184884, 1939.
 39. BOOGE, J. E., U.S. Patent 2183365, 1939
 40. BANERJEE, T. and BHATNAGAR, P. P., Indian Patent 58244, 1957.
 41. KUBASCHWSKI, O. and EVANS, E. L., Metallurgical thermochemistry, 2nd edn (Oxford, etc.: Pergamon Press, 1956), 410p.
 42. KELLEY, K. K. and MAH, A. D., Metallurgical thermochemistry of titanium, Rep. Invest. U.S. Bur. Mines 5490, 1959, 48p.
 43. MACMILAN, R. T. and TURNER, T. L., Development of a chloride volatilization Process for manganese ores from Aroostook county, Maine: Progress report, Rep. Invest. U.S. Bur. Mines 5281, 1956, 31p.
 44. REEVE, L., Development of treatment of low-grade iron ores at Appleby-Frodingham, J. Iron Steel, 181, 1955, 26—40.

〔成都工学院稀冶教研组译自《提取冶金进展》，书，480—500〕

(上接第5页)

或连续地排出并铸造为致密的钛锭，其总成本通常比普通海绵钛低。

MgCl₂也是熔融态的，浮在稠密融体金属的上面，从较高的卸料口定期地或连续地排除。可以把它电解制成供循环使用的镁。大气压下操作的克劳耳反应器即使在1000℃也总是发现其有严重的腐蚀且产品中夹有杂质，这种情况可以在除去放出的反应热的同时，使反应器壁冷却到金属和盐的熔点以下，就完全能予以克服。这时凝结的金属层及盐层分别沉积在两反应液层的每一液层和易腐蚀的钢壁之间。同样重要的是消除了在所有一般方法中生成的低价氯化物。

液体钛在真空下放出并凝固。这样就蒸馏除去了任何可能残存的镁。常压沸点表示两种金属的相对挥发性，Mg的沸点是1107℃，Ti是3318℃。改变加入到反应器中的熔融镁和TiCl₄量的比例，则过量的镁（即超过能使所加的TiCl₄全部还原的镁量）就留在熔

融钛中，这样就得到一定成分的合金。这类合金以前尚未生产过，它可能具有新的性质、销路和用途。含有其它金属的钛合金也可用添加金属和镁，或者金属盐与TiCl₄而产生熔融物（流出反应器后铸造）的方法来制造。

参 考 文 献

1. Othmer, D. F. and Rudolf Nowak, AIChE J., 18, 217 (1972).
2. Othmer, D. F. and Lutfi Durak, "Chloride Affinities for Oxides," Paper Presented at A.I.M.E. Annual Meeting (February 1973).
3. Nowak, R. and W. Schuster, U. S. Patent 3244509 (April 5, 1966).
4. Nowak, R., U.S. Patent 3466196 (September 9, 1969).

〔成都工学院稀冶教研组译自《Chem. Eng. Prog.》，1973, 69, № 6, 113—114〕