

# 钛冶金

## 1、 钛冶金简史

钛位于元素周期表第四周期第IV副族，原子系数为22。钛在地壳中的含量十分丰富，按结构金属算，仅次于铁和铝。20世纪初，钛以化合物和金属添加剂的形式被应用到各个行业，随着镁热还原法的研究成功及各种用途的开发，全世界钛的产量迅速地从1948年的2吨增加到现今的10万吨。我国的钛合金工业始于建国后，现今较著名的企业有宝鸡钛业，攀枝花钢铁公司等。

## 2、钛的性质

金属钛为银白色，外观似钢。钛的熔点为1660℃，沸点为3302℃，密度为4.506~4.516g/cm<sup>3</sup>，钛的机械强度比铁大一倍，比铝大5倍。钛合金的强度和钢相当，但密度只有钢的57%。钛的耐腐蚀性和不锈钢差不多，在冷水和沸水中均不受腐蚀。常温下，钛的表面被一层牢固的氧化—氮化膜覆盖，使得金属钛不在继续被氧化。基于钛的这些优异性能，因此钛具有十分广泛的用途。

### 3、 钛的用途

钛和钛合金是理想的高强度、低密度结构材料。因此在航空、航天、国防等工业用途十分广泛。具体地讲就是用来制作诸如：飞机、宇宙飞船外壳，各类发动机部件以及潜水艇等。与此同时，利用其耐腐蚀性，记忆功能等特点，在化工冶金，医疗日用品等行业也有着很重要的应用前景，其中很值得一提的就是人造关节，假肢等等。

## 4、钛矿物

钛通常是以二氧化钛或钛酸盐的形态存在。钛同硅、铌、锆等元素形成络阴离子的倾向。因此有组成复杂的硅钛酸盐、钛铌酸盐和钛锆酸盐等形态存在的矿物。

目前生产钛最主要的矿物原料是金红石和钛铁矿。金红石中 $\text{TiO}_2$ 的质量分数为95%左右，是优质的工业原料，但储量较少。

钛铁矿的组成为 $\text{FeTiO}_2$ ，它的分布最为广泛，呈黑色或黑褐色。常与磁铁矿（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）或赤铁矿（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）伴生在一起。因此通常将其称为钛磁铁矿或钛赤铁矿。

钛铁矿经选矿后可获得 $\text{TiO}_2$ 质量分数为43~60%的精矿，其中主要杂质是氧化铁，质量分数为25~35%，其余少量杂质为镁、钙、硅、铝、锰、钒等，它是我国目前主要的炼钛原料。

我国的攀枝花地区钒钛磁铁矿经选矿后得到含钛高的铁精矿和钛铁矿精矿。冶炼这种高钛的铁精矿，可得到含 $\text{TiO}_2$ 质量分数约为24%的高炉炉渣，经过多年努力，这种高炉渣已成为我国重要的钛资源。

## 5、处理钛铁矿的原则流程

钛提取冶金的主要产品有钛白、海绵钛、钛铁合金、金属钛粉等。由于天然金红石的储量和产量有限，因此世界各国在工业生产中，主要还是采用钛铁矿作为生产钛化合物和金属钛的原料。

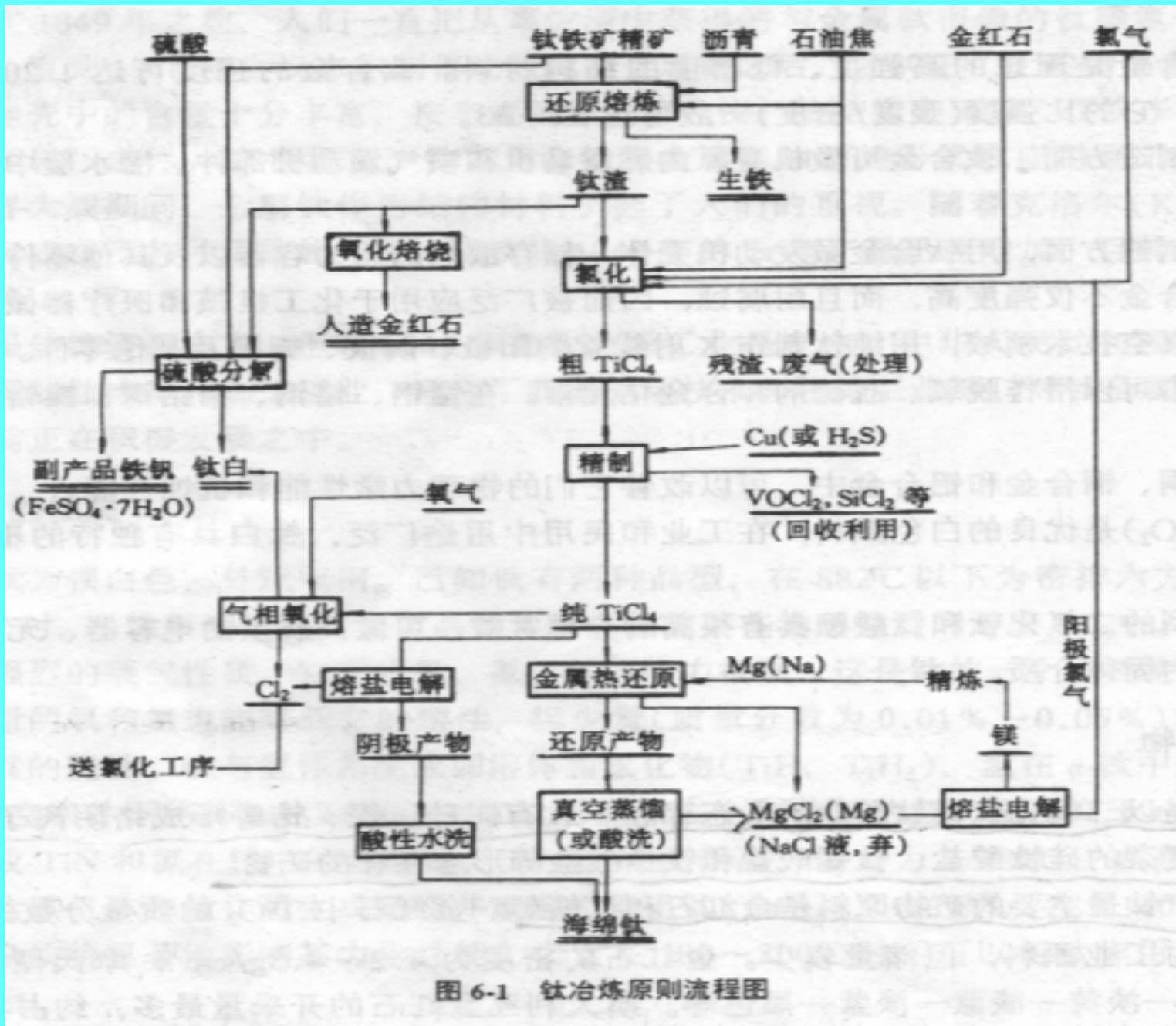


图 6-1 钛冶炼原则流程图

首先要将钛精矿进行还原熔炼。还原熔炼的目的是：在电炉内，用沥青和石油焦使钛铁矿（ $\text{FeTiO}_3$ ），可看作是铁和钛的复合氧化物（ $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ ）选择性地还原出生铁，得到 $\text{TiO}_2$ 被富集了的钛渣，其中 $\text{TiO}_2$ 的质量分数可达到85~95%，配入碳进行氯化，得到粗 $\text{TiCl}_4$ ，用化学法和精馏法净化除去在此过程一同形成的 $\text{VOCl}_3$ ， $\text{SiCl}_4$ ， $\text{AlCl}_3$ ， $\text{FeCl}_3$ 等杂质，得到含杂质低的可用来生成金属钛或钛白的纯 $\text{TiCl}_4$ ，若生产海绵钛，可采用金属热还原或熔盐电解两种方法。在镁（钠）金属热还原法中，可得到以金属钛为主，且含有相当数量 $\text{MgCl}_2$ （或 $\text{NaCl}$ ）以及过剩还原剂的还原产物。镁金属还原法的还原产物经真空蒸馏除去 $\text{MgCl}_2$ 和镁，得到海绵钛矿，经破碎，分选，即得到海绵钛。钠还原法所得到的产物经破碎，酸洗溶去 $\text{NaCl}$ 以及低价钛的氯化物等，也得到海绵钛块。

此外，流程图中还示出了用硫酸法分解钛铁矿或钛渣生成钛白，以及纯 $\text{TiCl}_4$ 经氧化生产钛白的方法。



# 用钛精矿生产海绵钛

工艺可分为三大步骤，即：

(1) 富钛料的制取

(2)  $\text{TiCl}_4$ 的制备

(粗 $\text{TiCl}_4$ 的制备以及纯 $\text{TiCl}_4$ 的制备)

(3)  $\text{TiCl}_4$ 的还原

# 用钛精矿生产钛白粉

工艺可分

- 1、硫酸法
- 2、氯化法。

## 6. 富钛料的生产

无论是生产海绵钛，还是生产钛白，其中都要涉及富钛料的制取。

所谓的富钛料的制取就是指由钛铁矿精矿经处理后获得钛品位较高的物料，一般来讲其 $\text{TiO}_2$ 质量分数应大于85%。

## 6.1 生产富钛料的目的

- (1) 减少其它原料的消耗，降低生产成本
- (2) 减轻后续分离、净化和处理副产物工序的负担，简化工艺过程
- (3) 增大设备单位容积的产能

## 6.2 富钛料的生产方法

按照最终产物的分类，可分为生产钛渣的还原熔炼法，以及生产人造金红石的选择氯化法、还原锈蚀法、酸浸法和还原磁选法等。

## 6.2.1 钛铁矿的还原熔炼法

各种钛铁矿精矿中铁主要以 $\text{FeO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 形式存在，由于钛和铁对氧的亲合力不同，因此它们被还原的难易程度也不同。一般地说，铁的氧化物比较容易被还原，得到生铁，而钛的氧化物比较稳定，富集于残渣中。

具体工艺就是在矿热式电弧炉内，在 $1600\sim 1800^\circ\text{C}$ 高温下，用无烟煤或石油焦做催化剂，将铁的氧化物还原为生铁，钛的氧化物不被还原，而存留于残渣中，生铁的密度大且熔点较低，因此与钛渣分层，渣相浮在上面，熔融铁水位于下面，从而使得钛被富集于渣中。我们称这种富含钛的物料为钛渣。

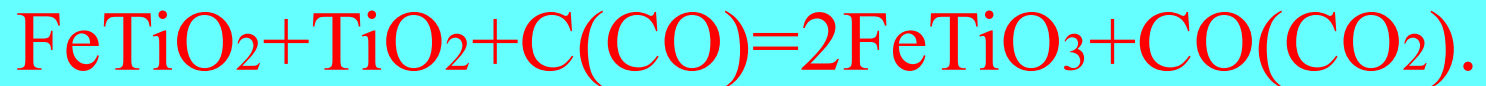
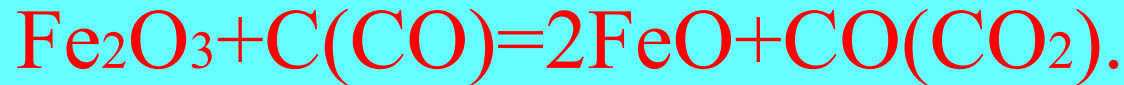
# 还原熔炼

包括：

- 1、 固态还原过程
- 2、 和熔化造渣过程。

# (1) 固态还原过程:

发生的主要反应为:





## (2) 熔化造渣过程:

当温度达到金属Fe的熔化温度时，生铁开始熔化和炉渣分层，炉渣中的成份主要为未反应的钛铁矿，钛的氧化物和其它杂质氧化物。

# 还原熔炼的设备

还原熔炼的设备现大都用密闭电炉，其优点是有助于减少热量损失，提高钛回收率，减少粉尘和改善劳动条件。

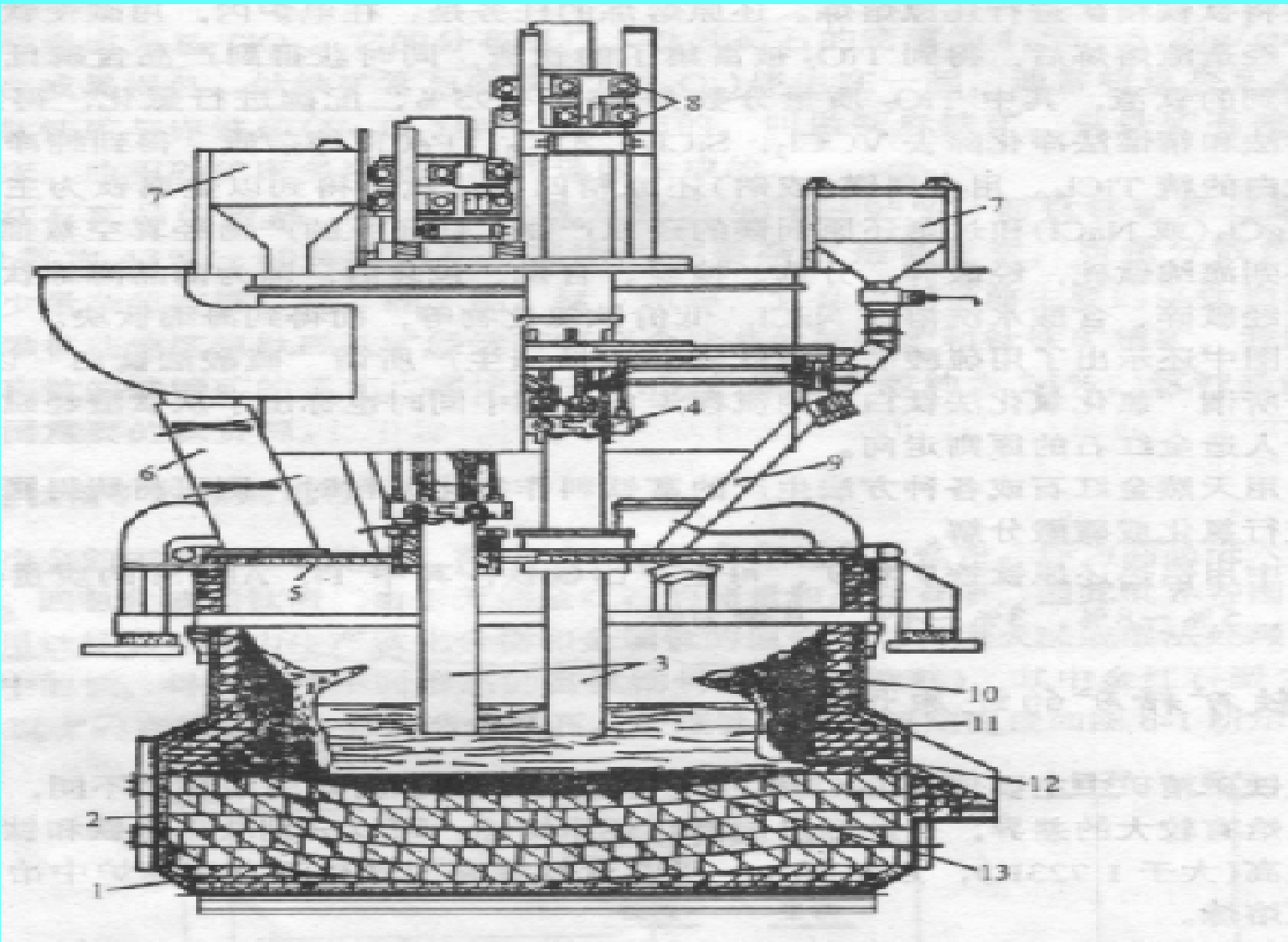


图 6-2 熔炼铁液的密闭电弧炉

1—炉壳；2—镁砖内衬；3—电极；4—导电夹；5—水冷炉顶；6—烟气管道；7—料仓；  
8—电极升降机构；9—炉料供给管；10—冷凝壳层；11—熔渣；12—排料口；13—生铁

# 钛渣的生产

钛渣的生产，大多采用周期性操作的方法，正常操作程序为：

捣料→加料→放下电极→送电熔炼→放渣（混捏、制团）→下一个作业周期

铁水和钛渣从同一出铁口流出，进入定模中，铁水和钛渣在定模中分层凝固后能自然分离。渣中含有的低价氧化钛可以被空气中的氧，氧化成高价氧化钛，炉渣经破碎，磁选分离出机械夹杂的金属铁和未被还原的钛铁矿后，得到合乎要求的富钛料——钛渣。

# 7. 四氯化钛 ( $\text{TiCl}_4$ ) 的生产

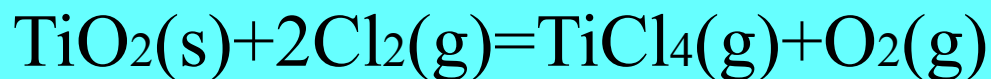
7.1 粗 $\text{TiCl}_4$ 的生产

7.2 粗 $\text{TiCl}_4$ 的精制

# 7.1 粗TiCl<sub>4</sub>的生产

## 7.1.1 氯化反应的物理化学基础

二氧化钛与氯气的反应式可表示为：



该反应的标准自由焓变化

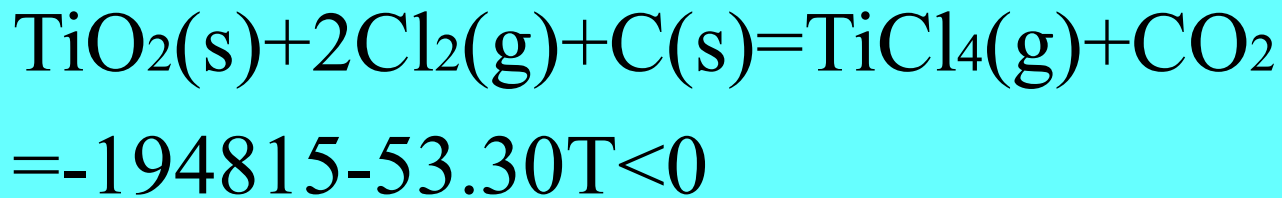
$$199024 - 51.88T(\text{J})$$

由此可知，在900℃时，其 $\Delta G^\circ = 115\text{KJ}$ ，

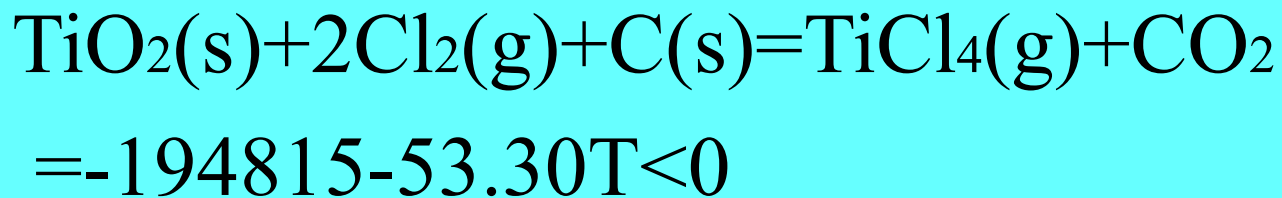
因此，在标准状态下，在无还原剂情形下，TiO<sub>2</sub>与Cl<sub>2</sub>不可能自发形成TiCl<sub>4</sub>。

但是在有还原剂碳存在的条件下，二氧化钛（TiO<sub>2</sub>）的氯化反应在较低温度（700~900℃）下即能顺利进行。

其总反应式可表示为：



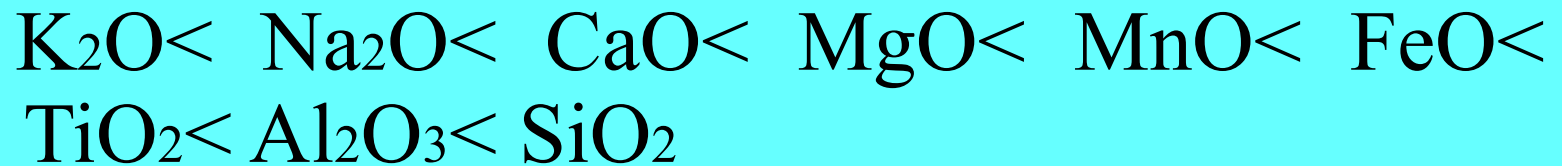
但是在有还原剂碳存在的条件下，二氧化钛（TiO<sub>2</sub>）的氯化反应在较低温度（700~900℃）下即能顺利进行。其总反应式可表示为：





# 杂质的氯化

钛渣中，除钛氧化物外，还含有一定数量的杂质氧化物，各种氧化物与氯气反应的能力由大到小的顺序为：



从中可看出，若忽略钛渣各组分的固溶效应，除 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 外，其它杂质均比 $\text{TiO}_2$ 更容易氯化。

# 影响氯化速度的因素：

## (1) 温度

研究表明，在700℃以下，氯化速度受化学反应控制，提高温度是加速反应的有效方法。当温度达700℃以上时，氯化过程转化为受反应物或产物的扩散速度控制，此时改善扩散条件，增大反应物浓度（分压）等才是强化反应过程的主要途径。

## (2) 氯化分压

无论是化学反应控制，还是扩散控制，提高氯气分压均有利于提高反应速度。

## (3) 氯气流速

在一定的氯气线速度范围内，氯化速度随氯气流速的增加而提高，但当氯气线速度超过一定值时，对反应速度无明显影响，此时，过高的氯气流速并不能进一步使生产能力提高。

## (4) 沸腾炉内TiO<sub>2</sub>质量分数

反应温度一定时，且在扩散区进行时，氯化反应速度随料层中TiO<sub>2</sub>质量分数的增加而呈指数增加。

## (5) 物料特性

气—固反应，颗粒小，比表面积大，有利于反应进行，还原剂类型（木炭、石油焦），含钛物料的晶型结构等都对氯化速度产生影响。

## 7.1.2 氯化工艺

生产中有三种氯化工艺，即：

- 1、固定床氯化，
- 2、沸腾氯化
- 3、熔盐氯化。

其中固定床氯化已基本不采用。

## 7.1.2.1 沸腾氯化

工业生产上，钛渣的氯化一般在800~1000℃下进行。在这样高的温度下，氯化过程为扩散控制，因此，强化物质交换和热交换是强化氯化过程的关键措施。而沸腾层的特点是，一定颗粒的固体燃料被一定流速的气体（氯化过程就是Cl<sub>2</sub>）托起，在反应区内剧烈翻滚，犹如液体沸腾一样，因而气体与固体物质接触充分，传质和传热效果非常好。沸腾氯化加快了反应速度，生产过程得到强化，过程易连续，提高了设备生产能力和劳动生产率。沸腾焙烧炉的结构如图所示。

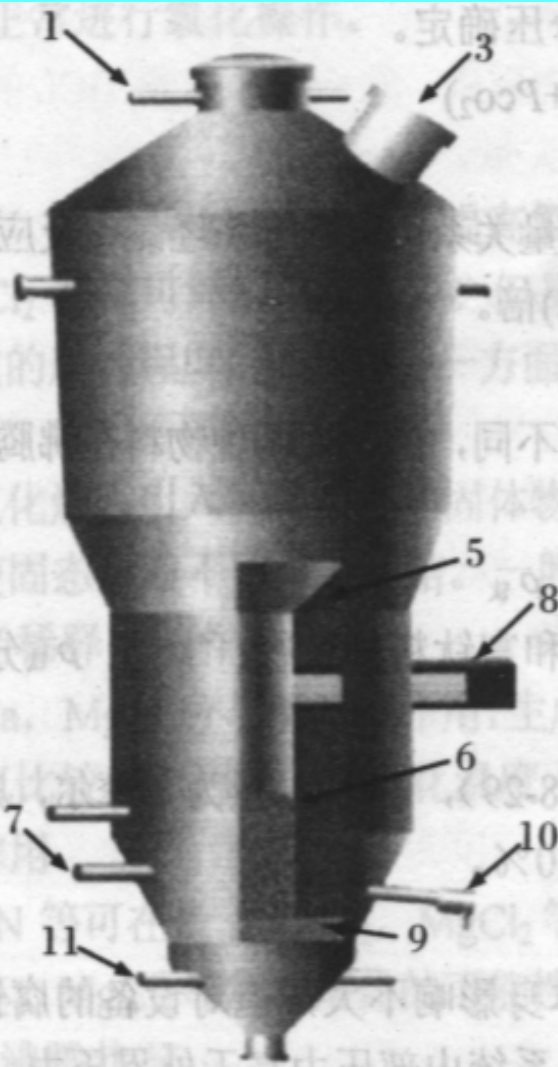


图 8-25 流态化氯化炉示意图

1—炉盖水管；2—水冷炉盖；3—炉气出口；4—挡水板；5—扩大段炉衬；6—反应段炉衬；7—热电偶；8—加料器；9—筛板；10—放渣口；11—氯气入口管（预分布器）

氯气以炉底进入气室，经筛板使气流能均匀地分布反应段的整个截面，将内装炉料吹起呈悬浮状态。筛板由石墨组成，开孔率为0.8~1.0%，一定粒度和比率的富钛渣与石油焦混合并经风选后加入炉内，氯化温度控制在800~1000℃，富钛渣中钛的低价氧化物进行氯化反应时，热效应比较大，因此对于沸腾焙烧而言，一般说来，钛渣的氯化过程可以靠自热进行。但是，富钛渣中如果钛以TiO<sub>2</sub>的形式存在太多的话，由于TiO<sub>2</sub>被氯化的热效应小，即放热少，则氯化反应难以维持自热进行。

氯化反应是在反应段中进行的，反应段有圆柱形和扩大型两种，扩大型反应段可以减缓气流在出口处的速度，因而可减少烟尘量，减少了收尘系统的负担，改善了劳动环境。反应生成的 $\text{TiCl}_4$ ， $\text{CO}$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{Cl}_2$ ，杂质氯化物等气体通过炉顶出口排至收尘冷凝系统。渣则从排渣口排出，通常排渣速度控制在加料速度的7%左右。

## 7.1.2.2 收尘冷凝系统

炉气中排出的气体，除了反应生成的 $\text{TiCl}_4$ 蒸气外，还夹带有一些固体物料细颗粒以及其它的气体产物如 $\text{FeCl}_3$ ， $\text{MnCl}_2$ ， $\text{MgCl}_2$ ， $\text{SiCl}_4$ ， $\text{AlCl}_3$ ， $\text{VOCl}_3$ ， $\text{CO}$ ， $\text{CO}_2$ 和未反应的 $\text{Cl}_2$ 等。各种气体产物依其沸点的不同可分成三类：

第一类：氯化物的沸点低于 $150^\circ\text{C}$ ，并在常温下呈液态如 $\text{TiCl}_4$ ， $\text{VOCl}_3$ ， $\text{SiCl}_4$ ， $\text{CCl}_4$ 等。

第二类：氯化物的沸点在 $150\sim 350^\circ\text{C}$ 之间，其特点是由气态直接变成固态物质，如 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 等。

第三类：具有高沸点的氯化物，如 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 等。



# 氯化焙烧设备连接图及其冷凝工艺

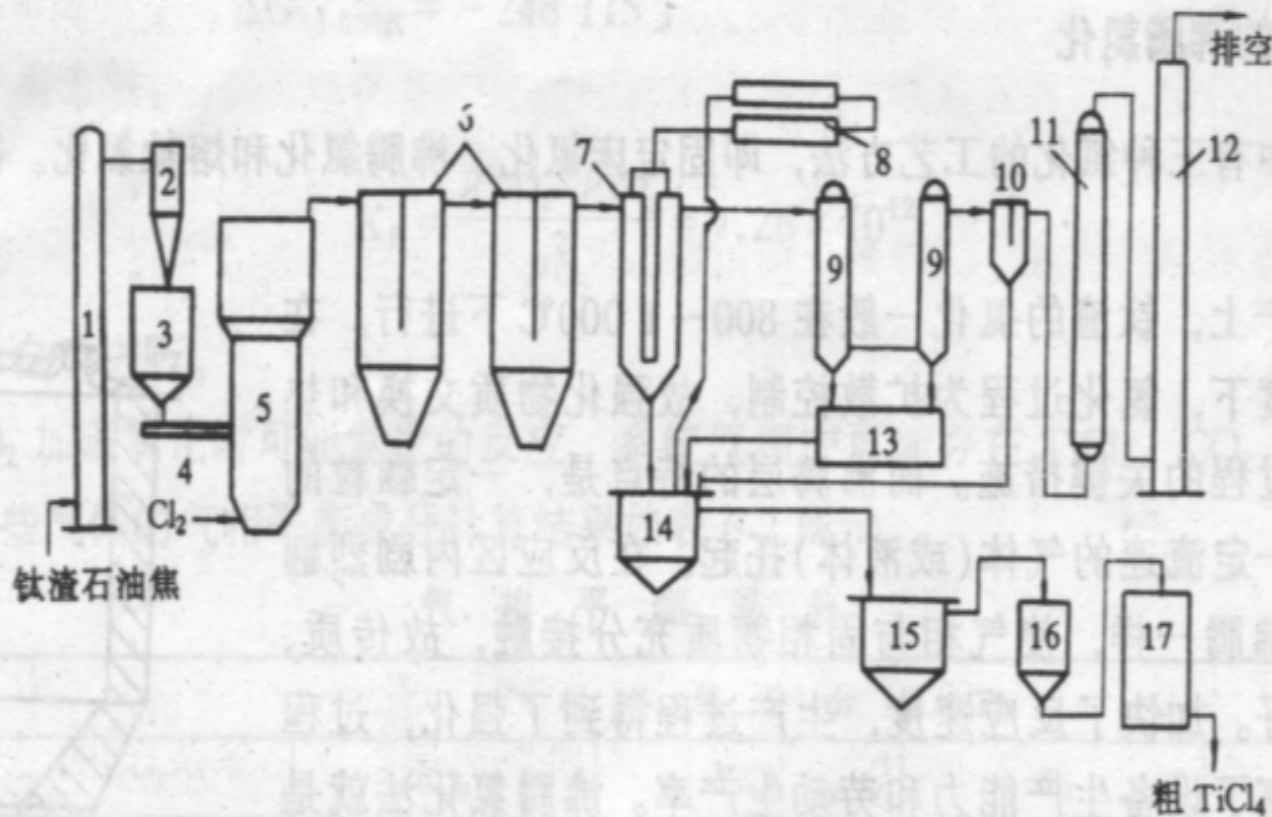


图 6-4 沸腾氯化设备流程示意图

1—竖井粉碎机；2—旋风收尘器；3—混合料仓；4—螺旋加料机；5—沸腾氯化炉；6—收尘器；7—淋洗塔；8— $\text{TiCl}_4$  冷却器；9—冷凝器；10—折流板槽；11—尾气吸收塔；12—烟囱；13— $\text{TiCl}_4$  中间贮槽；14—循环泵槽；15—沉降槽；16—过滤器；17—粗  $\text{TiCl}_4$  贮槽

# 收尘冷凝工艺

工业上通常采用如下的收尘冷凝工艺：炉气从氯化炉顶部逸出后，首先进入隔板收尘器，尽可能分离除去其中夹带的固态颗粒。并控制各收尘器，温度分别为 $400\sim 300^{\circ}\text{C}$ ， $200\sim 150^{\circ}\text{C}$ ， $150\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。这样高沸点的氯化物 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 以及 $\text{FeCl}_3$ 和部分的 $\text{AlCl}_3$ 等都凝结成固体收集在收尘器内。 $\text{TiCl}_4$ 和 $\text{SiCl}_4$ ， $\text{VoCl}_3$ 等低沸点气体进入淋洗塔，淋洗塔内采用室温或经冷冻盐水处理的液态 $\text{TiCl}_4$ 喷淋，使气相中的 $\text{TiCl}_4$ 尽可能成为液态，由于 $\text{TiCl}_4$ 在室温下蒸气压较大，为了尽可能提高 $\text{TiCl}_4$ 的收集，通常还要设置蛇管冷凝器或冷陷，冷却介质一般为冷冻盐水，经这样处理后 $\text{TiCl}_4$ 和少量的 $\text{SiCl}_4$ ， $\text{VoCl}_3$ ， $\text{CCl}_4$ 等低沸点气体就冷凝为液体留在淋洗塔和冷凝器中。其它一些气体物质如 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{HCl}$ 等则进入尾气处理系统。

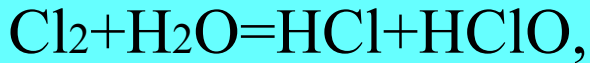
经淋洗冷凝得到的液态粗 $\text{TiCl}_4$ 进入多尔浓度机，使其中机械夹杂的固体悬浮物沉降分离，沉降后的泥浆再经蒸发器使其中的 $\text{TiCl}_4$ 蒸发并回收，残渣返回氯化炉再次氯化。

# 尾气的处理方法

尾气的处理有三种方法，主要是处理尾气中所含有的 $\text{Cl}_2$ ，

1. 水吸法
2.  $\text{FeCl}_2$ 水溶液吸收法
3. 碱中和法

1.水吸法是最经济的办法，发生的反应为：



多级淋洗后，尾气中的HCl也可溶于洗涤水中。

2. FeCl<sub>2</sub>水溶液吹收法，发生反应为：



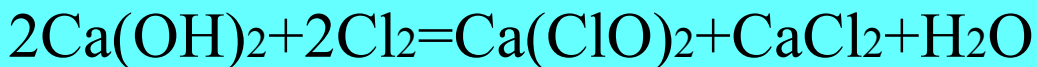
尾气中的Cl<sub>2</sub>可按上式与FeCl<sub>2</sub>作用，生成的FeCl<sub>3</sub>再与浸于溶液中的废铁屑反应，重新生成FeCl<sub>2</sub>进行循环应用。

反应为



3. 碱中和法

采用石灰乳碱液淋洗氯化炉尾气，发生如下反应



通过这套工艺，我们就可获得粗TiCl<sub>4</sub>，其纯度可达到97.8%，杂质成分主要有FeCl<sub>3</sub>、MnCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、SiCl<sub>2</sub>等。

## 7.1.2.3 熔盐氯化

熔盐氯化是指将一定组成和性质的混合盐放入熔盐氯化炉中熔化，加入富钛渣和碳质还原剂，并通以氯气进行氯化的方法。

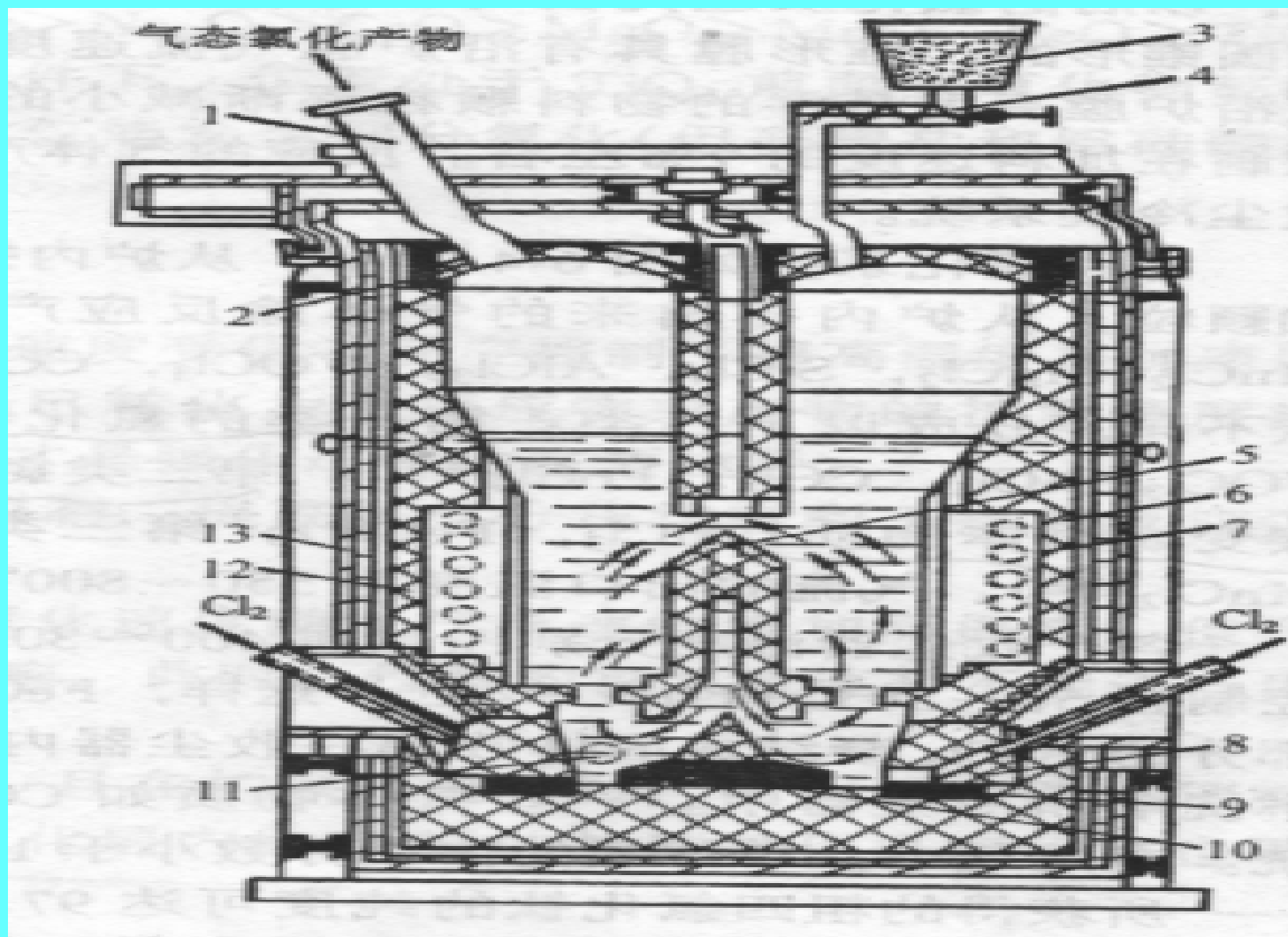


图 6-5 熔盐氯化炉

1—烟道；2—炉顶；3—贮料槽；4—螺旋送料器；  
 5—使熔体循环的挡板；6—石墨电极；7—导热钢管；  
 8—风口；9、10—底部石墨电极；11—熔体  
 排出口；12—耐火黏土砖炉衬；13—氯化器壳体

# 熔盐氯化工艺

用螺旋加料器将富钛渣和石油焦的混合料送入熔体表面，氯气从底部通入，强力搅拌熔体，使之与物料接触，造成良好的传热，传质条件。富钛料中的钛和一些低沸点物质的氯化产物从炉体出口排出。高沸点的氯化物如 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 等留在熔体中。具体过程就是悬浮在熔盐中的富钛渣和碳的固体颗粒，同鼓入的氯气泡相作用，生成的 $\text{TiCl}_4$ 和其它低沸点气体物质进入气泡内，被气泡带出熔体，进入收尘、淋洗、冷凝系统，得到粗 $\text{TiCl}_4$ ，难挥发的物质如 $\text{MgCl}_2$ ， $\text{CaCl}_2$ 等溶入熔盐中。

合适的熔盐介质是保证熔盐物理化学性质的关键，通常采用电解光卤石制取金属镁的废电解液。

# 熔盐氯化的特点

与沸腾氯化相比，熔盐氯化有如下特点：

其一，原料适应性强。适合于含钙、镁高的高钛渣和金红石等高钛物料的氯化。

其二，气相产物中 $\text{TiCl}_4$ 分压高。尾气中 $\text{CO}_2$ 体积分数远远高于 $\text{CO}$ ，节省还原剂的同时，有利于 $\text{TiCl}_4$ 的冷凝。

其三，粗 $\text{TiCl}_4$ 中杂质含量较少。熔盐中的 $\text{NaCl}$ ， $\text{KCl}$ 能与 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 等氯化物形成氯铬盐（如 $\text{K}_3\text{AlCl}_6$ 、 $\text{Na}_3\text{AlCl}_6$ 、 $\text{KFeCl}_6$ 等），因而熔盐本身具有除杂作用，所得的粗 $\text{TiCl}_4$ 中杂质含量少。

其四，但是熔盐氯化需消耗熔盐，产生废盐，增加了“三废”处理负担。



# 8 粗TiCl<sub>4</sub>的精制

## 8.1 必要性

采用Mg热法还原法，每生产1吨海绵钛，大约需4吨TiCl<sub>4</sub>，而且带人还原体系的杂质几乎全部被富集在产品海绵钛中。因此，海绵钛中的杂质含量将比原料TiCl<sub>4</sub>中的杂质含量高4倍，所以，为了制得丰富的海绵钛，必须首先制备纯度较高的精制TiCl<sub>4</sub>。

## 8.2 粗TiCl<sub>4</sub>中杂质的分类

### 8.2.1 杂质组成:

(1) 气体杂质:

O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub>, COS, HCl等;

(2) 液态杂质: SiCl<sub>4</sub>, VOCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>,.....;

(3) 固体杂质: 常温、常压下为固态的一些物质。如FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>.....。

## 8.2.2 杂质：

按沸点与TiCl<sub>4</sub>的差异，可将杂质分为高沸点杂质，低沸点杂质和沸点相近的杂质。

高沸点杂质：FeCl<sub>3</sub>,AlCl<sub>3</sub>,TiOCl<sub>2</sub>；

低沸点杂质：SiCl<sub>4</sub>,CCl<sub>4</sub>等；

沸点相近杂质：VOCl<sub>3</sub>。

## 8.3 分离方法

- (1) 气体杂质：可以采取加热的方式使之从 $\text{TiCl}_4$ 中挥发除去；
- (2) 固体悬浮物：在蒸馏过程中，残留在蒸发釜内；
- (3) 高沸点杂质：通过控制蒸发釜出口温度低于高沸点杂质的沸点或升华点使之残留在釜内；
- (4) 低沸点杂质：采用精馏法从精馏塔顶部挥发出去；
- (5) 沸点相近的杂质：  
 $\text{VOCl}_3$  ( $126.8^\circ\text{C}$ )， $\text{TiCl}_4$  ( $136^\circ\text{C}$ )  
采用化学或者有机物处理法除去。

## 8.4 粗TiCl<sub>4</sub>的精制原理

1. 蒸馏法除高沸点杂质
2. 精馏法除低沸点杂质
3. 采用化学或者用有机物法除去沸点相近的杂质VOCl<sub>3</sub>

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/428046000040007001>