

## 加压浸出生产金红石及熔盐电解 制备海绵钛新工艺探索

王海北<sup>1</sup>, 蒋开喜<sup>2</sup>, 施友富<sup>2</sup>, 张磊<sup>2</sup>, 王玉芳<sup>2</sup>, 张邦胜<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学, 北京 100083; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

**[摘要]** 总结了人造金红石和海绵钛生产现状及存在的主要问题, 讨论了制约钛生产的关键, 对加压浸出制备人造金红石进行了试验研究, 得到了纯度大于96%的人造金红石, 并开展了熔盐电解制备海绵钛的试验研究。

**[关键词]** 加压浸出; 人造金红石; 熔盐电解; 海绵钛

**[中图分类号]** N94 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2004)12-0091-03

钛在地壳中的质量分数为0.64%, 在金属元素中仅次于铝、铁和镁, 居第4位。钛及钛合金既是重要的结构材料, 又是新兴的功能材料。在航空、航天及国防建设领域发挥着其他金属无法替代的作用, 是一种可在太空、陆地、海洋及人体中广泛应用的“全能金属”。可以说, 钛及钛合金是当代最具技术魅力的金属材料<sup>[1]</sup>。

目前全球的金属产量, 铁达到 $8 \times 10^8$  t, 铝约 $1.6 \times 10^7$  t, 铜 $1.7 \times 10^7$  t, 不锈钢 $1.5 \times 10^7$  t, 而钛的产量却只有 $(5 \sim 6) \times 10^4$  t。所以钛是一种尚未成熟的年轻金属, 有希望成为继铁、铝之后的第三种实用金属, 开发利用前景十分广阔<sup>[6]</sup>。

世界探明钛资源(以二氧化钛计)约 $2.48 \times 10^9$  t, 我国已探明的钛储量 $9.65 \times 10^8$  t, 占世界总储量的38.85%, 居世界首位<sup>[1]</sup>。我国钛资源主要以钒钛磁铁矿为主, 天然金红石储量很小。主要分布在广东、广西、海南和四川攀枝花地区, 其中, 攀枝花地区储量占全国的90.50%。但钛铁矿中铁、钙、镁含量比其它地区明显偏高<sup>[4]</sup>。

我国的海绵钛产量却只占世界的3%~5%。而钛的消费量也远低于西方国家, 我国人均钛消费量只有0.1 kg, 美国为4 kg, 西欧为2.5 kg<sup>[3]</sup>。

### 1 加压浸出生产人造金红石及熔盐电解制备海绵钛研究现状

#### 1.1 加压浸出生产人造金红石

对加压酸浸钛铁矿制取人造金红石, 国内外均做了大量研究工作, 取得了一定进展, 也存在一定问题<sup>[5]</sup>: 巴西 Tsuneharu Ogasawara 和 Ramon Veras Veloso de Araujo 的研究, 获得了在100℃下, 采用4 mol/L 盐酸浸出经预还原处理的钛铁矿, 铁的浸出率为97.5%, 人造金红石的品位 $w(\text{Ti}) = 47.5\%$ 的结果; 埃及 M.H.H. Mahmoud 和 A. A. I. Afifi 等在110℃条件下, 以20%的稀盐酸加压浸出制备人造金红石, 用铁粉作为还原剂, 产品人造金红石中的 $w(\text{TiO}_2) = 90\%$ ,  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.8\%$ , 但 $\text{SiO}_2$ 高达5.8%; 1984年成都科技大学与自贡东升钛黄厂等单位以直径3 m 浸出罐为主体试验设备, 进行稀盐酸加压浸出生产人造金红石工艺研究, 该工艺先将钛铁矿用20%的稀盐酸加压浸取, 钛铁矿中的铁、钙、镁等杂质溶解后,  $\text{TiO}_2$ 与杂质分离, 再经过过滤和煅烧, 最后得到人造金红石, 其品位 $w(\text{TiO}_2) \geq 94\%$ ,  $w(\text{CaO} + \text{MgO}) \leq 0.5\%$ , 该工艺已实现了工业化生产, 浸取罐的耐酸效果较好, 但未实现盐酸的再生和循

环使用, 从而造成生产成本较高及环保问题严重等缺点; 2000年, 北京有色金属研究总院开展了用钛白废酸处理攀枝花钛铁矿制取人造金红石的扩大试验, 其工艺流程是钛铁矿经预处理、磁选、加压浸出, 过滤后再经磁选、煅烧制得人造金红石, 其品位为  $\text{TiO}_2 > 88\%$ , 该工艺最大的优点是能利用钛白废酸, 但由于硫酸本身的浸出效果比盐酸差, 过滤后的一部分反应不完全的产品需返回浸出, 反应的时间较长(浸取时间 12 h), 该工艺  $\text{TiO}_2$  品位越低工艺越复杂。

## 1.2 熔盐电解制备海绵钛

目前海绵钛的生产工艺主要有克劳尔法和电解法<sup>[2]</sup>。克劳尔法是将  $\text{TiCl}_4$  和过量的镁在  $800 \sim 900^\circ\text{C}$  下还原, 然后采用真空蒸馏的方法将未反应的镁和  $\text{MgCl}_2$  挥发出来, 剩下的海绵钛从蒸馏罐中取出熔铸成锭。为了保证锭的均匀性和去除杂质, 需要多次重熔, 每重熔一次将增加成本 1.1 美元/kg, 致使成本昂贵, 而且每道工序都是间歇性的, 大大限制了其生产能力, 但至今尚未研究成功一种新的方法可以取代它。

电解法同克劳尔法是同时开发, 但至今尚未工业化应用。原因是人们期望电解法能够大幅度降低钛的生产成本, 就像 Hall-Heroult 电解法对铝价的影响一样。在 Hall-Heroult 电解法之前, 铝是采用钠还原生产的, 比黄金还贵, 而现在铝的价格在 2.2 美元/kg 以下。但钛的电解法与克劳尔法相比并未降低生产成本。因为两种方法均是从  $\text{TiCl}_4$  开始, 后续工艺的成本相差较小。

限制海绵钛生产和应用的最主要问题是生产成本高, 英国剑桥大学的 Derek Fray 提出了 EDO (Electro-deoxidation) 法生产海绵钛<sup>[7]</sup>。目前剑桥大学与 Qinetiq 公司在继续研究。2003年, 美国 DARPA 提供资金, 在美国进行工业扩大试验, 未来 4 年内美国 Timet 将投资 1 230 万美元用于该项目的开发和工业化。其他国家如印度、澳大利亚、日本、意大利、中国都在研究该方法。

EDO 法是以  $\text{TiO}_2$  或金红石(含  $\text{TiO}_2 95\%$ ) 为原料, 将  $\text{TiO}_2$  压制成阴极, 石墨做阳极在  $950^\circ\text{C}$  的氯化钙 ( $\text{CaCl}_2$ ) 电解槽内电解。通电后氧被电离并溶解在氯化钙电解槽里。由于电解质中有一价氧的存在, 所以就消除了有二价钛离子的问题。采用该方法生产的海绵钛含  $\text{O}_2$  可降低到 0.006%。

该方法以金红石为原料, 原料成本只相当于  $\text{TiCl}_4$  的 32%, 大大降低了原料制备的成本, 而且一步电解得到含氧很低的海绵钛。据估算, 该方法的生产成本只相当于克劳尔法的 40%, 如果就此计算, 钛的价格与不锈钢价格差距将大大缩小, 但钛的相对密度、抗腐蚀等性能却比不锈钢要优越的多。因此, 该方法的基础研究和工业化, 将彻底改变钛冶金的生产工艺, 扩大钛的应用领域, 使钛从原来的“航空国防材料”转变成“通用材料”。不锈钢应用领域的 30% 将被钛及钛合金所取代。

我国天然金红石储量很小, 而且分布较为分散。因此, 不管是生产钛白粉, 还是生产海绵钛, 未来钛的生产原料都将以人造金红石为主, 对于 EDO 法生产海绵钛来说, 首先是制备成分稳定的人造金红石, 铁和镁在 EDO 法电解生产海绵钛过程中影响较大, 须从选矿和冶炼着手制备高纯的二氧化钛, 使人造金红石铁、镁含量降低到 0.1% 以下,  $\text{TiO}_2$  含量提高到 95% 以上。

## 2 加压浸出生产金红石及 $\text{TiO}_2$ 熔盐电解试验研究

### 2.1 加压浸出生产人造金红石

试验所用原料主要成分为: Ti 46%, Fe 40%,  $\text{SiO}_2$  2.7%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.28%,  $\text{MgO}$  6.35%,  $\text{CaO}$  0.83%; 浸出方法为盐酸加压浸出。

#### 2.1.1 温度的影响 试验结果见图 1。

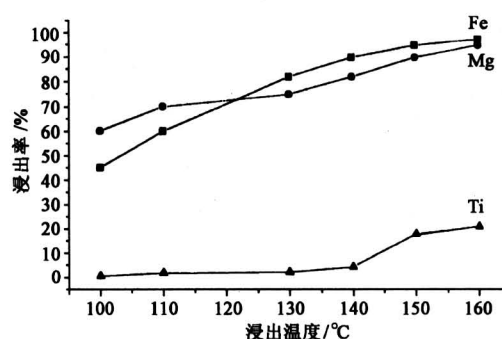


图 1 温度的影响

Fig.1 The effect of temperature

浸出条件: 6.0 h, 20% 盐酸

结果表明, 温度升高, 铁、镁溶解率增加, 当温度达到  $150^\circ\text{C}$  时, 铁、镁溶解率分别可达到 95% 以上, 但  $\text{TiO}_2$  的溶解率明显升高, 因此温度应控制在  $150^\circ\text{C}$  以下为宜。

#### 2.1.2 时间及酸度的影响 结果见图 2 和图 3。

结果表明, 浸出时间延长, 铁、镁浸出率增

加。钛的浸出率先是升高，然后下降。主要原因是开始时酸度高，部分  $\text{TiO}_2$  发生了溶解，随着铁、镁溶解，酸度降低，溶解的钛又开始水解沉淀。

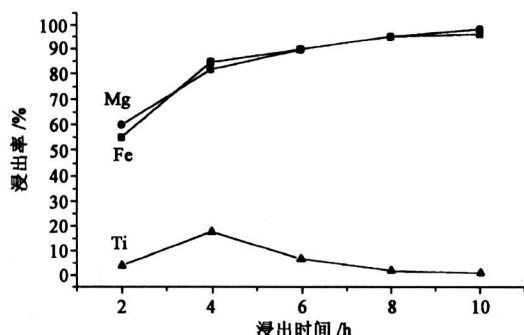


图 2 时间的影响

Fig.2 The effect of leaching time  
浸出条件: 110℃, 20% 盐酸

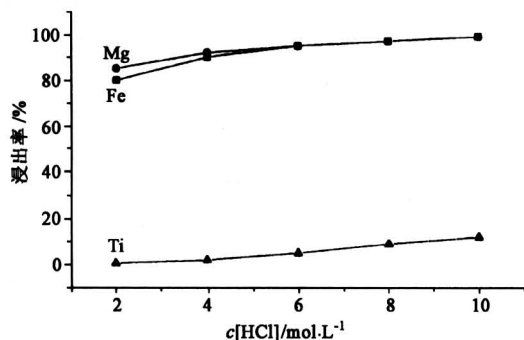


图 3 酸度的影响

Fig.3 The effect of acid concentrate  
浸出条件: 110℃, 6.0 h

试验结果表明，随酸度增加，铁、镁溶解率增加，当盐酸浓度达到 6 mol/L 时，铁、镁溶解率可达到 95% 以上。但钛的溶解率也随着酸度增加有所升高。加压浸出制备的金红石成分见表 1。

表 1 金红石成分

Table 1 The composition of rutile

成分	TiO <sub>2</sub>	Fe	Ca	Mg	Si	Al	V	Mn
%	96.20	0.95	0.19	0.10	2.72	0.08	<0.01	<0.01

## 2.2 熔盐电解制备海绵钛

熔盐电解试验是在特制的熔盐电解槽中进行，以加压浸出制备的人造金红石为原料，加入适量粘结剂将金红石压制成薄片状作为阴极，选择石墨做阳极，在一定温度下通入直流电电解过程中  $\text{TiO}_2$  中的氧从阴极脱离，并溶解在氯化钙电解质中。试验成功地得到了实验海绵钛的样品。

存在的主要问题有：海绵钛含氧量比预期的高；其他杂质偏高；电解温度高，电流效率低。

围绕以上几个问题，目前正在开展进一步的试验研究工作，以期取得突破性进展。

### 参考文献

- [1] 隋建新. 稀盐酸加压浸出攀枝花钛精矿生产人造金红石的探讨 [J]. 轻金属, 1997, (9): 43~45
- [2] [anon]. 钛的生产技术 [J]. 稀有金属快报, 2002, (5): 1~4
- [3] [anon]. 世界钛应用开发现状 [J]. 钛工业进展, 2000, (6): 35~36
- [4] 王晖. 世界钛市场新变化与我国钛生产现状 [J]. 轻金属, 1999, (4): 18~20
- [5] 从第 10 届世界钛会议看当前世界钛工业的主要趋势 [J]. 钛工业进展, 2003, (6): 6~8
- [6] 文华里. 世界钛生产技术与钛用途开发新动向 [J]. 轻金属, 1997, (8): 4~7
- [7] [anon]. 钛冶炼新工艺开发 [J]. 稀有金属快报, 2002, (9): 9

## New Technology for Production of Synthetic Rutile by Pressure Leaching and Preparation of Sponge Titanium by Molten-salt electrolysis

Wang Haibei<sup>1</sup>, Jiang Kaixi<sup>2</sup>, Shi Youfu<sup>2</sup>, Zhang Lei<sup>2</sup>, Wang Yufang<sup>2</sup>, Zhang Bangsheng<sup>2</sup>

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

[Abstract] This paper summarizes the status and problems of production of synthetic rutile and sponge titanium and discusses the restricting factors of titanium production. Experiments have been conducted on preparation of synthetic rutile by pressure leaching and the content of  $\text{TiO}_2$  of the rutile is more than 96%. The production of sponge titanium by molten-salt electrolysis is under research.

[Key words] pressure leaching; synthetic rutile; molten-salt electrolysis; sponge titanium