

· 矿物学发展与新技术应用 ·

## 富钛料氯化渣的物质组成研究

刘邦煜<sup>1,2</sup>, 王 宁<sup>1</sup>, 黄迎超<sup>1,2</sup>, 石 莉<sup>1,2</sup>, 田元江<sup>1</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所 地球深部物质与流体作用实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

海绵钛是钛金属生产中的一个初级产品, 是生产各种钛金属及钛合金的原料。目前, 海绵钛的工业生产方法主要是镁还原法, 它是以高钛渣或金红石等富钛料为原料, 通过氯气氯化制成粗四氯化钛, 再经四氯化钛精制、以及精四氯化钛镁还原等工艺过程完成。

我国用来制取四氯化钛的富钛料主要是高钛渣, 其中  $\text{TiO}_2$  含量多在 89%~91%, 还含有 Fe、Ca、Mn、Al、Si 等杂质。在高温(熔盐氯化 700℃, 沸腾氯化 900℃)加碳氯化过程中, 除  $\text{TiO}_2$  被氯化外, 所含杂质元素随着被氯化, 生成相应的氯化物。生成的物质中, 低沸点和沸点与  $\text{TiCl}_4$  相近的氯化物随混合气体进入氯化系统后部; 而  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$  等高沸点杂质大部分在收尘器内冷凝为固体形成氯化渣排出。据统计, 每生产 1 吨  $\text{TiCl}_4$  料液需排出氯化渣 68.7 kg。对于这种工业废渣的成分及回收利用方案尚未进行过研究, 均以石灰水冲洗再填埋的方式处理。由于其主要成分为氯化物, 因此如处理不当, 产生氯化物挥发、水解, 将引起周围水域、土壤环境的恶化, 同时造成其中大量有用资源的流失浪费。本文对氯化渣的物质组成进行了分析, 这对于探索氯化渣的处置与资源化利用技术, 实现对其中有用资源的回收, 促进海绵钛的清洁生产具有积极意义。

实验所用样品分别采自某钛厂氯化工艺系统中的 1# 收尘器和 2# 收尘器, 其中 1# 收尘器处于工艺流程前端, 工作温度高于 2# 收尘器, 分别是 1# 和 2# 氯化渣。由于这种氯化渣粒度极细, 且含大量刺激性物质, 为方便研究, 在样品处理时, 首先采用去离子水对样品进行浸出, 再离心过滤分离, 得到浸出液和浸出渣。化学分析结果表明, 1# 氯化渣浸出渣化学成分主要是  $\text{TiO}_2$  16.28%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  9.54%,

Mn 3.84%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8.93%,  $\text{SiO}_2$  28.51%, C 10.90%; 2# 氯化渣浸出渣化学成分主要是  $\text{TiO}_2$  56.71%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3.16%, Mn 0.40%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.69%,  $\text{SiO}_2$  14.61%, C 3.35%。浸出液中都含有一定量的 Fe、Mn、Al、Ti、Si 离子, 但 Fe、Mn、Al 含量要远高于 Ti、Si。这是由于铁、锰、铝的氯化物具有很好的溶解性, 而钛、硅的氯化物在水中则基本转化为相应的水合物形式进入渣中。根据氯化渣样品总量、浸出渣量及浸出液体积, 计算出氯化渣中的各化学成分含量(表 1)。从表 1 可见, 1# 氯化渣中铁、锰、铝、硅含量要高于 2# 氯化渣, 钛含量则低得多。这主要是由于 1# 收尘器的温度高于 2# 收尘器的温度, 较四氯化钛沸点高的铁、锰、铝的氯化物就首先冷凝沉积下来; 硅含量 1# 氯化渣大于 2# 氯化渣的原因, 推测可能是吸附作用的影响。X 射线衍射分析表明, 1# 氯化渣浸出渣中的晶相有金红石( $\text{TiO}_2$ )、石英( $\text{SiO}_2$ )、赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、金属锰(Mn)、刚玉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 2# 氯化渣浸出渣中的晶相主要是金红石( $\text{TiO}_2$ )和石英( $\text{SiO}_2$ )。

表 1 氯化渣主要物质成分含量 %

项目	$\text{TiCl}_4$	$\text{SiCl}_4$	$\text{FeCl}_3$	$\text{MnCl}_2$	$\text{AlCl}_3$	C
1# 氯化渣	14.9	30.8	24.8	9.8	12.8	4.2
2# 氯化渣	39.5	8.5	10.4	5.9	12.5	0.7

对海绵钛生产中所产生氯化渣的化学成分与物相成分的研究结果表明, 该渣主要含钛、硅、铁、锰、铝的氯化物。在水的浸出作用下, 氯化渣中的铁、锰、铝元素大部分进入了溶液中, 而钛和硅则是以其水合物的形式存在与浸出渣中。本项研究查明了氯化渣中的化学成分及物相, 为下一步制订综合回收利用方案提供了基础。

基金项目: 固体废物处理与资源化省部共建教育部重点实验室(西南科技大学)开放基金资助项目