

文章编号:1003-7837(2000)01-0030-11

# 选择氯化钛铁矿制取人造金红石<sup>\*</sup>

温 旺 光

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

**摘 要:** 研究了选择氯化钛铁矿制取人造金红石反应的 Fe-Ti-C-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> 系平衡图, 计算了氧与某些氯化物相互作用的自由能变化, 采用“通氧一步选择氯化法”, 在钛铁矿原料中配加适量的碳, 并往炉内通入相应量的氧气或空气, 可以解决选择氯化“自热”反应持续进行的技术关键。对反应参数, 如温度、配碳量、物料粒度、氯化时间和通氧量等均进行了实验室、半工业和工业化生产试验研究。研究证明, 选择氯化过程的动力学模型是“固体颗粒粒度保持不变的缩核反应模型”, 动力学区的活化能为 34.33kJ/mol; 扩散区的活化能为 0.80kJ/mol。试验结果表明, 这种选择氯化新工艺具有流程短、产能大、产品质量好、成本低、操作简单等优点。研究开发的无筛板沸腾氯化炉可以长期稳定地连续运转, 生产出的人造金红石品位为 92.10%。经摇床和磁选, 品位达到 95%, 钛的回收率和氯的利用率都大于 95%, 床层单位炉产能达 12.4t/m<sup>2</sup>d。该工艺和设备已成功地应用于工业生产。

**关键词:** 钛铁矿; 选择氯化; 人造金红石; 沸腾氯化。

中图分类号: TF01, TF111.19 文献标识码: A

氯化冶金广泛应用于许多工业部门, 在冶金工业中占有相当重要的地位, 已成为有色和稀有金属工业中不可缺少的生产方法。用氯化法可以从低品位共生矿和废矿废渣中提取有价值金属, 综合利用资源。氯与不同金属的亲合力有所不同, 利用这种热力学性质上的差异, 金属与氯循序化合而成为可挥发的氯化物, 互相分离。

天然金红石(TiO<sub>2</sub>)是海绵钛和氯化法钛白工业的重要原料, 但是, 其储藏量和开采量有限, 需求量却不断增长, 探索用钛铁矿制取人造金红石的方法已成为钛工业研究中的一个课题。生产人造金红石的主要方法之一是钛铁矿选择氯化法。该法有多种工艺流程, 如日本三菱金属公司的“氧化焙烧-预热物料-选择氯化”, 美国、印度等国的“氧化焙烧-还原焙烧-选择氯化”等, 均需要三个工序, 又称三步法流程<sup>[1,2]</sup>。我们通过热力学计算和分析, 研究了“通氧一步选择氯化法”, 即物料不需经过预处理或预热, 仅用选择氯化一个工序便可制得人造金红石。这一新工艺大大简化了工艺流程, 成功地应用于工业生产, 它比国外的三步法流程更加先进。

收稿日期: 1999-12-22

<sup>\*</sup> 本文所涉及的“选择氯化法制取人造金红石”为国家重点科技项目, 1977年12月获冶金工业部科技成果奖, 1978年获全国科学大会奖; “无筛板沸腾氯化制取人造金红石技术研究”为广东省重点科技项目, 1981年7月获广东省科技成果一等奖。

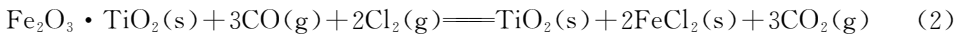
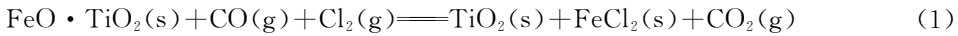
作者简介: 温旺光 (1940—), 男, 广东梅县人, 教授级高级工程师, 广州有色金属研究院副总工程师。

# 1 选择氯化热力学研究

## 1.1 Fe-Ti-C-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> 系平衡图

选择氯化是利用钛铁矿加碳氯化时钛和铁热力学性质上的差异,即在中性或弱还原性气氛中铁优先被氯化,以三氯化铁的形式挥发出来,而钛不被氯化或很少被氯化,但在高温下却发生晶型转变,并生成人造金红石.

在高温下,选择氯化按下列反应式进行:



生成的 FeCl<sub>2</sub> 再进一步氯化生成 FeCl<sub>3</sub>, 然后挥发分离. 从反应式看出, 反应过程受炉内 CO<sub>2</sub> 和 CO 的分压比所制约. 本研究以不同温度下反应平衡时的绝对温度的倒数与  $\log \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$  作图, 可

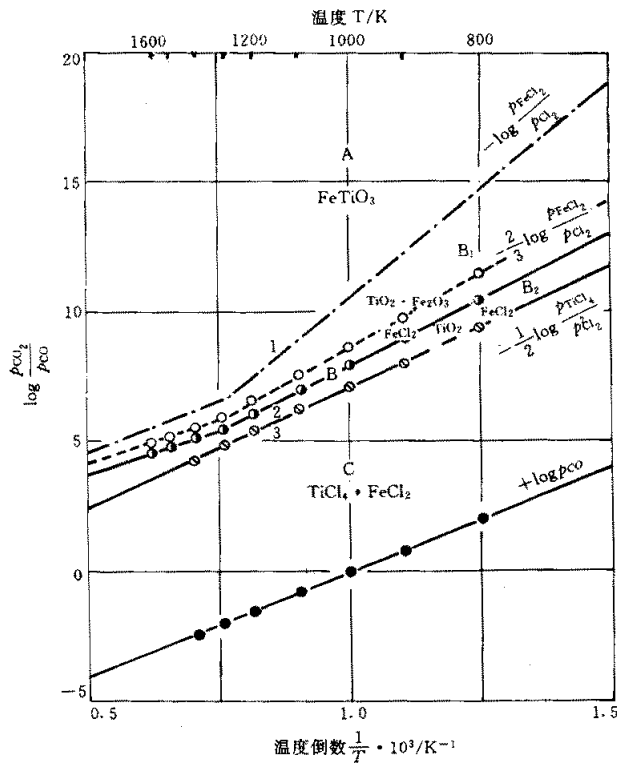


图 1 Fe-Ti-C-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> 系平衡图

Fig. 1 Equilibrium diagram of Fe-Ti-C-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> system

得出 Fe-Ti-C-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> 系的平衡图(图 1). 图 1 中的曲线 1 和曲线 3 将平衡图分成 A,B,C 三个相区. 上部 A 为钛铁矿的稳定相区, 中部 B 为 TiO<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>2</sub> 的稳定相区, 下部 C 为 TiCl<sub>4</sub> 的稳定相区. B 区又分为 B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub> 两相区. 虚线是引用纯 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热化学数据通过计算绘出. 从图 1 可

可以看出,如  $\log \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$  增大,即  $\text{CO}_2$  分压增大,则反应(1)和(2)的平衡向左移动;只有在  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  比值减小到 B 相区内,反应(1)和(2)的平衡右移,才有利于金红石的生成. 在  $B_1$  相区,  $\text{FeO}$  被还原并氯化,而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  不被还原和氯化,铁板钛矿  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  和赤铁矿  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  共存,经 X 射线衍射仪和电子探针分析也证实了这点. 显然,该相区得到的金红石纯度是不会高的. 在  $B_2$  相区中,  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  均被还原和氯化,能够获得优质金红石. 但是,由于  $B_2$  相区比较狭窄,要获得优质金红石,就必须对反应条件加以控制. 然而,在温度 1285K 时,曲线有转折,造成了  $\text{TiO}_2$  稳定区扩张,这就有利于优先还原并氯化钛铁矿中的氧化铁. 这是因为温度高于 1285K 时,  $\text{FeCl}_2$  也气化挥发的缘故. 温度高,有利于优质金红石的生成. 然而,计算自由能的结果表明,过高的温度,又将使  $\text{TiO}_2$  氯化为  $\text{TiCl}_4$ ,造成钛的损失<sup>[3]</sup>.

## 1.2 氯化过程通氧的热力学原理

为实现氯化过程,首先需在给定条件下作氯化炉的热平衡计算. 若发现热量不足,则应采取补充热量,以实现过程的“自热”反应. 选择氯化要在 1173K 时,反应才比较完全. 虽然反应是放热的,但不能维持正常反应所需的温度. 经对反应过程热平衡的计算,得出反应过程所放热量仅能满足所需热量的 50% 左右. 因此这一方法能否在工业上付诸实施,其关键在于解决氯化过程的自热问题. 因此,便形成了各种技术路线.

根据我们所作的热力学计算和分析,研究了一条与国外不同的路线,即通氧一步选择氯化法流程. 设想在氯气中加入适量的氧气或空气,并在物料中配加相应量的碳,使碳在炉内燃

烧放热,补充维持正常反应所需热量,解决自热这个难题. 当然,其前提应当是不会干扰选择氯化过程. 为此作了热力学研究. 研究了某些氯化物和氧气相互作用的自由能变化  $\Delta G^\circ$  与温度的关系,以及 C 和 CO 分别与  $\text{O}_2$  作用的  $\Delta G^\circ$ . 其结果绘于图 2. 由图 2 得知, C 和 CO 分别与  $\text{O}_2$  反应的  $\Delta G^\circ$  值(在 1300K 时,分别为  $-396.42$  和  $-339.43$   $\text{kJ/mol O}_2$ )比  $\text{FeCl}_3$  等氯化物的  $\Delta G^\circ$  值( $\text{FeCl}_3$  在 1300 K 时为  $-24.02$   $\text{kJ/mol O}_2$ )更负,因而碳有“优先氧化”的可能性. 其关键在于通入适量的氧气或空气,并加相应量的碳与之反应,既可维持足够高的温度使氯化反应正常,又不致于干扰氯化过程的选择性. 此为“通氧一步氯化法”流程,其原理已为多年来实验室试验及工业生产所证实.

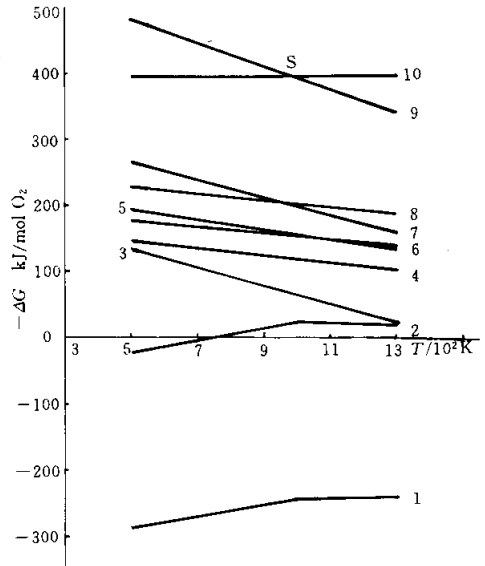
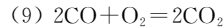
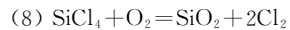
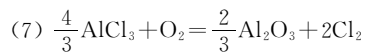
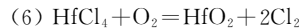
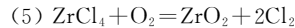
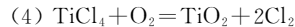
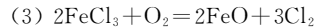
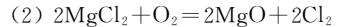
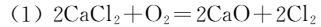


图 2 氯化物与氧气相互作用的自由能变化与温度的关系

Fig. 2 Relations between the change of free energy in the chloride-oxygen interactions and temperature



## 2 钛铁矿选择氯化反应的动力学模型和反应机理

本文研究的选择氯化法,是采用氧气(或空气)和氯气一起从氯化炉底通入炉内,与物料(钛铁矿和还原剂石油焦)反应,这是新的工艺,对研究其动力学问题具有指导意义。

选择氯化过程除了发生上述反应(1)和(2)外,由于通入氧气,还存在下列反应:



由此可见,选择氯化的反应是在一个气相(CO与Cl<sub>2</sub>气体在流化床内强烈搅动下,变成均匀的气相)和一个固相之间发生的气-固反应.选择氯化过程是钛铁矿固体颗粒转化成人造金红石的过程.根据本文的研究,其动力学模型是“固体颗粒粒度保持不变的缩核反应模型”.这个模型可用图 3 表示:氯化反应的前沿由矿粒表面扩展进入固体内部,留下一层完全转化了的情性固体,即人造金红石产物层,与此同时,未反应固体的核缩小,最后消失.进行反应的颗粒在转化的某个中间阶段,依次发生如下五个步骤:(1)Cl<sub>2</sub>和CO扩散到钛铁矿颗粒表面;(2)Cl<sub>2</sub>和CO通过金红石覆盖层穿入和扩散到反应前沿;(3)Cl<sub>2</sub>和CO在狭窄的反应区与钛铁矿反应;(4)气体反应产物FeCl<sub>3</sub>和CO<sub>2</sub>等穿过金红石层,由反应区反扩散到表面;(5)FeCl<sub>3</sub>和CO<sub>2</sub>等气体反应产物进入流化床主气流.图 4a 和图 4b 是在

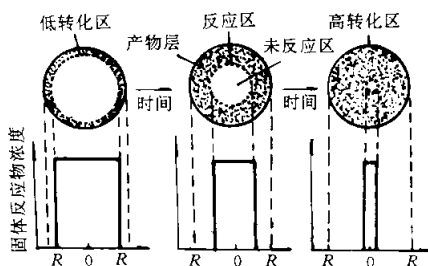


图 3 钛铁矿选择氯化“固体颗粒粒度保持不变的缩核反应模型”(R 为颗粒半径)

Fig. 3 "Shrinking core reaction model in which the solids' particle size is kept unchanged" for selective chlorination of ilmenite (R is the radius of particle)

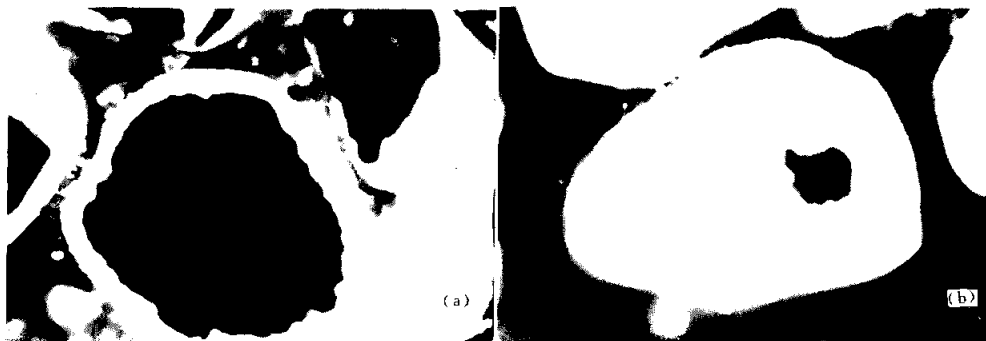


图 4 反应颗粒的显微照相(0.150~0.125 mm,1000℃),250×  
(a) 反应 5min; (b) 反应 20min

Fig. 4 Micrographs of reactant particle(0.150~0.125 mm,1000℃),250×

1000℃下分别反应 5min, 20min 的试样照片.图 4 中外层白环为人造金红石产物层(又称壳

层),中心黑色为未反应的钛铁矿核.

根据氯化试验的数据,作出氯化速度的对数与绝对温度的倒数的关系曲线,结果如图5所示.由图5看出,试验数据连成一条折线,折线的拐点(相应温度为906℃)相当于氯化过程由动力学区(线段a)过渡到扩散区(线段b)的转折点.根据计算,在动力学区的活化能为34.33 kJ/mol,在扩散区的活化能为0.80 kJ/mol.

根据研究结果分析,在流化床传质十分良好的条件下,特别是有稳定的金红石产物层覆盖在颗粒上,反应步骤(1)和(5),即外扩散过程,它们不会成为过程的控制环节.在低温下(小于906℃),化学反应速度低于扩散速度,即氯化反应速度是受反应步骤(3)的化学控制,是动力学区;在高温下(大于906℃),化学反应速度加快,高于扩散速度,反应是受反应步骤(2)和(4)的扩散控制,是扩散区.

根据研究确定的动力学模型,可以用公式来计算不同条件下的反应速度.

(1) 化学反应控制 在单个颗粒中,反应随时间的进度,以核的大小或者转化率表示如下:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - \sqrt[3]{1 - X_{Fe}} \quad (5)$$

新鲜颗粒完全转化的时间可用下式求得:

$$\tau = \frac{\rho_{Fe} d_p}{2bK_c C_A} \quad (6)$$

(2) 穿过人造金红石产物层的扩散控制 把费克定律直接运用于反应物A穿过产物覆盖层的扩散,得到随时间的反应进度为:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - 3\sqrt[3]{(1 - X_{Fe})^2} + 2(1 - X_{Fe}) \quad (7)$$

式中 $\tau$ 是新鲜颗粒完全转化的时间,由下式求得:

$$\tau = \frac{\rho_{Fe} R^2}{6b\tilde{D}_s C_A} = \frac{\rho_{Fe} d_p^2}{24b\tilde{D}_s C_A} \quad (8)$$

式中, $t$ ——反应时间; $\tau$ ——新鲜钛铁矿颗粒完全转化的时间; $r_c$ ——未反应核半径; $R$ ——反应前颗粒半径; $X_{Fe}$ ——转化率; $\rho_{Fe}$ ——未反应固体中钛铁矿的摩尔浓度; $d_p$ ——平均颗粒直径; $b$ ——与1mol气体反应的钛铁矿摩尔数; $K_c$ ——反应速度常数; $C_A$ ——反应气体浓度; $\tilde{D}_s$ ——有效扩散系数.

从式(5)和式(6)可知,在动力学区,要获得较高的转化率 $X_{Fe}$ ,就需要缩短完全转化的时间 $\tau$ .这可通过减小 $d_p$ 值,即选用较细粒的钛铁矿和增大 $K_c$ 值来达到.而 $K_c$ 值受温度影响很明显,因 $K_c$ 与温度成指数关系.

从式(7)和式(8)可知在,扩散区,减小 $d_p$ 值(即减小扩散层厚度)有显著效果;温度升高,可增大扩散系数 $\tilde{D}_s$ (两者呈直线关系),对一定直径的流化床而言,通常 $C_A$ 是定数.

因此,在可能范围内宜选用较细粒的钛铁矿,并在较高的温度下(950~1050℃)进行反应,

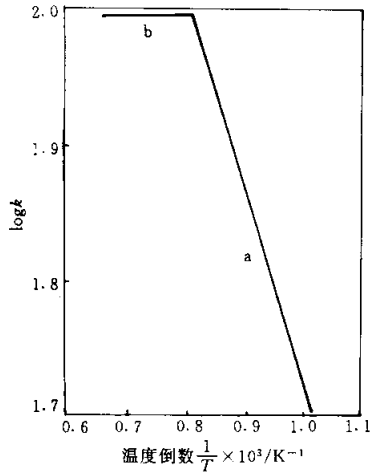


图5 氯化速度与温度关系

Fig. 5 Relation between chlorination speed and temperature

与此同时,氯化炉应能保持稳定良好的流化状态,才会形成有利的反应条件.

### 3 实验室试验

#### 3.1 原料

试验时采用的钛铁矿原料含  $\text{TiO}_2$  49.6% (质量分数,下同),其化学成分列于表 1,其粒度分析结果列于表 2,堆积密度为  $2.74 \text{ g/cm}^3$ .

表 1 钛铁矿的化学成分

Table 1 Chemical analysis of ilmenite

元素	$\text{TiO}_2$	TFe	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	S
含量/%	49.6	38.42	21.5	0.44	0.41	0.098	0.14	0.03	0.09

表 2 钛铁矿的粒度分析

Table 2 Size analysis of ilmenite

粒径/mm	0.425~ 0.250	0.250~ 0.180	0.180~ 0.125	0.125~ 0.106	0.106~ 0.090	0.090~ 0.074	<0.074
占有率/%	13.91	29.88	45.76	1.45	6.60	2.05	0.35

试验选用的石油焦含 84.83% 固定碳,12.84% 挥发分,1.31% 灰分,1.76% 水分. 其堆积密度为  $1.94 \text{ g/cm}^3$ .

#### 3.2 反应温度和配碳比

根据上述热力学分析,首先对最关键的工艺条件如反应温度和配碳比等进行试验. 试验使用直径 50 mm 的石英管沸腾炉.

研究氯化温度时,原料钛铁矿与石油焦的质量配比为 100 : 6.5,氯气流量为 610 L/h,氯化反应时间 30min. 试验结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出,适宜的反应温度为 950~1050℃,低于 900℃,氯化反应不完全,铁的氯化率和金红石品位均较低;超过 1100℃,钛也被部分氯化,破坏了氯化的选择性.

研究配碳比时,选取温度为 1050℃,其余条件同上. 试验结果示于图 7. 从图 7 中不难看出,可以选定配碳比即钛铁矿与石油焦质量比为 100 : 6.5 的工艺条件.

#### 3.3 氯气流量、氯化时间和石油焦粒度

氯气流量、氯化时间和石油焦粒度等,也曾分别加以研究. 氯气流量试验证明, $\text{Cl}_2$  400L/h 以上,大大超过理论量,对铁的氯化率及金红石品位等,影响均不明显.

氯化时间取决于影响反应速度的各种因素. 试验结果表明,以 20 min 以上为宜(在工业炉连续生产时,物料反应时间远超过 20 min,可保证反应完全).

石油焦粒度代表比表面积大小. 根据试验结果,在 0.850~0.074 mm 之间为宜,太粗反应不完全,太细易被气流带出.

#### 3.4 通氧试验

按上述设想,通氧使过剩碳燃烧,所产生的热量可使氯化反应得以持续进行. 试验结果如

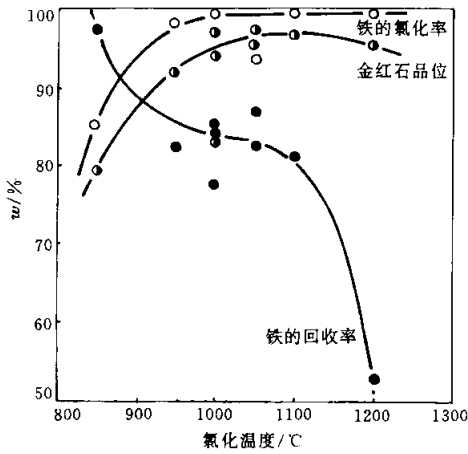


图 6 氯化温度对铁的氯化率、钛的回收率和金红石品位的影响

Fig. 6 Effects of chlorination temperature on iron's chlorination rate, titanium's recovery and the grade of rutile

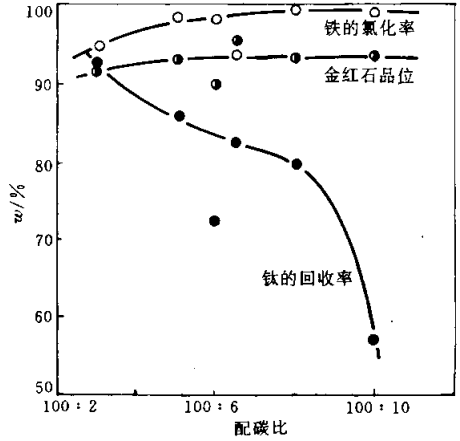


图 7 配碳比对铁的氯化率、钛的回收率和金红石品位的影响

Fig. 7 Effects of the addition of carbon on iron's chlorination rate, titanium's recovery and the grade of rutile

图 8 所示。从图 8 中可明显看出,通氧燃烧过剩碳对持续进行选择氯化过程补充所需热量是极为有效的,但氧如过量太多,将产生不良影响。

### 3.5 连续试验

在上述基本工艺条件试验结果的基础上,进一步进行连续加入原料和排出产品的连续化试验.使用直径 90 mm 石英管沸腾炉,试验每次持续进行 12 h.试验结果表明,金红石品位为 92%~96%,铁的氯化率和钛的回收率大于 95%,三氯化铁的纯度可达 96%~98%.取得了较为满意的结果。

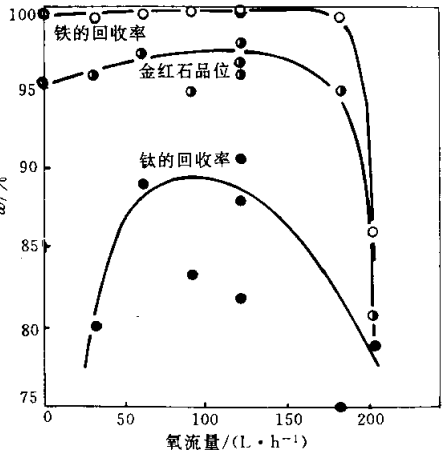


图 8 氧流量对钛、铁的回收率和金红石品位的影响

Fig. 8 Effects of the flow quantity of oxygen on the recoveries of Ti and Fe and the grade of rutile

## 4 工业试验

在实验室试验的基础上,与广东省江门电化厂协作,用直径 300 mm 的沸腾氯化炉进行了“通氧一步选择氯化法制取人造金红石”的工业规模试验.工业试验的原料采用海滨砂钛铁矿,不需预处理.根据实验室得到的最佳工艺,进行工业试验,成功地维持了炉内反应温度在 950°C 以上,选择氯化过程顺利进行,所得人造金红石品位为 92.13%,副产品 FeCl<sub>3</sub> 平均纯度为 96.94%。

随后,在直径 500 mm 的沸腾炉进行生产,从炉内连续排出的粗金红石品位为 91.3% 以上,钛的回收率达 95%,氯气利用率为 90%,FeCl<sub>3</sub> 纯度为 93% 以上.粗金红石经摇床、磁选处理,可得品位为 95% 以上的高级人造金红石。

但是,在生产过程中发现,所采用的有筛板沸腾氯化炉的筛板小孔会逐步堵塞,使流化状况日趋恶化,乃至被迫停炉。尽管试验了不同直径筛孔、改变筛孔排布形式及筛板厚度,还采取了不同形式的风帽等,但是效果不大,炉子运转寿命最长仅有 18 天。当使用含杂质  $MgO$  和  $CaO$  较高(其总量达  $5\% \sim 7\%$ )的攀枝花钛铁矿为原料时,筛孔堵塞现象更为严重,炉子运转寿命仅有几小时至几天。这就限制了本工艺的工业应用。要使这项技术在工业上实施,必须解决筛孔堵塞和延长炉子使用寿命问题,才有经济价值。因此,我们研究了无筛板沸腾氯化技术。

## 5 无筛板沸腾氯化新技术的研究

气体分布器形式对流化床的流化质量影响很大,必须根据特定工艺过程的特点,选择和设计结构合适的分布器,克服或减轻固体的团聚,防止破坏流化床,这是获得工业应用的首要条件。

### 5.1 堵塞物的特性

在选择氯化过程中,易使床层物料发生粘附和堵塞筛板小孔的杂质氯化物及其熔点和沸点列于表 3。

在氯化温度范围内( $900 \sim 1050\text{C}$ ),  $FeCl_2$  是熔融状态,而  $FeCl_3$  性质较特殊,受热变成气体,受冷则直接冷凝成固体,它在静止区或半静止区遇到通入炉内的冷氯气及冷物料便会冷凝结块。它们使物料粘结,逐渐堵塞筛孔,造成沟流、腾涌等不正常现象,导致流化状况恶化,被迫停炉。杂质  $MgCl_2$  和  $CaCl_2$  是一种低熔点高沸点的粘性物质,更容易粘结物料堵塞筛孔。可见,这是有筛板炉难以克服的弊病。为此我们着手研究新的炉型,这就是“无筛板沸腾氯化新技术”。

### 5.2 冷态模拟试验基础研究

在试验中发现,筛板附近存在的固体静止区(死区)或间歇运动的半静止区最容易诱发物料的团聚。研究无筛板流化床即源于解决此问题的考虑。

试验装置是一台直径  $0.3\text{m}$ ,高  $1.5\text{m}$  的有机玻璃制成的无筛板流化床,图 9 为其示意图。所用流化物料为人造金红石,流化介质为压缩空气。

无筛板流化床是一项流态化新技术。由于它不用筛板,整个流化床形成流线型,它把固体静止区及半静止区降到很小,从而避免了筛板炉筛孔易于堵塞、无法疏通的弊病。其技术关键在于床内不设置任何构件,依靠呈水平方向布置于锥体炉衬内的十多个喷嘴以代替筛板上的数以百计的小孔,并使气体均匀分布,能获得良好的流化质量。

表 3 氯化物的熔点和沸点

Table 3 Melting point and boiling point of certain chlorides

氯化物	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
$FeCl_3$	304	319 <sup>1)</sup>
$FeCl_2$	677	1012
$MgCl_2$	714	1418
$CaCl_2$	772	2000

注:1) 为升华温度

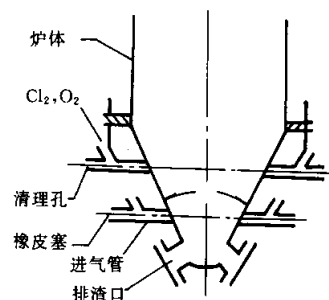


图 9 无筛板沸腾氯化炉底结构示意图  
Fig. 9 Structural schematic diagram of the hearth bottom of fluidizing chlorination without the perforated-plate



研究了炉底锥体的夹角  $\alpha$ 、喷嘴孔径  $D$ 、上下排喷嘴组合方式、开孔率  $\eta$  和上下喷嘴至锥体法兰面之间的垂直距离  $h$  等五个因素对流化质量的影响。组合成约 500 种炉型,进行了冷态模拟试验基础研究,得出了各因素的最佳值范围,为设计工业氯化炉奠定了基础。

### 5.3 无筛板沸腾氯化炉工业试验

根据上述基础研究结果,设计了直径 0.6 m 的无筛板沸腾氯化炉,在广东江门电化厂进行了工业试验。试验原料为海滨砂钛铁矿,其成分见表 4,还原剂为石油焦,它含固定碳 85.1%。两者按 100:11 的质量比均匀混合成混合料。反应温度为 900~1050℃。

表 4 工业试验分析结果/%

Table 4 Analysis results of industrial test

原料及产品	TiO <sub>2</sub>	TFe	Fe <sup>2+</sup>	Ca	Mg	Mn	P	Si	Al	C
钛铁矿	50.0	33.5	23.1	0.08	0.12	0.85	0.03	0.40	0.25	—
氯化所得金红石	92.1	1.79	0.4	0.05	0.07	0.22	0.05	0.84	0.27	0.08
摇床选得金红石	93.1	1.61	0.4	0.04	0.08	0.29	0.05	0.81	0.26	0.03

氯气和氧气(或空气)的混合气从炉底喷嘴通入床层内,混合料借助于螺旋加料机从床层上方连续加入,产品人造金红石自溢流口(它与加料口相对,在床层另一侧)连续排出,气体产物则穿过床层上部边界,经扩大段进入冷凝系统,气态 FeCl<sub>3</sub> 在此冷凝成固态,借助螺旋加料机定期排出,残余废气经淋洗后由烟囱排空。

工业试验历时 93 天,流化状况良好,操作稳定,反应完全,氯化炉可以长期稳定运转,获得了良好的技术经济指标:氯化所得金红石品位达 92.1%,超过特级品标准,经摇床所选金红石品位 93.1%(见表 4),若再经磁选可获得品位为 95%的高级金红石;氯化工序钛回收率达 95.3%;氯气利用率达 95%;床层单位炉产能为 12.4 t/m<sup>2</sup>d 金红石。

产品经 X 射线衍射鉴定为金红石型,图 10 和图 11 是人造金红石的扫描电镜照片。从照片可以清晰看出,钛铁矿颗粒表面及内部由于 Fe 被氯化生成 FeCl<sub>3</sub> 挥发除去,留下许多细孔,

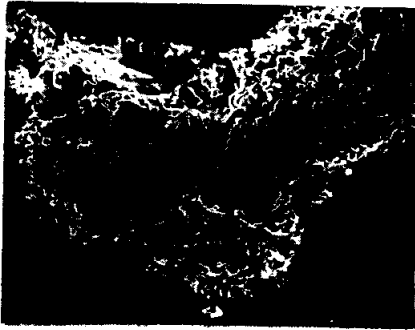


图 10 人造金红石的扫描电子显微镜二次电子图像,700×

Fig. 10 SEI of synthetic rutile by SEM, 700×



图 11 人造金红石的扫描电子显微镜二次电子图像,4500×

Fig. 11 SEI of synthetic rutile by SEM, 4500×

而 TiO<sub>2</sub> 则在高温下转变成了稳定的金红石型晶体结构,其柱状晶体形成骨架状排列,外形则

保留了颗粒原有几何形状. 这种人造金红石与天然金红石相比, 疏松多孔、比表面积大、活性大, 是生产  $\text{TiCl}_4$  和制电焊条涂料等的好原料.

日本三菱金属公司 1974 年在美国 AIME 年会上报道了该公司研究成功的三步法选择氯化新流程以解决“自热”反应问题: 先用回转窑在  $900\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$  氧化焙烧钛铁矿, 然后在  $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  预热物料, 最后选择氯化. 氯化所得金红石品位为  $90.6\%$ ; 氯气利用率为  $95\%$ ; 床层单位炉产能为  $8\text{ t/m}^2\text{d}$  金红石. 本工艺流程与之相比, 物料不需预处理, 仅用选择氯化一个工序便能“自热”反应, 具有工艺先进、流程短、设备少、成本低等优点, 所得产品品位高, 单位炉产能比三菱金属公司的流程高  $55\%$ .

工业试验获得成功后, 即在江门电化厂投入工业生产. 国内另外三家工厂也先后采用通氧一步法选择氯化新工艺及无筛板沸腾氯化炉生产人造金红石, 获得了良好的技术经济效果和社会效益.

## 6 结 论

(1) 对钛铁矿选择氯化制取人造金红石过程进行了热力学理论分析, 研究了  $\text{Fe-Ti-C-O}_2\text{-Cl}_2$  系平衡图; 计算了某些氯化物和氧气相互作用的自由能变化  $\Delta G^\circ$  与温度的关系, 在氯气中加入适量的氧气或空气, 并在物料中配加相应量的碳, 使碳在氯化炉内燃烧放热, 补充维持正常反应所需热量, 解决了“自热”反应的技术关键, 即“通氧一步选择氯化法流程”.

(2) 选择氯化过程是钛铁矿固体颗粒转化成人造金红石的过程, 其动力学模型是“固体颗粒粒度保持不变的缩核反应模型”. 颗粒在转化的某个中间阶段, 将依次发生五个反应步骤. 根据试验数据计算出动力学区的活化能为  $34.33\text{ kJ/mol}$ , 在扩散区的活化能为  $0.80\text{ kJ/mol}$ , 两区的转变温度为  $906\text{ }^\circ\text{C}$ .

(3) 根据冷态模拟试验结果, 设计了直径  $0.6\text{ m}$  无筛板沸腾氯化炉. 工业试验历时 93 天, 运行正常. 反应温度为  $900\sim 1050\text{ }^\circ\text{C}$ , 氯化所得金红石品位为  $92.1\%$ , 经摇床、磁选可获得品位为  $95\%$  的高级金红石, 钛回收率及氯气利用率均在  $95\%$  以上, 床层单位炉产能达  $12.4\text{ t/m}^2\text{d}$  金红石, 取得了良好的效果.

(4) 热力学研究及工业试验证明, “通氧一步选择氯化法制取人造金红石”新工艺, 具有流程短、产能大、产品质量好、成本低、操作简单等优点. 该工艺研究开发的无筛板沸腾氯化炉可以长期稳定地连续运转. 以上新工艺和新设备已成功应用于工业生产.

### 参考文献:

- [1] Lakshmanan C M, Hoelscher H E, *et al.* The kinetics of ilmenite beneficiation in a fluidised chlorinator[J]. Chem Eng Science, 1965, 20: 1107—1113.
- [2] Fuwa A, Kimura E, *et al.* Kinetics of iron chlorination of roasted ilmenite ore,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  in a fluidized-bed reactor[J]. Metallurgical Transactions B, 1978, 9B(12): 643—651.
- [3] 广东有色金属研究院氯化冶金组. 钛铁矿选择氯化制取人造金红石的研究[J]. 金属学报, 1977, 13(3): 163—168.

# Preparation of synthetic rutile by selective chlorination of ilmenite

WEN Wang-guang

(Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** In this paper, the equilibrium diagram of Fe-Ti-C-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> system is studied for the preparation of synthetic rutile by selective chlorination of ilmenite, and the changes of free energy are calculated in the reactions between O<sub>2</sub> and certain chlorides. A process—"oxygen-induction one-step selective chlorination" is adopted in which a proper quantity of carbon is added in the raw material ilmenite, and a correspondent quantity of O<sub>2</sub> or air is induted into the reactor, thus the key technical problem is solved which requires a sustainably processed "self-heating" chlorination. The technical parameters such as temperature, quantity of carbon added, grain size of feed, time of chlorination, quantity of O<sub>2</sub> introduced, etc. have been verified by lab-test, pilot test and industrial-scale test. The study has proved that the dynamic model of the selective chlorination process is a "shrinking core reaction model in which the solids' particle size is kept unchanged", with the activation energy in the dynamic zone being 34.33 kJ/mol and that in the diffusion zone 0.8 kJ/mol. Test results show that this new selective chlorination process is characterized by short flowsheet, high output, good product quality, low costs and simple operation. The fluidized bed chlorinator without the perforated-plate developed in this process can stably and continuously operate in a long period of time. The process and the relevant equipment have been successfully applied in the industrial production, with the grade of resultant synthetic rutile being 92.1%, and even up to 95% through the additional table concentration and magnetic separation. Both the recovery of titanium and the utilization ratio of chlorine are over 95%, and the reactor's capacity per bed-layer can reach 12.4 t/m<sup>2</sup>d.

**Key words:** ilmenite; selective chlorination; synthetic rutile; fluidizing chlorination