

专论与评述

# 攀枝花钛资源综合利用的新思路

袁章福<sup>1</sup> 徐 聪<sup>1</sup> 郑少华<sup>2</sup> 周家琮<sup>2</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; 2. 攀枝花钢铁(集团)公司, 四川 攀枝花 617067)

**摘要:**攀枝花拥有 96.6 亿 t 储量的钒钛铁矿, 其综合利用意义重大。核心问题就是如何直接快速氯化含高钙镁富钛料, 使其转变成四氯化钛, 作为生产高档钛白或海绵钛等产品的原料。提出了综合利用钒钛铁矿所需采用的快速流化床氯化技术。

**关键词:**钛; 二氧化钛; 加碳氯化; 四氯化钛; 综合利用

中图分类号: TQ134.11

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2003)05-0001-04

## Comprehensive utilization of titanium resources in Panzhihua

YUAN Zhang-fu<sup>1</sup>, XU Cong<sup>1</sup>, ZHENG Shao-hua<sup>2</sup>, ZHOU Jia-cong<sup>2</sup>

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Panzhihua Iron & Steel (Group) Co., Panzhihua 617067, China)

**Abstract:** There are a total amount of 9.66 billion tons of vanadium-bearing titaniferous magnetite reserves in Panzhihua in Sichuan Province, China and the comprehensive utilization of this resource is very important. The most important thing is to directly chlorinate the titanium-rich material containing high contents of calcium and magnesium, and produce  $TiCl_4$  as raw material for producing high-grade titania and sponge titanium. The technology of fast fluidized-beds to exploit vanadium-bearing titaniferous magnetite is pointed out.

**Key words:** titanium; titania; carbochlorination; titanium tetrachloride; comprehensive utilization

我国钛储量居世界首位, 占世界的 40% 左右, 而 90.5% 以上集中在攀枝花, 钛氧化物储量约为 8.73 亿 t, 是以钒钛磁铁矿的共生矿形式存在, 拥有 96.6 亿 t 钒钛磁铁矿(含有 20 多种稀有贵金属)。目前钛利用率仅为 4.9%。另外, 攀钢高炉年产铁 380 万 t, 每年排出 300 万 t 高炉渣占地堆放, 污染了长江上游的金沙江, 已经成为严重的环境问题<sup>[1]</sup>。

攀枝花自开发建设以来, 国家就非常重视<sup>[2]</sup>, 解决钛资源的利用是攀枝花资源综合利用中的重中之重<sup>[3]</sup>。钛资源综合利用的瓶颈技术就是如何直接使用攀枝花钛资源氯化制备  $TiCl_4$ 。针对攀枝花钛资源的优势(储量大、成分稳定、易氯化、不含放射性元素和重金属等)和劣势(钙镁含量高,  $MgO$  为 6%、 $CaO$  为 1%), 笔者提出了氯化制备  $TiCl_4$  的新思路, 并在充分总结过去研究成果的基础上认为必须解决 2 个关键的科学问题, 其一是新型快速流态化的氯

化机理和氯化反应器的设计原理; 其二是氯化法钛白工艺中的各种单元技术的组合优化和集成软科学, 特别是要确定钛资源中钙镁的去向(富集钛、除钙镁)和在氯化工序之前的分布。

## 1 海绵钛生产的新发展

钛是重要的战略资源, 钛及其合金具有密度小、强度高、耐高温、耐低温、耐腐蚀和无毒等独特的性能, 在国防、军事、航天、航空、航海、化工和国民经济生产中起着不可替代的作用。近年来, 随着科技的发展和人民生活水平的不断提高, 各种高性能钛合金应运而生, 其应用领域不断扩大, 如汽车、体育娱乐器材、医疗、轻工、建筑等, 钛金属在许多领域已显示出巨大的发展潜力<sup>[4]</sup>。

现行工艺是用  $Mg$ (或  $Na$ ) 还原精  $TiCl_4$ , 经真空蒸馏除去反应物中过剩的  $Mg$  和  $MgCl_2$ , 得到海绵状

的金属钛。尽管国内外采用了多种方法对镁法进行了完善,但是,由于工艺流程长和使用昂贵的金属镁,导致海绵钛的成本居高不下,从而限制了钛的使用范围。为寻求新的低成本钛的生产工艺和方法,国内外均做了大量的研究工作,在  $\text{TiCl}_4$  熔盐电解法、流动式气相连续法、液态高温高压法、等离子体法、Am 合金法、氢碳和其他还原法等方法上进行了不同程度的尝试,其中  $\text{TiCl}_4$  熔盐电解法曾接近工业化生产,但最终证明仍无法取代现有的镁还原法。

迄今,工业上还不能直接把钛和氧分开而制备金属钛。二氧化钛直接电解提取钛新工艺是近年来发展起来的一种新型的无污染绿色冶金新技术。2000 年 9 月,英国剑桥大学 Chen 等<sup>[5]</sup>在 Nature 杂志上报道了二氧化钛电解直接提取钛的初步研究结果,并附有英国帝国理工学院著名冶金专家 Flowr Harvey 的评论<sup>[6]</sup>,认为该工艺一旦工业化,将是钛生产的一个重大变革。该方法还可用于其他金属,如 Al、B、Cr、Fe、Nd、V 的氧化物或混合物以及第 III ~ X 族和稀有元素氧化物的直接熔融还原。宇田(Uda)等日本专家<sup>[7]</sup>在 2000 年的 Science 杂志上也发表稀土金属新分离方法的研究成果,也附有剑桥大学 Fray 教授的评述<sup>[8]</sup>。在 Science 和 Nature 同时发表金属冶炼过程方面的文章是非常罕见的<sup>[9]</sup>,这意味着该方法对于开拓新技术、新工艺在冶金中的应用具有非常重要的意义。

## 2 氯化法钛白的生产

钛的氧化物( $\text{TiO}_2$ , 即钛白)是重要的精细化工原料,广泛应用在涂料(60%)、塑料(16%)、造纸(14%)、油漆(3%)、化纤和橡胶(7%)等工业部门。发达国家每人每年钛白消耗量大于 1.0 kg,世界平均水平为 0.45 kg,而我国仅为 0.04 kg。

钛白粉生产工艺有硫酸法和氯化法两种。硫酸法钛白生产线因环保等压力逐渐减少或被迫关闭。氯化法生产钛白是一种先进的钛白生产工艺,其中包括:富钛料制备、氯化、氧化和表面改性四大关键技术,目前世界上最大生产规模已达年产十几万吨。2002 年世界钛白产量为 471 万 t,氯化法钛白生产能力占 57%<sup>[10]</sup>。氯化法钛白技术由于其强大的生命力和竞争力,一直被国外钛白大公司所垄断,引进氯化法钛白技术依然步履艰难。

目前,氯化生产  $\text{TiCl}_4$  的工业装置主要有熔盐法和沸腾氯化法。国外先进的氯化法钛白生产线的氯化工序一般是采用沸腾氯化炉的方法,只有我国的

锦州氯化钛白工艺使用熔盐氯化炉<sup>[11]</sup>。熔盐法的优点是对原料要求比较宽松,大多数类型的含钛矿物都可以处理。不足之处是操作复杂,设备庞大,产能不高,尤其是生产过程中有大量废盐排出,迄今尚不能回收利用,造成了极大的二次污染,另外还存在不易放大、难以与后续氧化工序连接的问题,熔盐氯化已不适合大型氯化法钛白生产的要求。沸腾氯化法的优点与熔盐法相比,产能较高,操作简单,不存在严重的“三废”问题。但沸腾氯化炉对原料的要求十分苛刻,其钙、镁含量必须控制在 0.5% 以下,否则钙、镁氯化后的液相析出,极易造成床层粘结,从而使氯化过程无法进行。

熔盐氯化是将磨细的钛渣和石油焦悬浮在熔盐(KCl、NaCl、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  等组成)介质中,通入氯气反应成四氯化钛的一种方法。其氯化原理是通入的高速(20 m/s 以上)氯气给熔盐强烈的混合搅拌,氯气被分散成细小的气泡,并逐渐从炉底上升到熔盐的表面,悬浮在熔盐中的含钛矿物和石油焦微粒粘附在氯气气泡的表面,在表面张力的作用下,这些微粒被保持在熔盐与气泡的界面上,所以,实际上熔盐炉的氯化反应是在许多小的氯气气泡表面进行的,而每一个气泡多是由固、液、气三相所组成的单个微小的多相系统。熔盐氯化法是将磨细的钛渣和石油焦悬浮在熔盐介质(碱金属和碱土金属氯化物)上通氯氯化,生成四氯化钛的一种氯化方法。碱金属氯化物(NaCl、KCl)或碱土金属氯化物( $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ )本身并不直接参与反应,但它们的物理化学性质(黏度、表面张力等)对氯化过程却有重要影响。高蒸气压组分( $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ )以气态从熔盐中逸出进入收尘冷凝系统。低蒸气压组分( $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ )以熔融态进入熔盐。钛渣中难氯化组分( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )逐渐以固体渣形式在熔盐中堆积。当熔盐中不存在高价金属氯化物,氯化过程的反应首先是附着在氯气泡表面的碳与氯气反应生成不稳定氯化物,然后该氯化物再与二氧化钛反应生成  $\text{TiCl}_4$ 。当熔盐中存在变价元素,如铁、铝的氯化物时,实际上这种氯化物起到了给钛传递氯的作用,钛的氯化速度成倍地增加,这已为实验所证实。

沸腾氯化炉由气室、气体分布器或筛板、反应段、过渡段、扩大段、顶盖以及加料、排渣、收集气体系统等组成,氯气经炉底部进入反应段,以一定流速使物料形成沸腾状态,反应段一般为圆柱形,也有采用锥形,可以具有沿床高气流线速度逐渐降低的特性,即反应段底部气流高,上部气流低,这与反应段

内物料粒度沿床高逐渐变细的特性相适应,扩大段与反应段截面积保持一定比例,可减轻微小颗粒在生产过程中的夹带现象,过渡段的物料滑动角不易过小,不然,易堆积物料,产生搭桥现象。流态化氯化的特点是氯气、含钛物料和石油焦的良好混合,使物料处于沸腾状态,混合充分,组成均匀。沸腾氯化工艺的温度一般控制在 $950 \sim 1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,高于氯化钙和氯化镁的熔点温度(氯化钙为 $782\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,氯化镁为 $714\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),低于氯化钙和氯化镁的沸点温度(氯化钙为 $1\ 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,氯化镁为 $1\ 418\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),大量熔融氯化钙、氯化镁粘结团聚,破坏整个床层的沸腾状态,最终导致死床使氯化工艺无法进行。

流态化氯化法又可分为有筛板沸腾氯化炉和无筛板沸腾氯化炉。无筛板沸腾氯化炉实际上是对有筛板沸腾炉的改进,当炉膛直径较小时,能够保证气流的均匀分布,克服有筛板沸腾炉孔眼易堵塞的弊病,喷嘴堵塞易清理,与有筛板沸腾炉相比,可使用钙、镁含量更高的富钛料。当炉膛直径较大时,无筛板沸腾炉不能像有筛板沸腾氯化那样,保证氯气的均匀分布,容易在靠近床底部的区域存在着固体物料死区或具有间隙运动的半静止区。

沸腾床技术虽然发展较快,已经成为氯化法钛白生产过程中首选的氯化技术,但由于炉型结构的固有缺陷,不仅产能不高,而且无法适应液相形成而造成的粘结问题,因此,该技术的应用范围受到很大限制。随着钛白工业的发展,这种高品位、低钙镁的钛矿物逐渐枯竭,所以美社联(Millennium)化学公司也正在寻求新的氯化技术,以适应钛资源的现状。

### 3 快速流化床氯化制备四氯化钛

目前,世界上氯化法生产钛白工厂中的沸腾氯化炉的原料是天然金红石(95%以上的 $\text{TiO}_2$ )或人造金红石和高钛渣(约90% $\text{TiO}_2$ )精料,大型沸腾氯化炉要求原料中的CaO和MgO的总量小于1%。目前世界上还没有技术能够使用含钙镁高的攀枝花钛资源氯化制备出 $\text{TiCl}_4$ 。沸腾床作为流化技术的最初形式,已经在含钛矿物氯化工艺中取得了较好的效果,经过多年实践,其各项经济技术指标也有了很大改进。然而,由于床型本身的固有局限,使其在单位产能、抗粘结能力以及简化操作等方面,难有更大突破,尤其是沸腾床的规模放大问题,使这一技术的发展受到很大限制。

解决这个问题的核心是选择一种什么样的床型,可以减轻或者避免床内形成粘结。可以采用稀

相技术,即所谓的上流式或下流式快速流化床。在这种床中,粉状原料在被气流吹送的过程中进行氯化反应,颗粒相互碰撞、接触的时间很短,因此不会形成粘结。但一般的快速流化床虽然大大强化了两相反应,但固相一次通过反应区的停留时间仍难以满足完全反应的要求。在其他一些固相加工工艺中,通常是采用循环流化床技术来解决这个问题。然而,对于有粘结危险的氯化过程,循环管的存在,显然会遇到很大麻烦。

为避免循环管带来的诸多麻烦,笔者提出的多级快速流化床实质上是快速流化床与湍流床的一种结合,是用半稀相的湍流床代替一般的循环管,从而延长固相的停留时间,并把装置的总高度控制在工业生产可以接受的限度内。在气速坐标上,湍流床是沸腾床向快速流化床过渡的一个中间状态,虽然仍属密相床,但床层的活跃程度明显高于沸腾床,且物流总体向上,因此有利于避免粘结。采用湍流床的主要目的是增加固相在反应区的停留时间,从而使反应器的总高度控制在合理的范围内。采用气固并流向上的快速流化床和半稀相的流化床交替串联的结构,使装置产能大幅度提高,同时采用上排渣操作,可以减少甚至完全消除普通沸腾床的粘结危险,为解决中国钛资源利用提供了一个可行的途径。

攀枝花钛精矿(含47.09% $\text{TiO}_2$ 、34.64% $\text{FeO}$ 、5.52% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、5.89% $\text{MgO}$ 、1.57% $\text{CaO}$ 、3.53% $\text{SiO}_2$ 、1.70% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)作为原料,用电炉熔炼分离铁,而得到的高钛渣中钙、镁含量高(CaO 1.6%~3%,MgO 6%~9%),必须与后续的正在开发的盐酸法结合,进行高钛渣去钙镁的处理后,得到的富钛料含90%以上的 $\text{TiO}_2$ (CaO+MgO<1.0%),才能用于成熟的沸腾床氯化制备四氯化钛。

由于电炉熔炼是在熔点以上进行熔化还原,改变高钛渣的矿相结构,并破坏其酸溶性,不利于盐酸法的去钙镁。另外,国内目前正在试验的盐酸法可以直接用钛精矿制备富钛料( $\text{TiO}_2$  90%~95%),但每生产1t富钛料要生成约7t的废盐酸,同时加压浸出设备投资较大,生产成本高。盐酸法制备的高钛渣中的钛是以金红石存在,生产和热力学证明,低价氧化钛、碳化钛和氯化钛等比金红石结构的氧化钛更容易氯化。

还原熔炼法生产高钛渣是在矿热式电弧炉内, $1\ 600 \sim 1\ 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下还原熔炼钛铁矿。它以无烟煤或石油焦为还原剂,所得凝聚态产物为生铁和高钛渣。其实质是钛铁矿与固体还原剂等混合加入电

弧炉中进行还原熔炼,矿中铁的氧化物被选择性还原为金属铁,而钛的氧化物被富集在炉渣中,经渣铁分离获得钛渣和副产品金属铁。由于钛铁矿的熔化温度约为 1 470℃,所以还原过程的大部分时间是在熔融状态下进行的,使密度小的钛渣浮在上方,熔融铁水位于下方。

还原熔炼法是一种比较成熟的工艺,但是,不足之处是能耗高,每生产 1 t 钛渣大约需要耗电 2 000 ~ 3 500 kW·h。同时,在高温熔融状态下,会导致生成更多钛的低价氧化物甚至生成 TiC 等高熔点物质,当原料钛铁矿中含有较高含量的氧化钙和氧化镁杂质,易和钛的氧化物形成难熔固熔体物质,使体系的熔化温度、黏度、表面张力等物化性质逐渐恶化,致使还原反应难于进行。另外,由于电炉熔分过程改变了高钛渣的结构和酸溶性,对硫酸法钛白生产或盐酸法去钙、镁带来了不良的影响。在国内,还采用工艺和设备落后的小功率敞口电炉法,制造高品位钛渣(TiO<sub>2</sub> 92% ~ 94%)作为氯化制造 TiCl<sub>4</sub> 的原料。这种工艺只适合于小规模生产使用,很难将这种工艺放大到大型化规模。用这种方法制造含(CaO + MgO) < 1% 的高品位钛渣,只能以广东、广西和海南砂状钛铁矿为原料。以云南矿为原料制造的高钛渣中的(CaO + MgO)含量在 2% ~ 4%,可以作为熔盐氯化炉或无筛板氯化炉的原料。

以我国储藏量最丰富的攀枝花矿为原料制造的高钛渣,其中的(CaO + MgO)含量在 6% ~ 10%,目前,还没有规模生产,处于工业试验阶段。由于经过电炉熔分后,改变了高钛渣结构和破坏了酸溶性,给硫酸法钛白粉生产工艺带来了不良影响。国内现有生产高钛渣或将高钛渣焙烧成人造金红石的工厂十几家,但是总计产能只有约 4 万 t/a。而且,目前我国熔炼钛渣的电炉最大容量为 6 300 kVA,仍是 20 世纪 50 年代水平的敞开式电炉,热损耗大,电耗高。因此,上述的“攀枝花钛精矿→电炉→高钛渣→盐酸法→富钛料→沸腾床→TiCl<sub>4</sub>→…”工艺流程在技术上存在矛盾,同时,废盐酸处理量太大,使富钛料生产成本增加,可能在经济效益方面存在问题。

由于该装置可在较低的温度条件下(钛精矿或钛铁矿的熔点以下),直接还原矿中的氧化铁,而不与或仅仅与少量的钛氧化物发生反应,没有改变高钛渣的矿相结构和酸溶性,可以提高盐酸法去钙镁的效率,大幅度降低废盐酸的处理量。TFSS 转底炉分离钛精矿中的铁,预计能够得到高钛渣(TiO<sub>2</sub> 83% 左右),有希望直接用于“新型多级快速流化床”氯化

制备四氯化钛。因此,提出“攀枝花钛精矿→TFSS 转底炉或电炉→高钛渣→新型多级快速流化床→TiCl<sub>4</sub>→…”新的工艺流程。从新型多级快速流化床的冷态实验结果和理论分析得出,该工艺流程在技术上是可行的,经济上是合算的。但是,能否热态中试成功,还有大量的工作需要进行。

在使用高钙镁富钛料进行快速氯化制备四氯化钛时有以下方案可以选择:

(1)如果富钛料中的钙镁含量太高,可以适量配入金红石或含钙镁低的高钛渣,使进入氯化炉中的钙镁含量低于上限值。目前,国内沸腾氯化炉可以使用(CaO + MgO)小于 2.5% 的钛原料。

(2)多孔活性炭作为稀释剂,吸附钙、镁氯化物,防止炉料粘结,并随炉气从上部排出。

(3)加入适量的磷酸钛,使钙、镁氧化物转变为熔点高、与氯气反应小的磷酸盐。可以在氯化之前,即转底炉或电炉制备高钛渣时加入,也可在快速氯化炉氯化制备 TiCl<sub>4</sub> 时加入。

(4)采用 1 500℃ 以上的高温氯化,使钙、镁氯化物几乎多挥发,防止钙、镁氯化物以熔融状态堆积在炉内。但是,很难找到能够抗高温氯化的耐火材料。

(5)采用 700℃ 以下的低温氯化,以保证钙、镁氯化物不呈熔融状态(低于氯化钙、氯化镁的熔点),达到抗粘结的目的。但是,低温氯化将降低氯化炉的生产能力。

低温氯化是美国提出的一种氯化思路<sup>[12]</sup>,低温氯化实质上仍是沸腾氯化,既解决了氯化钙、氯化镁熔融粘结的问题,又有效地避免了高温沸腾氯化所出现的问题。同时,采用较低的氯化温度提高了氯化反应的选择性,可降低耗氯量,给设备的防腐带来了很大的好处。但由于氯化温度太低,二氧化钛的氯化反应速度受化学反应过程控制,存在反应速度较慢、产能较低的问题,很难实现工业化。

快速氯化技术是目前解决攀矿高钙、镁氯化问题的一种新思路,目前尚处于研究阶段<sup>[13]</sup>。该工艺不仅能解决高钙、镁原料在氯化工艺中出现的问题,还可以大幅度提高产能,是非常有研究前景的方法。此外,积极开展攀矿富钛料脱除钙、镁工艺的研究,降低攀矿富钛料中钙、镁含量,或在钛渣熔炼分离铁的过程中,将氧化钛转化为氯化物、碳化物,提高原料中钛的氯化反应活性,这对解决快速床氯化攀枝花钛资源具有积极的作用。

含钛矿物加碳氯化反应生产的 TiCl<sub>4</sub> 不仅是氯

(下转第 8 页)

递特性。主要针对在超临界 CO<sub>2</sub> 环境中,分散染料在合成纤维中的扩散特性进行研究,重点解决扩散系数问题。

#### 4.2 关于研究的总体思路及技术路线

作为 SFD 工艺的基础,最主要的是过程的平衡和传递特性。前者是热力学问题,它给出了过程进行的限度;后者为动力学问题,它给出了过程进行的速率。被染纤维的塑性化特性是研究传质机理的基础。因此,抓住了上述平衡、传递及塑性化特性就抓住了 SFD 工艺基础的关键,因为它们是确定工艺条件、生产效率、能源消耗和生产成本的基础,也是进行工艺过程设计计算和优化分析的基础。上述三大特性的核心是溶解度、分配系数、扩散系数和玻璃化转变温度这四大热力学、动力学及热性能参数。这四大参数可由实验来确定,但单纯用实验数据很难对过程进行全面描述,且高压下的热力学、动力学和热分析实验都比较困难。因此,SFD 工艺基础研究可通过热力学和动力学分析,建立描述平衡和传递过程的理论求解模型,通过必要的实验以及实验数据的拟合寻优,确定模型参数,并对模型进行求解,从而给出预测上述四大参数的定量关系式。

## 5 结语

SFD 工艺是一种在技术、经济和环保等方面均具有明显优势的染色新工艺。用超临界 CO<sub>2</sub> 代替

水,从根本上解决了水染工艺的污染问题。同时由于封闭式操作,且流程短、效率高、能耗低,大大提高了该工艺的经济性。发展该工艺,对提高我国印染行业的经济效益和社会效益具有重要意义。

由于缺乏用来描述和预计超临界状态下平衡和传递性能的数据和模型,目前难以对该工艺过程进行设计计算,更谈不上优化设计。要使该工艺研究有突破性进展,推进其工业化进程,必须重视工艺基础研究。要抓住工艺过程的平衡、传递和塑性化三个关键性的基础问题开展研究,从而形成该工艺的理论基础。

### 参考文献

- [1] Saus Knittel D, Shollmeyer E. [J]. *Textile Res J*, 1993, 63(1): 135 - 141.
- [2] Gebert B, Saus W, Knittel D, *et al.* [J]. *Textile Res J*, 1994, 64(3): 371 - 378.
- [3] Knittel W, Schollmeyer E. [J]. *Melliand Textilber*, 1995, 76(6): 1092 - 1096.
- [4] Bach E, Clee E, Schollmeyer E. Dyeing of poly(ethylene terephthalate) fibers in supercritical carbon dioxide[A]. In: *High Pressure Chemical Engineering[M]*. Amsterdam: Elsevier Science, 1996, 581 - 586.
- [5] Bach E, Cleve E, Schollmeyer E. *Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids, Material and Natural Product Process: Tome 1, Materials[C]*. NICE, 1998, 343 - 347.
- [6] Cleve E, Bach E, Schollmeyer E. [J]. *Textiberichte*, 2001, 89(2): 311 - 318.
- [7] Shibusawa. [J]. *Textile Res J*, 1996, 66(7): 421 - 428. ■

(上接第 4 页)

化法生产钛白的重要中间产物,也是生产海绵钛的重要过程。提出的顺流串联快速流化床是气固并流向上的快速流化床和半稀相的湍流床交替串联的结构,采用上排渣等新方法有望解决高钙镁带来的粘结问题,这为攀枝花钛资源综合利用提供了新思路。开发适合攀枝花钛资源高钙镁特点的快速流化床氯化制取 TiCl<sub>4</sub> 原始创新技术与氧化炉等技术,将形成具有我国自主知识产权的氯化法钛白产业技术,最终实现氯化法钛白的产业化。

### 参考文献

- [1] Yuan Z, Zhou J, Liao D, *et al.* [J]. *Steel Research*, 2002, 73(5): 175 - 179.

- [2] 李东英. [J]. *有色冶炼*, 2000, 29(3): 1 - 6.
- [3] Yuan Z, Huang W, Zhu S, *et al.* [J]. *Steel Research*, 2002, 73(10): 428 - 432.
- [4] 周廉. [J]. *钛工业进展*, 2002, 107(4): 7 - 12.
- [5] Chen Z, Fray D J, Farthing T W. [J]. *Nature*, 2000, 407(21): 361 - 364.
- [6] Harvey F. [J]. *Nature*, 2000, 407(21): 305 - 306.
- [7] Uda T, Jacob K W, Hirasawa M. [J]. *Science*, 2000, 289(29): 2326 - 2329.
- [8] Fray D J. [J]. *Science*, 2000, 289(29): 2295 - 2296.
- [9] 冈部敏, 二上爱, 小野胜敏. [J]. *ふえらむ*, 2002, 7(1): 39 - 45.
- [10] 邹建新, 王刚, 王荣凯, 等. [J]. *钛工业进展*, 2003, 110(1): 5 - 11.
- [11] 王贻谦, 刘长河, 张清. [J]. *钛工业进展*, 2002, 109(2): 1 - 6.
- [12] Yang F, Hlavacek V, *et al.* [J]. *AIChE J*, 2000, 46(12): 2499 - 2503.
- [13] 李文兵, 袁章福, 朱胜友, 等. [J]. *化工科技*, 2003, (5): 15 - 19.

■