

现代有色金属冶金科学技术丛书

钛冶金

邓国珠 主编



Ti



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

现代有色金属
冶金科学技术丛书

钛 冶 金

邓国珠 主编
王武育 主审

北 京
冶金工业出版社
2010

内 容 提 要

本书是《现代有色金属冶金科学技术丛书》之一,属于钛(提取)冶金领域的专著,其内容包括国内外钛冶金发展概况和进展,钛的性质、用途和制取方法,钛资源和选矿等,详细论述了钛渣、人造金红石、四氯化钛、海绵钛、钛(合金)粉和二氧化钛的工业生产方法、原理和工艺技术,以及钛化合物的性质、用途和制取方法等。

本书通俗易懂,不仅可供从事钛冶金生产、研究、设计的技术人员以及大专院校相关专业师生参考,也可作为钛冶金生产一线操作工人的培训参考书。

图书在版编目(CIP)数据

钛冶金/邓国珠主编. —北京:冶金工业出版社,
2010. 8

(现代有色金属冶金科学技术丛书)

ISBN 978-7-5024-5336-7

I. ①钛… II. ①邓… III. ①钛—有色金属冶金
IV. ①TF823

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 145099 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 张登科 李 雪 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 李文彦 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5336-7

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 8 月第 1 版,2010 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 23.25 印张; 558 千字; 354 页

69.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

出版者的话

近年来,通过自主创新和技术引进相结合,我国的有色金属工业一直保持持续、快速、健康的发展势头,现代化程度不断提高,开发了许多具有世界先进水平和自主知识产权的工艺技术与装备,令世界同行瞩目。我国已经成为名副其实的有色金属大国,10种常用有色金属的总产量居世界第一位,其中铅、锌、镍、锑、钨的产量均为世界第一。

随着对可持续发展认识程度的进一步加深,社会对有色金属工业的发展提出了减少资源消耗和能耗、环境更加友好的要求;全球经济一体化,也对我国有色金属工业在世界市场中的核心竞争能力提出了更高要求。因此,我国有色金属工业将面临前所未有的挑战和发展机遇。我社根据有色金属行业发展需要和广大读者的需求,组织出版《现代有色金属冶金科学技术丛书》,一方面是为了总结有色金属冶金领域的国内外最新生产与技术进展,促进科研成果向生产的转化,推动行业科技进步,适应目前有色金属行业发展的需要;另一方面,冶金工业出版社作为专业科技出版社,有责任和义务为有色金属行业的读者提供更加实用、有特色、可广泛选择的现代有色冶金工程专业书籍,并促进学术交流和科技文化的传承发展。

本套丛书将由有色金属行业各领域的知名专家学者撰写,主要读者对象是有色金属行业的工程技术、科研教学、生产管理人员。每本书内容上涵盖资源、采矿、选矿、冶炼、产品深加工、资源循环利用与环境保护等方面,重点是冶炼和产品深加工。各方面内容包括基本原理、工艺流程、主要设备、安全操作、环境卫生等。要求理论与实践相结合,科研与生产相结合,能够反映和展示该领域的国内外最新科研和生产成果。

我们将在科学发展观重要思想的指导下,切实履行好出版者的社会责任,努力做好有色金属科技图书的出版工作。热忱欢迎广大读者提出意见和建议,以便我们把丛书组织出版得更好。

前 言

钛是一种具有战略意义且被誉为 21 世纪的金属，钛白是当今最佳的白色颜料。近十年来随着经济的快速发展，我国钛产业也获得空前发展，海绵钛和钛白的年产量已分别居世界第一、第二位。钛和钛白用量的增加，在一定程度上标志着国家科技和经济的发展，国力的增强和人民生活水平的提高。随着我国钛产业的发展，从业队伍迅速扩大，对钛冶金参考书籍的需求也不断增加。鉴于此，作者在总结本人多年来在钛冶金科研中积累的经验和资料的基础上，参阅了大量国内外最新文献和技术资料，编写本书献给读者，以期对促进我国钛产业的进一步持续稳步发展尽微薄之力。

本书在内容组织上力求新颖，并充分反映国内外最新的工艺技术和动态；在方法原理的论述上，力求深入浅出，通俗易懂；在数据处理上，力求准确可靠。本书与其他同类书相比，各章有如下新内容：第 1 章，国内外海绵钛、钛材和钛白生产的发展状况、进展和存在问题；第 2 章，钛在 13 个领域中的应用现状和前景；第 3 章，国内外钛资源及其利用状况；第 4 章，空心电极电炉熔炼钛渣工艺和设备，还原锈蚀法制取人造金红石的进展；第 5 章，国内外流态化氯化工艺技术和设备、操作方法的比较分析；第 6 章，“一步法”铝粉除钒新方法和精馏法从四氯化钛中分离三氯化铝最新研究结果；第 7 章，国内外倒 U 形和 I 形镁还原联合法工艺技术和设备、操作方法的比较分析；第 8 章，熔盐电解法制钛的研究进展和评述；第 9 章，连续钠还原法制取钛及钛合金粉的新工艺技术；第 10 章，复合钛白、钛黄颜料和特种二氧化钛相关内容；第 11 章，三氯化钛、硼化钛、钛酸钾和钛偶联剂等化合物的有关近期研究结果。

本书第 1~4 章、第 6 章、第 9~11 章由邓国珠编写，第 5 章由邓国珠、莫畏、刘洪贵编写，第 7 章由邓国珠、王武育、刘美凤、刘洪贵编写，第 8 章由刘美凤编写。全书由邓国珠统稿，王武育审核。

本书在出版过程中，得到了北京有色金属研究总院张少明院长、熊柏青副院长、卢世刚主任和四川龙蟒集团李家权董事长、范先国总裁等的大力支持，并且以上两单位提供了出版赞助；在编写过程中，得到了车小奎、王向

东、王力军、熊丙昆、胡永海、王桂生、董洪超、孙昭雯、邵宝顺、余家华、刘禹民、梁曦彬、王铁明、刘水根、金维华、张欣、温力蓉、薛红霞、胥文涛等专家和同事的热情帮助。在此一并表示衷心的感谢。

由于本书涉及面广和工艺技术复杂以及作者水平所限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者
2010 年 3 月

目 录

1 概论	1
1.1 海绵钛生产发展概况	1
1.1.1 美国的海绵钛生产	4
1.1.2 独联体的海绵钛生产	4
1.1.3 日本的海绵钛生产	5
1.1.4 英国的海绵钛生产	6
1.1.5 我国的海绵钛生产	6
1.2 钛材生产发展概况	7
1.2.1 俄罗斯的钛材生产	7
1.2.2 美国的钛材生产	8
1.2.3 日本的钛材生产	8
1.2.4 中国的钛材生产	8
1.3 钛白生产发展概况	9
1.3.1 世界钛白发展概况	9
1.3.2 中国钛白发展概况	10
1.4 钛冶金技术进展和存在的问题	12
1.4.1 钛冶金技术进展	12
1.4.2 钛冶金存在的主要问题	13
参考文献	14
2 钛的性质、用途和制取方法	15
2.1 钛的性质	15
2.1.1 钛原子结构和在周期表中的位置	15
2.1.2 钛的物理性质、热力学性质和力学性质	16
2.1.3 钛的化学性质	21
2.2 钛的用途	26
2.2.1 航空和航天	26
2.2.2 舰船工业	27
2.2.3 海洋工程	28
2.2.4 化工和石化	29
2.2.5 发电	29

2.2.6 汽车	29
2.2.7 有色冶金	30
2.2.8 体育用品	30
2.2.9 医疗	31
2.2.10 生活用品和工艺品	31
2.2.11 建筑	31
2.2.12 钢铁工业	31
2.2.13 特种功能材料	33
2.3 钛的制取方法	33
2.3.1 制取钛的各种途径	33
2.3.2 海绵钛的工业生产方法	41
参考文献	42
3 钛矿资源及采选	43
3.1 钛矿物	43
3.2 钛矿类型	45
3.2.1 岩浆矿床	45
3.2.2 次生砂矿床	45
3.2.3 变质矿床	46
3.3 钛矿资源	46
3.3.1 世界钛资源	46
3.3.2 中国钛资源	48
3.4 钛矿选矿	50
3.4.1 海滨砂矿的选矿	50
3.4.2 内陆砂矿的选矿	50
3.4.3 岩矿的选矿	50
3.5 钛矿开采和应用	51
3.5.1 国外钛矿的开采和应用	51
3.5.2 国内钛矿的开采和应用	53
3.6 国内外各地产钛矿化学组成	54
参考文献	55
4 钛渣和人造金红石	56
4.1 钛铁矿富集方法概述	56
4.1.1 富钛料的制造方法	56
4.1.2 国外富钛料生产概况	56
4.1.3 国内富钛料生产概况	58
4.2 熔炼钛渣的基本理论	58
4.2.1 还原熔炼热力学	58

4.2.2 还原熔炼动力学	61
4.2.3 还原熔炼钛渣过程的主要特征	63
4.3 熔炼钛渣的工艺及设备	66
4.3.1 敞口电炉熔炼高钛渣	66
4.3.2 敞口电炉熔炼酸溶性钛渣	76
4.3.3 半密闭电炉熔炼高钛渣	78
4.3.4 密闭电炉熔炼钛渣	79
4.4 人造金红石的工业生产方法	89
4.4.1 电热法	89
4.4.2 钛渣的进一步富集处理	92
4.4.3 还原锈蚀法	93
4.4.4 盐酸浸出法	97
4.4.5 硫酸浸出法	105
参考文献	107
5 氯化制取四氯化钛	109
5.1 富钛料氯化的理论基础	109
5.1.1 氯化反应热力学	109
5.1.2 氯化反应动力学	116
5.1.3 氯化产物的分离原理	118
5.2 氯化原料和氯化方法的选择	120
5.2.1 氯化原料	120
5.2.2 氯化方法的选择和比较	123
5.3 流态化氯化	124
5.3.1 流态化概念	124
5.3.2 影响流态化氯化的主要因素	129
5.3.3 工艺流程	132
5.3.4 主要设备	134
5.3.5 操作方法	140
5.4 熔盐氯化	141
5.4.1 特点	141
5.4.2 工艺流程和设备	143
5.4.3 熔盐氯化的操作	143
5.5 氯化技术经济指标	144
5.6 氯化废料治理	145
5.6.1 炉渣	145
5.6.2 收尘渣	145
5.6.3 泥浆	145
5.6.4 氯化尾气	146

参考文献	146
6 四氯化钛精制	147
6.1 精制的任务和要求	147
6.1.1 粗四氯化钛的组成	147
6.1.2 精四氯化钛标准	148
6.2 粗四氯化钛中杂质分类及其分离方法	149
6.2.1 气体杂质	149
6.2.2 固体杂质	150
6.2.3 高沸点杂质	152
6.2.4 低沸点杂质	153
6.2.5 沸点相近杂质	154
6.3 精馏原理及相关计算	155
6.3.1 精馏除硅原理	155
6.3.2 精馏塔的相关计算	156
6.3.3 精馏法除铝的计算	162
6.3.4 化学法除钒	165
6.4 精制工艺流程和设备	174
6.4.1 精制工艺流程	174
6.4.2 精制的主要设备	175
6.5 精制过程的控制	182
6.5.1 原料加入速度	182
6.5.2 蒸馏釜的温度和压力	182
6.5.3 塔顶温度和压力	182
6.5.4 回流比	182
6.5.5 蒸馏釜加热功率	183
6.6 三废治理	183
6.6.1 釜残液	183
6.6.2 低沸点馏出液	183
6.6.3 精馏塔废气	184
参考文献	184
7 镁还原法制取海绵钛	186
7.1 导论	186
7.2 镁和氯化镁的性质	188
7.2.1 镁的基本性质	188
7.2.2 氯化镁的基本性质	189
7.3 镁还原反应热力学和动力学	190
7.3.1 反应热力学分析	190

7.3.2 反应机理	194
7.3.3 还原反应动力学探讨	195
7.4 真空蒸馏分离原理和动力学	200
7.4.1 真空蒸馏分离原理	200
7.4.2 真空蒸馏分离动力学	201
7.5 倒U形还原—蒸馏联合法工艺和设备	203
7.5.1 工艺方法简述	203
7.5.2 主要设备	204
7.5.3 主要原料	206
7.5.4 工艺过程和操作方法	207
7.6 I形还原—蒸馏联合法工艺和设备	216
7.7 氯化镁排放方法	217
7.8 镁电解和粗镁精炼	219
7.8.1 基本原理	219
7.8.2 工艺流程操作	220
7.8.3 粗镁的精制	220
7.8.4 设备	220
7.8.5 物料及能量衡算	222
7.8.6 工艺参数的选择	224
7.8.7 镁电解技术经济指标	225
7.9 海绵钛取出、破碎和分级	225
7.9.1 工艺流程	225
7.9.2 产品中杂质来源及其对产品质量影响的分析	227
7.10 技术经济指标和产品质量	230
7.10.1 技术经济指标	230
7.10.2 产品质量	231
参考文献	233
8 电解法制取金属钛	234
8.1 FFC 剑桥法	234
8.1.1 原理	234
8.1.2 工艺流程	235
8.1.3 进展	235
8.1.4 前景展望	236
8.2 TiCl_4 电解法	236
8.2.1 原理	236
8.2.2 工艺流程	238
8.2.3 进展	239
8.2.4 前景分析	239

8.3 熔盐电解精炼法	240
8.3.1 原理	240
8.3.2 工艺	240
8.3.3 设备	242
8.3.4 进展	244
8.3.5 前景分析	244
8.4 其他电解方法	245
8.4.1 MER 工艺	245
8.4.2 QIT 工艺	246
参考文献	247
9 钛及钛合金粉	249
9.1 概述	249
9.2 钠还原法制造钛及钛合金粉	250
9.2.1 基本知识	250
9.2.2 钠还原反应热力学分析	253
9.2.3 二段钠还原法制造钛及钛合金粉	258
9.2.4 连续化制造钛及钛合金粉	260
9.2.5 经济分析	261
9.3 氢化钙还原法	262
9.4 氢化脱氢法	263
参考文献	265
10 二氧化钛	266
10.1 二氧化钛和钛白的性质	266
10.1.1 二氧化钛的物理性质	266
10.1.2 二氧化钛的化学性质	267
10.1.3 二氧化钛的光学性质和钛白的颜料性能	267
10.2 钛白的应用和品种	271
10.2.1 钛白的应用	271
10.2.2 涂料	271
10.2.3 塑料	274
10.2.4 造纸	275
10.2.5 化纤	275
10.2.6 油墨	276
10.2.7 橡胶	276
10.2.8 钛白的品种和规格	276
10.3 钛白的生产方法	276
10.3.1 硫酸法	277

10.3.2 氯化法	289
10.4 复合钛白和钛黄颜料	299
10.4.1 复合钛白	299
10.4.2 钛黄颜料	301
10.5 特种二氧化钛	303
10.5.1 纳米二氧化钛	303
10.5.2 珠光颜料	307
10.5.3 二氧化钛膜料	309
10.5.4 高纯超细二氧化钛	310
10.6 钛白生产中的“三废”治理	312
10.6.1 概述	312
10.6.2 “三废”对生态环境的危害	313
10.6.3 硫酸法产生的废料及其治理	313
10.6.4 氯化法产生的三废及其治理	315
参考文献	316
11 钛化合物	317
11.1 卤化钛	318
11.1.1 四氯化钛	318
11.1.2 三氯化钛	324
11.1.3 二氯化钛	327
11.1.4 二氯氧化钛	328
11.1.5 一氯氧化钛	329
11.1.6 氟化钛	330
11.1.7 溴化钛	330
11.1.8 碘化钛	331
11.2 氧化钛	333
11.2.1 二氧化钛	333
11.2.2 一氧化钛	336
11.2.3 三氧化二钛	336
11.2.4 五氧化三钛	337
11.3 氢氧化钛	337
11.3.1 氢氧化钛(Ⅱ)	338
11.3.2 氢氧化钛(Ⅲ)	338
11.3.3 正钛酸	338
11.3.4 偏钛酸	339
11.4 硫化钛	339
11.4.1 一硫化钛	339
11.4.2 三硫化二钛	340

11.4.3 二硫化钛	340
11.5 氮化钛、碳化钛和硼化钛	341
11.5.1 氮化钛	341
11.5.2 硼化钛	343
11.5.3 碳化钛	343
11.6 氢化钛	344
11.6.1 一氢化钛	344
11.6.2 二氢化钛	345
11.7 钛的无机盐	345
11.7.1 钛盐 (IV)	345
11.7.2 钛酸盐	346
11.7.3 卤钛酸盐	350
11.8 钛的有机化合物	351
11.8.1 钛酸酯及其衍生物	351
11.8.2 有机钛化合物	354
参考文献	354

1 概 论

钛冶金，准确地说是钛提取冶金，是由钛矿物提取钛及其化合物的冶金过程。在工业生产中，钛冶金的主要产品是海绵钛和钛白，其次是钛粉及钛的其他化合物。

1.1 海绵钛生产发展概况

钛元素发现于 18 世纪末，1910 年美国科学家 M. A. Hunter 首次用金属钠还原 TiCl_4 制取了可锻性金属钛，这就是所谓“亨特法”，即钠还原法。该法目前暂被淘汰，但它开创了人类开发利用金属钛的先河。

1940 年卢森堡科学家 W. J. Kroll 用镁还原 TiCl_4 制取了金属钛。1948 年美国利用该方法开始了海绵钛的工业生产。克劳尔法的发明及其产业化是钛发展史上的一个重要里程碑。镁还原法比钠还原法优点多，逐渐发展成为现代生产海绵钛的唯一工业生产方法。

海绵钛是金属钛工业中重要的中间产品，是制造钛材的原料（图 1-1）。

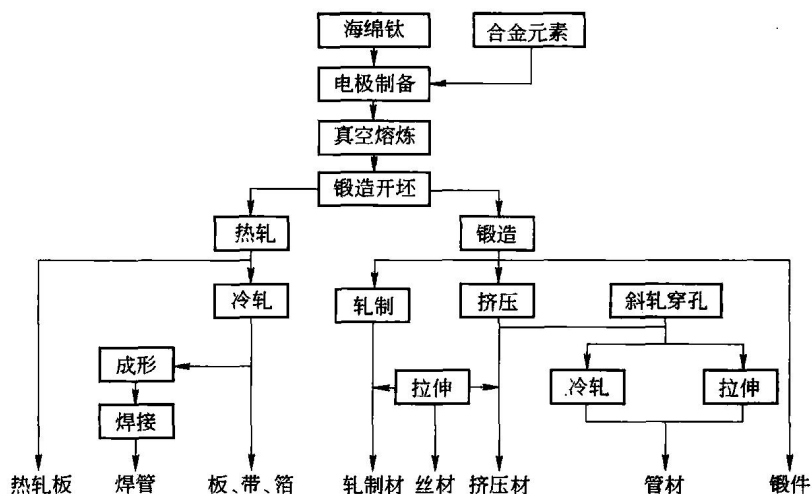


图 1-1 钛材生产的原则流程

自美国 1948 年实现镁还原法生产海绵钛以后，日本在 1952 年、英国在 1953 年、苏联在 1956 年和我国在 1958 年也陆续开始海绵钛生产，它是因军事工业的需要而诞生的，伴随航空航天工业的发展而崛起的新兴工业。

由于军备竞赛的需要，美国海绵钛产量很快由吨级跃到万吨级，从 1948 年的 2.7t，到 1957 年产量就达到了 $1.5 \times 10^4 \text{t}$ 。然而，钛的发展历程是曲折的，由于国际政治、经济形势的风云变幻，海绵钛的生产呈波浪式发展（图 1-2、图 1-3），曾先后出现了 6 次大波动（1960 年、1970 年、1987 年、1991 年、1999 年、2002 年）。

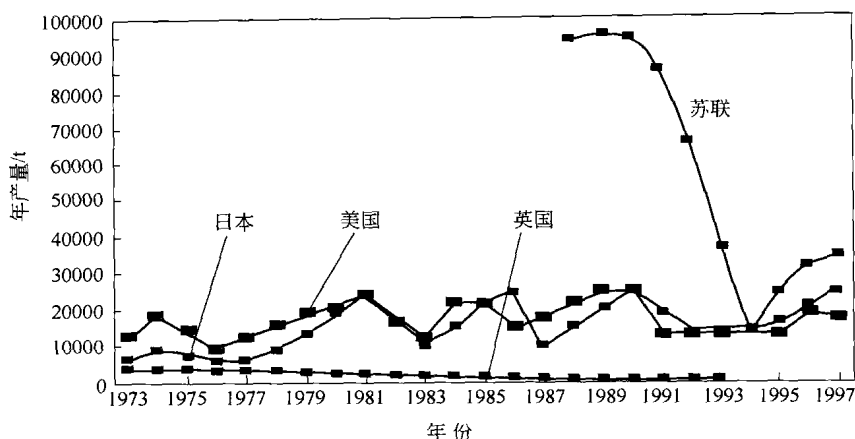


图 1-2 1997 年前国外海绵钛年产量

在 1994 年的东欧事件中，海绵钛的生产受到了严重冲击。1995 年开始恢复，经过 1997 年的市场需求高峰之后，由于受亚洲金融危机的影响，特别是亚洲航空市场受到很大冲击，飞机订购取消或推后，几大飞机生产商利用库存推迟了钛的新订货，两年间持续回落。1999 年是世界钛市场有史以来第五次大的波动，到 2000 年下半年才开始恢复，2001 年初始市场开始回升。2002 年受美国“9·11”恐怖袭击的影响以及西方经济的不景气，世界航空业也因此受到了很大的冲击，导致新飞机订购量明显下降，世界主

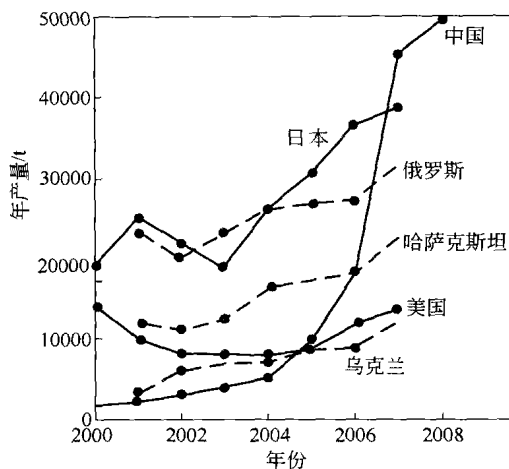


图 1-3 2000 年后世界各国海绵钛年产量

要民用飞机生产商——波音和空客公司均降低了生产计划。主要依赖于世界航空业的世界钛工业也因此蒙上了一层阴影。2002 年美国钛加工材的装货量为 1.62×10^4 t，比 2001 年下降了 23%，创近年来的新低，接近 20 世纪 90 年代的低谷钛用量。2004 年以来，由于美欧日经济的强劲复苏和我国经济持续高速发展，对钛的需求量大幅度增长，钛的需求增长迅猛，2005 年出现海绵钛供不应求的局面，造成价格猛涨（图 1-4）。海绵钛的零售价格从 2004 年年初的 5.5 美元/kg，涨到 2005 年最高达到 33 美元/kg，2006 年前 9 个月价格维持在 26 美元/kg，2007 年下降至 20 美元/kg。价格的暴涨刺激了海绵钛产能的迅速恢复和扩大，但又受 2008 年以来世界性经济危机的影响，国内外钛用量大幅减少，钛市场出现了严重供大于求的局面，产品价格大幅跌落，海绵钛价格跌至 10 美元/kg，又出现钛市场的一次大波动。

世界海绵钛的年产能：60 年代为 6×10^4 t，70 年代为 11×10^4 t，80 年代为 13×10^4 t，

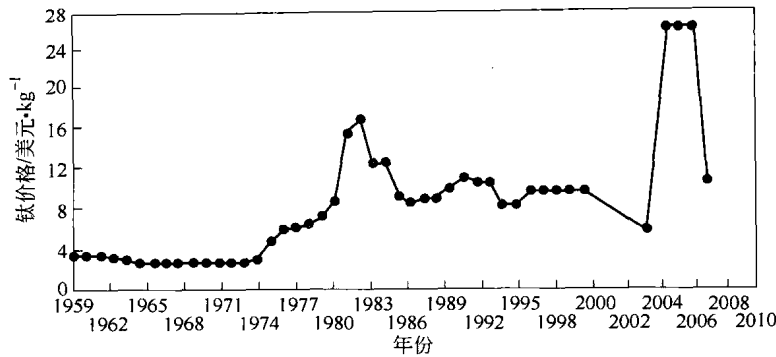


图 1-4 国际市场海绵钛价格变化情况

90 年代为 $14 \times 10^4 \text{t}$ ，目前为 $20 \times 10^4 \text{t}$ 。实际产量：20 世纪最高产量为 1990 年 $10.5 \times 10^4 \text{t}$ ，2000 年以后产量迅猛增长，从 2005 年 $11 \times 10^4 \text{t}$ 、2006 年的 $13 \times 10^4 \text{t}$ ，到 2007 年超过 $15 \times 10^4 \text{t}$ ，创历史的最高纪录。

生产海绵钛的国家现有独联体国家（俄罗斯、哈萨克斯坦、乌克兰）、日本、美国和中国；印度、巴西、罗马尼亚和南非等国正在研发海绵钛生产，西欧国家已放弃海绵钛生产。生产方法现已全部采用镁还原—真空蒸馏法。目前世界海绵钛生产商状况列于表 1-1 中，近年来各国海绵钛产量列于表 1-2，世界海绵钛产能及预测列于表 1-3。

表 1-1 世界海绵钛厂商简况

国 别	厂商名称	生产方法	2006 年产能/ $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	2010 年预计产能/ $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$
美 国	Timet	倒 U 形联合法	0.86×10^4	1.26×10^4
美 国	ATI	倒 U 形联合法	0.7×10^4	1.8×10^4
美 国	RTI	倒 U 形联合法		0.9×10^4
日 本	大阪钛	倒 U 形联合法	2.4×10^4	3.8×10^4
日 本	东邦钛	倒 U 形联合法	1.5×10^4	2.8×10^4
俄罗斯	VSMPO - Avisma	I 形联合法	3.2×10^4	4.4×10^4
哈萨克斯坦	UKTMK	I 形联合法	2.3×10^4	2.5×10^4
乌克兰	Zaporozhye	I 形联合法	0.9×10^4	1.05×10^4
中 国	遵义钛厂等厂	倒 U 形联合法	约 3×10^4	约 6×10^4
中 国	抚顺钛厂等厂	I 形联合法	约 3×10^4	约 5×10^4
总 计			约 19×10^4	约 29×10^4

表 1-2 近年来各国海绵钛产量 (10^4t/a)

国 别	中 国	日 本	美 国	俄罗斯	哈萨克斯坦	乌克兰	合 计
2004 年	0.24	2.35	0.8	2.6	1.3	0.7	8.0
2005 年	0.95	3.06	0.9	2.7	1.7	0.84	10.2
2006 年	1.8	3.7	1.2	2.7	1.8	0.84	12.0
2007 年	4.52	3.9	1.4	3.2	2.3	1.2	16.5
2008 年	4.96	4.0	1.9	3.2	2.3	0.95	17.31