

高等學校教學用書

钛冶金学



高等学校教学用书

钛冶金学

东北工学院 马慧娟 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

冶金学

东北工学院 马慧娟 主编

(限国内发行)

冶金工业出版社·出版

(北京市丰台区 74 号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 7 3/4 字数 201 千字

1982年1月第一版 1982年1月第一次印刷

印数 00,001~2,500 册

统一书号: 15062·3790 定价 0.99 元

前 言

本书为高等学校稀有金属冶金专业教学用书，是根据1977年冶金工业部教材会议制订的教学计划和稀有金属冶金课程教学大纲编写的。其主要内容包括钛及其化合物的性质；钛渣、四氯化钛和海绵钛生产的基本原理和工艺；生产人造金红石、钛白和致密钛以及电解法制取钛的基本方法。

考虑到我国钛冶金工业迅速发展的需要，书中除着重阐述钛冶金工艺过程的基本原理与基本方法外，并注意联系科研、生产实际介绍有关知识。本书除作教学用书外亦可供从事钛生产和科研工作的有关人员参考。

参加本书初稿编写工作的有东北工学院马慧娟和汪珂（一、四、六、七章）、车承焕（三、九章）、昆明工学院刘金仁（二、五、八章）等同志。全书由马慧娟统一修改定稿。

在本书的审稿会议上，冶金部有色金属研究总院、抚顺铝厂、沈阳铝镁设计院、锦州铁合金厂、江西冶金学院等单位的同志提出不少修改意见；在本书的编写过程中并得到了冶金部有色金属研究总院、抚顺铝厂、天津化工厂等单位的支持和协助，在此一并表示感谢。

由于我们水平有限，编写时间仓促，书中一定会有不少缺点和错误，恳请同志们批评指正。

编 者

一九七九年二月

目 录

第一章 概论	1
第一节 钛资源	1
一、钛的发现简史	1
二、钛在地壳中的分布	1
三、钛矿物分类及其一般特征	2
四、钛矿储量及其开采	6
第二节 钛的物理—化学性质和机械性能	7
一、物理性质	7
二、化学性质	8
三、机械性能	9
第三节 钛的化合物	11
一、氧化物 (TiO_2 、 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 、 TiO)	11
二、卤化物及氯氧化物 (TiCl_4 、 TiCl_3 、 TiCl_2 、 TiOCl_2 、 TiOCl 、 TiI_4)	15
三、碳化物、氮化物及氢化物 (TiC 、 TiN 、 TiH_2 、 TiH)	21
第四节 钛的应用	24
第五节 钛冶金工业的发展趋势	27
一、国外钛冶金工业概况	27
二、现行钛工业基本流程	28
三、钛冶金工业的发展趋势	29
第二章 钛渣及人造金红石的生产	31
第一节 钛铁矿还原熔炼的热力学	31
一、钛铁矿选择性反应除铁	31
二、钛铁矿还原熔炼的热力学分析	32
第二节 钛渣生产的工艺实践	36
一、钛渣生产的工艺过程	36
二、还原熔炼用电弧炉	39
三、影响还原熔炼过程的因素	41
第三节 生产人造金红石的方法	45

一、选择氯化法	46
二、锈蚀法	49
三、盐酸循环浸出法	52
四、硫酸浸出法	54
第三章 四氯化钛的生产	59
第一节 含钛物料氯化的理论基础	60
一、氯化过程的热力学	60
二、氯化过程的动力学	70
三、二氧化钛加碳氯化反应机理	76
第二节 钛渣的沸腾氯化	77
一、氯化原料	77
二、钛渣沸腾氯化的工艺流程	79
三、氯化产物的冷凝	80
四、氯化设备	83
五、影响沸腾氯化过程的因素	86
六、含钛物料沸腾氯化的发展	90
第三节 钛渣的熔盐氯化	91
一、熔盐氯化的基本原理	91
二、影响熔盐氯化过程的主要因素	92
三、熔盐氯化工艺	94
第四节 钛渣的竖炉氯化	96
一、竖式氯化炉氯化	96
二、连续竖式氯化炉氯化	97
三、生产四氯化钛的各种氯化方法比较	97
第五节 氯化过程的三废回收处理	99
一、氯化炉尾气处理	99
二、废渣和废水处理	100
第四章 粗四氯化钛的精制	102
第一节 粗四氯化钛中的杂质	102
一、粗四氯化钛的成分	102
二、粗四氯化钛中杂质的性质	102
第二节 粗四氯化钛精制的方法及原理	108
一、精馏法除四氯化硅的基本原理	108

二、除钒的方法及原理	112
第三节 粗四氯化钛精制的工艺实践	117
一、粗四氯化钛精制的工艺流程	117
二、精馏塔除四氯化硅的工艺实践	120
三、铜丝塔除钒的工艺实践	125
四、纯四氯化钛的质量标准	126
五、粗四氯化钛精制过程的三废处理	127
第五章 钛白生产	129
第一节 钛白的应用	129
第二节 硫酸法生产钛白	130
一、硫酸法生产钛白的基本原理	131
二、硫酸法生产钛白的工艺实践	134
第三节 氯化氧化法生产钛白	137
一、四氯化钛与氧相互作用的热力学分析	137
二、氯化氧化法生产钛白的工艺实践	140
第六章 镁还原法生产海绵钛	145
第一节 概述	145
一、金属热还原法	145
二、还原剂的选择	147
三、还原剂镁及氯化镁的性质	148
四、镁还原法生产海绵钛的工艺流程	152
第二节 镁还原四氯化钛的物理化学基础	153
一、还原过程的热力学	154
二、还原过程的机理	159
三、钛的低价氯化物的生成	164
第三节 镁还原四氯化钛的工艺实践	165
一、对原材料的要求	166
二、还原设备	166
三、镁还原四氯化钛的工艺过程及其影响因素	168
四、还原过程的自动控制	172
第四节 还原产物的真空蒸馏	173
一、真空蒸馏的理论基础	174
二、真空蒸馏过程的机理	175

三、真空蒸馏的工艺过程及其主要参数	176
第五节 海绵钛的质量	181
一、海绵钛的质量标准	181
二、海绵钛中杂质的分布	181
三、杂质的来源	183
第七章 钠还原法生产海绵钛	186
第一节 钠与四氯化钛相互作用的热力学分析	186
第二节 钠还原法生产海绵钛的工艺实践	188
一、钠还原法生产海绵钛的工艺流程	188
二、钠的净化	188
三、钠还原四氯化钛的工艺方法	190
四、还原产物的湿法处理	195
第三节 钠还原四氯化钛过程的影响因素	196
一、还原过程的反应热	196
二、气相反应作用	197
三、加料比及加料速度	198
四、熔体对钠热还原过程的影响	199
第四节 生产海绵钛钠还原法与镁还原法的比较	202
第五节 镁还原法与钠还原法的改进	203
一、实现镁氯循环或钠氯循环封闭流程	203
二、镁还原—蒸馏联合法	204
三、镁、钠还原过程的连续化	205
四、高温还原法的研究	206
第八章 熔盐电解法制取金属钛	207
第一节 熔盐电解的理论基础	208
一、对电解质的要求	208
二、电解质的物理化学性质	209
三、电流效率及其影响因素	210
第二节 四氯化钛熔盐电解制取钛	212
一、四氯化钛熔盐电解的基本过程	212
二、电解槽结构	214
三、电解工艺实践	214
四、其它研究方法	217

第三节 钛的电解精炼	218
一、熔盐电解精炼过程的基本原理	218
二、钛的电解精炼工艺实践	221
第九章 致密钛的生产	223
第一节 致密钛生产方法概述	223
第二节 钛的真空熔炼的理论基础	224
一、真空熔炼的热力学基础	225
二、真空熔炼的动力学基础	226
第三节 钛的真空自耗电弧熔炼工艺与设备	229
一、真空自耗电弧炉	229
二、钛的真空自耗电弧熔炼工艺	231
三、影响熔炼过程的主要因素	234
第四节 钛的粉末冶金	235
一、钛粉的生产	235
二、钛的粉末冶金	236
第五节 残钛的回收和利用	237
一、残钛的来源	237
二、残钛的回收和利用	237

第一章 概 论

第一节 钛 资 源

一、钛的发现简史

元素钛以氧化物的形式发现于1789年，这是由英国矿物爱好者W.格雷戈尔在黑磁铁砂矿中找到的，称之为“墨纳兴”。1795年德国化学家M.克拉普罗特在研究矿物金红石时，发现这是一种新元素的氧化物，二年后证实，此氧化物即为“墨纳兴”，并命名组成此氧化物的新元素为钛（Titanium）。

1910年，发现钛120年后，亨特（M.A.Hunter）使用前人的实验方法，用钠还原高纯四氯化钛第一次制取了“纯”钛（在热状态下具有延性，而在冷状态下是脆性的）。1925年V.阿尔克耳（Van Arkel）和D.布尔（De Boer）用四碘化钛在热钨丝上分解的方法，制取了完全可延性（无论热或冷状态）金属钛。1938年克劳尔（W.J.Kroll）发展了钛的制取技术，他发明了用惰性气体氩作保护气氛以防止钛重新氧化的镁还原法（用镁还原四氯化钛）。到1948年，开始用该法工业生产海绵钛。

二、钛在地壳中的分布

目前假定地壳的厚度为16公里。地壳主要由岩石圈构成，此外还包括全部的水圈和部分的大气圈。钛在地壳中的重量百分数（即元素的克拉克值）为0.60%。

表1-1列出部分元素在地壳中的重量百分数。表中数值表明：钛在地壳中的含量是十分丰富的。其分布序列为第九位，按金属计为第七位，如按结构金属计，仅次于铝、铁、镁，居第四位。比常见的铜、镍、锡、铅、锌等普通有色金属在地壳中的含量总和还要多十几倍。在岩石、矿物、土壤、砂粒，煤炭以及许多动植物中都发现有钛的存在。因此，如果按储量而论，钛不是一种

稀有金属，而是一个储量十分丰富的元素。

表 1-1 部分元素在地壳中的重量百分数

十进级	含量范围 %	元 素 及 其 重 量 百 分 数				
I	>10	O 47.2	Si 27.6			
II	10~1	Al 8.80	Fe 5.10	Ca 3.60	Na 2.64	K 2.60
III	1~10 ⁻¹	Ti 0.60	H 0.15	C 0.10		
IV	10 ⁻¹ ~10 ⁻²	Mn 0.09	P 0.08	S 0.05	Cl 0.045	
V	10 ⁻² ~10 ⁻³	Ni 0.008	Li 0.0065	Zn 0.005	Sn 0.004	Co 0.003

十进级	含量范围 %	元 素 及 其 重 量 百 分 数				
I	>10					
II	10~1	Mg 2.10				
III	1~10 ⁻¹					
IV	10 ⁻¹ ~10 ⁻²	Cr 0.02	Zr 0.02	V 0.015	Cu 0.01	N 0.01
V	10 ⁻² ~10 ⁻³	Pb 0.0016		Nb 0.001		

三、钛矿物分类及其一般特征

钛是一个十分活泼的元素，可与周期表中许多元素发生化合反应，特别是对氧的亲合力非常大。因此，自然界中没有游离态的元素钛存在，而是以TiO₂和钛酸盐等状态存在。

地壳中含钛1%以上的矿物约有80多种，但具有工业开采价值的主要钛矿物仅十余种（表1-2）。目前钛的工业原料主要是金红石和钛铁矿。储量很大的钛铁晶石很少被开采利用。

FeO-TiO₂系状态图如图1-1所示。

钛矿物所形成的矿床可分为岩矿床和砂矿床两大类。

1. 岩矿床 岩矿床是原生矿床，均为火成岩矿床。这类矿

表 1-2 具有工业开采价值的主要钛矿物

矿物名称	化学式	理论组成, 重量%	比重	硬度	颜色
金红石	TiO_2	$\text{Ti60}(\text{TiO}_2, 100)$	4.2~4.3	6~6.5	赤褐色、青黑色
钛铁矿	FeTiO_3	$\text{Fe36.8 Ti31.6}(\text{TiO}_2, 52.66 \text{ FeO} 47.34)$	4.72~4.79	5~6	黑紫色
板钛矿	TiO_2	Ti60	4.14	5.5~6	黄褐色
锐钛矿	TiO_2	Ti60	3.90	5.5~6	黄赤褐色
假板钛矿	Fe_2TiO_5	$\text{TiO}_2, 33.35 \text{ Fe}_2\text{O}_3, 66.65$	4.39	6.0	赤褐色~暗褐色
钙钛矿	CaTiO_3	$\text{Ti35.2}(\text{TiO}_2, 58.79)$	4.0	5.5	黄褐色
镁钛矿	MgTiO_3	$\text{TiO}_2, 66.47 \text{ MgO} 33.53$	4.05~4.03	5~6	暗褐色
红锰钛矿	MnTiO_3	$\text{TiO}_2, 52.97 \text{ MnO} 47.03$	4.54~4.58	5~6	褐黑色
钛铁晶石	Fe_2TiO_4	$\text{TiO}_2, 35.7 \text{ 2FeO} 64.3$	3.5~4.0	5~5.5	黑色
榍石	CaTiSiO_5	$\text{TiO}_2, 40.82 \text{ CaO} 28.57 \text{ SiO}_2, 30.61$	3.4~3.6	5~5.5	褐色~黄色
红钛铁矿	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$		4.25	5.5	
白钛矿	CaTiSiO_4	$\text{TiO}_2, 67.30 \sim 92.53$			
钙锶钛矿	CaCeTiO_3	$\text{TiO}_2, 54 \sim 59$			

床储量大，产地集中，往往是共生矿，除钛外还含有多种有用金属元素如铁、钒、钴、镍、铜、铬、锰等。岩矿床主要分布在北半球各国。这类钛矿床的主要矿物是钛铁矿、钛磁铁矿和钒钛磁铁矿，而金红石矿很少。钛铁矿常与其它矿物致密共生。与钛铁

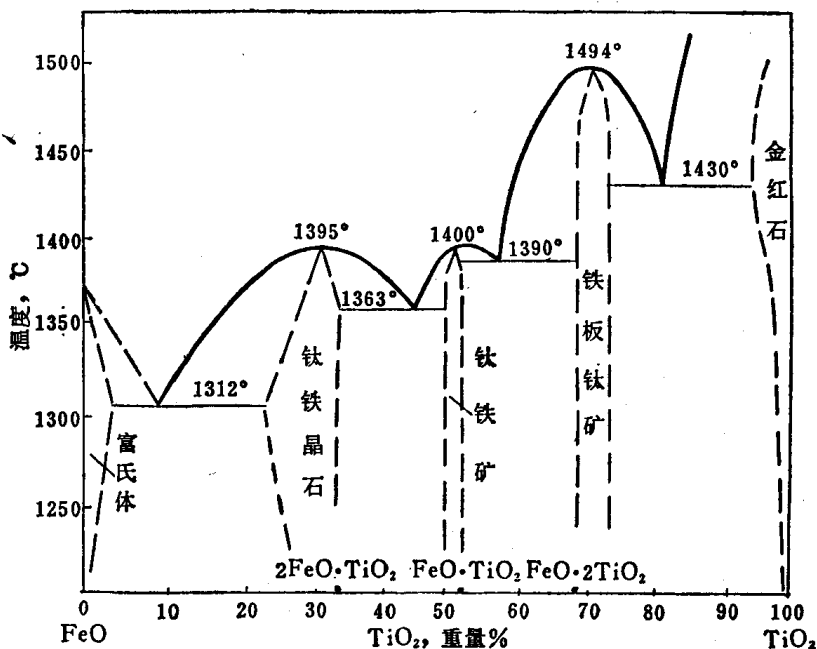


图 1-1 FeO-TiO₂系状态图

矿同晶型并常与之共生的矿物有磁铁矿 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)、镁钛矿 ($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)、红锰钛矿 ($\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$) 等。后两种矿物是由镁或锰大量的置换钛铁矿中的二价铁而导致的最终组成。通常在钛铁矿中只有部分二价铁被镁、锰置换。岩矿钛铁矿的特点是 FeO (相对于 Fe_2O_3) 含量较高， SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等杂质含量高，结构致密，用选矿方法不易将 TiO_2 与其它成分分离，所以精矿品位较低。经风化后的岩矿钛铁矿中的 FeO 含量相对降低，而其中 TiO_2 含量增加。

我国大庙矿、攀枝花矿，国外加拿大、挪威、苏联、美国等地区的钛铁矿均属岩矿类型，精矿的组成见表1-3、表1-4。

表 1-3 国内钛铁矿精矿的化学成分(%)

成 分	北 海		海 南	钦 州	苍 梧	大 庙	攀枝花
	海边风化砂矿	内河矿					
TiO ₂	58.35	52.35	49.57	51.75	50.38	43.04	45
总Fe	25.13	32.67				34.43	
FeO	9.08	38.86	38.30	35.46	40.39		35
Fe ₂ O ₃			8.06	9.14	5.94		8.5
MnO	1.43	1.73	2.89	2.81	2.66		1
CaO	0.39	微量	痕迹	痕迹	痕迹	0.38	1
MgO	微量	微量	0.61	0.99	0.73	1.32	5.5
SiO ₂	0.76	0.68	0.75	0.54	1.03	1.64	2.5
Al ₂ O ₃	0.79	0.45	0.15	0.16	0.16	1.23	1.5

表 1-4 国外钛铁矿精矿的化学成分(%)

成 分	岩 矿				砂 矿				
	美 国 纽约州	加 拿 大 阿 拉 德	挪 威 特 林 纳 斯	苏 联 乌 拉 尔	南 非 克 普 尔 莫 尔 根	印 度 奎 隆	斯 里 兰 卡	马 来 西 亚	澳 大 利 亚 卡 倍 尔
TiO ₂	44.4	34.3	43.9	44.0	49.50	60.60	53.13	55.30	54.57
FeO	36.70	27.50	36.00	31.4	37.20	9.25	19.11	26.70	25.15
Fe ₂ O ₃	4.40	25.20	11.10	16.9	10.50	24.18	22.95	13.00	16.34
SiO ₂	3.20	4.30	3.28	1.8	0.76	0.40	0.86	0.70	0.53
Al ₂ O ₃	0.19	3.50	0.85	约2.5	—	0.91	0.61	0.59	0.40
P ₂ O ₅	0.07	0.015	0.03	—	0.02	0.21	0.05	0.19	0.13
ZrO ₂	0.01	—	1.09	—	0.05	0.60	—	0.10	—
MgO	0.80	3.10	3.69	2.76	0.59	0.80	0.92	0.02	0.32
MnO	0.35	0.16	0.33	0.72	0.88	0.39	0.94	0.70	1.67
CaO	1.00	0.90	0.18	约1.3	—	0.15	0.26	0.50	0.30
V ₂ O ₅	0.24	0.27	0.20	—	—	0.15	0.19	0.07	1.18
Cr ₂ O ₃	0.001	0.10	0.03	—	0.16	0.12	0.09	0.03	0.04

2. 砂矿床 砂矿床系次生矿床, 属沉积矿床的一种, 大多分布在南半球的海滩和河滩上。这类矿床的主要矿物是金红石、钛铁矿。砂矿型钛矿物在形成过程中被风化、侵蚀而成为一种富集的含钛矿物。其中一些可溶成分被溶出, 同时又夹带了一些贵重矿物, 因此往往与锆英石、独居石等共生。这类钛矿物的特点是Fe₂O₃ (相对于FeO) 含量较高, SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO

等杂质含量较少，结构较松散，容易用选矿方法将 TiO_2 与其它成分分离，所以精矿品位较高。这是由于：这类钛铁矿在自然界中经风化，其原始矿物受到破坏，其中 Fe^{2+} 大部分氧化为 Fe^{3+} ，一小部分铁风化流失，使钛铁矿中 TiO_2 含量得到富集。经风化后，钛铁矿中可能有部分游离 TiO_2 。

我国及澳大利亚、南非、印度等地钛矿均属此类砂矿。其组成见表1-3、表1-4。

由表1-3、表1-4中可以看出：砂矿钛铁矿精矿中， TiO_2 含量一般都在50%以上；岩矿型钛铁矿精矿中 TiO_2 含量一般都在50%以下。据有关资料介绍：二价铁与三价铁的比例，在岩矿型钛铁矿中介于2.89~5.83的范围内；在海滨钛铁矿中这一比例就低得多，一般是在1.0以下，这要视风化程度而定。钛铁矿中的铁与二氧化钛的比例，以年代较远的、风化量较多的海滨钛铁矿来说，在0.35~0.40的范围内，年代较近的海滨钛铁矿则在0.50~0.60的范围内，纯钛铁矿的此项比例是0.70。原生岩矿的钛铁矿中铁与二氧化钛之比取决于伴生磁铁矿和赤铁矿的数量，约为0.75~1.0。

在月球上发现的钛铁矿，其化学组成 (TiO_2 52.6%、 FeO 45.3%、 MgO 1.23%) 与理论组成是相接近的。

四、钛矿储量及其开采

按目前技术和经济水平具有开采价值的钛资源，1973年美国地质调查局公布了42国的储藏量，总计为19.7亿短吨（以 TiO_2 计）。其中非洲储量居首位，占42%；其次是北美洲，占35%；东南亚占11%；欧洲占8%；澳洲占3%。另外，还估计了将来有希望开采的钛矿储藏量，约有16亿短吨（以 TiO_2 计）。这样，国外钛资源储量达到35.7亿短吨。

据推测，金红石的储量占钛矿物总量的0.3~1.0%。目前所知道的国外15个金红石产地的储量总计约为0.2~0.7亿短吨（以 TiO_2 计）。其主要产地是澳大利亚、塞拉利昂、巴西、墨西哥、美国、南非等。目前国外使用的金红石矿90%来自砂矿床，精矿

中 TiO_2 含量一般都在 95% 以上，是钛工业的优质原料。近年来国外天然金红石年产量约为 40 万吨左右，其中 90% 由澳大利亚生产。

目前国外（不包括苏联）钛铁矿年产量超过 500 万吨。其中 70% 来自砂矿床，主要产地在澳大利亚、美国、印度、斯里兰卡、马来西亚等；其余来自岩矿床，主要产地在加拿大、挪威、芬兰、美国、南非等。另外，苏联也是生产岩矿型钛铁矿较多的国家。国外目前开采的钛铁矿，除加拿大、挪威和苏联外，其中 CaO 和 MgO 含量都不超过 3%。

第二节 钛的物理—化学性质和机械性能

钛是银白色金属（其粉末为深灰色），从外观看略似钢。在周期表中钛位于第四副族。它的电子结构是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ，也就是钛属于未饱和 $3d$ 电子层的过渡元素。

钛的熔点高，密度小（比钢轻 43%），易加工成形，且具有优异的耐腐蚀性能。这些性能，尤其是机械性能在很大程度上取决于钛的纯度与预加工及热处理过程的工艺条件。纯度越高，加工越容易，但强度越低。钛中加入其它元素制成钛合金可获得更佳的性能。通常除使用工业纯钛外，最常用的合金有： Ti-6Al-4V 、 Ti-6Al-6V-2Sn 和 Ti-5Al-2.5Sn 等。

一、物理性质

钛的物理性质如下：

原子序数	22
原子量	47.90
热中子捕获截面，巴/原子	5.8 ± 0.4
α 钛晶格	六方晶格
α 钛晶格常数，埃	
a	2.9504 ± 0.0004
c	4.6832 ± 0.0004
c/a	1.5873
β 钛晶格	体心立方晶格

β 钛晶格常数, 埃	3.28 ± 0.003
25°C时纯钛密度, 克/厘米 ³	4.505
$\alpha \rightarrow \beta$ 转变时的体积变化, %	5.5
$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相变温度, °C	882
熔点, °C	1660
沸点, °C	3302
在熔点时的表面张力, 达因/厘米	1588
比热 (0~500°C), 卡/克·度	0.1386
熔化热, 卡/克分子	4450
相变潜热, 卡/克分子	990
蒸发热, 千卡/克分子	101.9
25°C时升华热, 千卡/克分子	111.7 ± 8.0
20°C时 α 钛的线性伸长系数, 度 ⁻¹	8.4×10^{-6}
传热系数, 卡/厘米·秒·°C	0.041
20°C时电阻率, 欧姆·毫米 ² /米	
高纯钛	0.42
工业钛	0.55
超导转变温度, K	0.38

蒸气压 L_p , 毫米汞柱

$$\text{固体 } \beta \text{ 钛 (298~1933 K)} \quad -27017T^{-1} - 6.768 \lg T \\ + 0.611 \times 10^{-3}T + 32.511$$

$$\text{液体钛 (1933~3575 K)} \quad -22328T^{-1} + 9.126$$

热容 C_p , 卡/度·克分子

$$\text{固体 } \alpha \text{ 钛 (298~1155 K)} \quad 5.296 + 2.458 \times 10^{-3}T$$

$$\text{固体 } \beta \text{ 钛 (1155~1933 K)} \quad 4.739 + 1.894 \times 10^{-3}T$$

$$\text{液体钛 (1933~3575 K)} \quad 8.5$$

二、化学性质

对于钛来说, 最重要、最稳定的化合物是四价的; 但是, 钛相当容易形成三价和二价的化合物。衍生的一价钛化合物大都是不稳定的。

当温度在-196至+500°C时, 在空气中钛具有很高的抗蚀特性。当加热至400~500°C时, 钛表面形成一层化学稳定性极高的