

海绵钛生产技术丛书

镁热法海绵钛生产

李大成 周大利 刘 恒 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

海绵钛生产技术

丛书

镁热法海绵钛生产

李大成 周大利 刘 恒 编著

北 京
冶金工业出版社
2009

内 容 简 介

本书共有9章,主要从基本原理、工艺流程和主要设备等方面介绍了镁热法海绵钛的生产。首先,从钛冶金发展、钛资源、钛的应用和钛的生产方法开始;接着分别介绍了钛及其重要化合物的性质、富钛料(人造金红石和钛渣)及粗 TiCl_4 的生产(沸腾氯化及熔盐氯化)、粗 TiCl_4 的精制。富钛矿生产涉及人造金红石的生产、钛渣熔炼、钛渣生产工艺流程和主要设备及生产实践,还有钛渣熔炼过程中的物料平衡及热量平衡,并列举了有代表性的生产实例等;然后主要从理论基础、生产准备、生产工艺和主要设备几个方面介绍了镁热还原法生产海绵钛、还原产物的真空蒸馏和海绵钛处理、 MgCl_2 的电解和粗镁的精炼等;最后介绍了海绵钛生产中的“三废”处理和工业卫生。

本书可作为钛厂职工的培训教材,也可作为钛业相关工程技术人员的参考书。另外还可以作为高等院校及中专院校有色及稀有金属专业老师和学生的教学用书或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

镁热法海绵钛生产/李大成等编著. —北京:冶金工业出版社,
2009.1

(海绵钛生产技术丛书)

ISBN 978-7-5024-4761-8

I. 镁… II. 李… III. 钛—海绵金属—镁热还原—生产工艺
IV. TF803.13

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第177266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 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 尚海霞 美术编辑 张媛媛 版式设计 张 青

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4761-8

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

2009年1月第1版,2009年1月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;16印张;385千字;245页;1-3000册

45.00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(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

丛书前言

钛及钛合金，由于其优良的理化性质和应用效能，在许多行业都有着广泛的用途。过去因为价格昂贵，钛很长时间主要用于国防军工，民用并不多。近年来，随着我国钛冶炼技术的进步，钛质量提高，生产成本降低，钛的应用领域不断扩大，销售量激增。在这种情况下，老钛厂不断扩产，新钛厂纷纷上马，钛工业呈现出蓬勃发展的趋势。钛行业迅速发展，钛方面的科技图书的需求明显加大。一方面，钛厂职工的培训需要教材；工程技术人员需要参考书；另一方面，很长一段时间以来，由于在高校教育中生产实习次数减少，课程设计和毕业设计取消，基本上都转向做论文，学生工程训练有所削弱，高校有色及稀有金属专业也需要这方面的教材和专著。因此，为适应社会需求和满足高校教学之需，我们编写了《镁热法海绵钛生产》、《海绵钛冶金过程工艺及设备计算》和《热力学计算在海绵钛冶金中的应用》三本书。力图从工艺原理、生产过程及设备方面，从理论和工程相结合的角度，比较全面、深入、定量地介绍和阐明海绵钛的生产。这套书的撰写资料主要来源于三个方面：一是作者长期从事教学、科研工作的经验和资料积累；二是国内外有关钛厂的生产实践；三是有关期刊文献和著作。书稿完成后，先后应邀在攀枝花钢企金沙钛业有限公司和攀钢集团钛业公司向职工、干部和工程技术人员进行了几次讲授，颇受大家欢迎和好评。现正式出版，供读者参考。

在编写这套教材过程中，得到恩师彭少方教授的鼓励 and 关心，得到攀枝花钢企金沙钛业有限公司汪智德总经理、张建安副总经理的大力支持，万仁述高级工程师也提供了一些资料，在此表示衷心的感谢。同时，对被我们引用了参考文献的著作者们谨致谢忱。这套书能顺利出版，得到了冶金工业出版社的大力支持，在此表示由衷的谢意。

由于水平所限，时间仓促，不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

本书除可作为钛厂职工培训教材和高等院校有色冶金专业学生教学用书外，还可供有关工程技术人员、研究设计人员参考。

编著者于四川大学

2008年9月

目 录

► 1 概论	1
1.1 钛冶金发展简史	1
1.1.1 钛的发现及实验室研究	1
1.1.2 钛的工业化生产	1
1.2 钛资源概况	4
1.2.1 钛在地壳中的分布	4
1.2.2 钛矿物的种类及其一般特征	5
1.2.3 钛矿物形成的矿床	6
1.2.4 钛矿的储量及其开采	9
1.2.5 国内外钛精矿的化学组成	13
1.3 金属钛的应用	15
1.4 金属钛的生产方法简介	22
► 2 钛及其重要化合物的性质	26
2.1 钛的性质	26
2.1.1 金属钛的物理性质和热力学性质	26
2.1.2 钛的化学性质	27
2.1.3 钛的力学性能	30
2.2 钛的重要化合物的性质	32
2.2.1 氧化物	32
2.2.2 卤化物及氯氧化物	35
2.2.3 碳化物、氮化物、硼化物及氢化物	40
2.2.4 钛的无机盐和有机化合物	43
► 3 富钛料（人造金红石和钛渣）生产	44
3.1 人造金红石的生产	44
3.1.1 选择性氯化法	45
3.1.2 还原—锈蚀法	46
3.1.3 稀硫酸浸出法	48
3.1.4 BCA 稀盐酸循环浸出法	49
3.1.5 浓盐酸浸出法	51
3.1.6 选—冶联合稀盐酸加压浸出法	52

3.1.7 稀盐酸流态化浸出法	54
3.2 钛渣熔炼	55
3.2.1 钛渣熔炼概况	55
3.2.2 电炉还原熔炼钛渣的原理	58
3.2.3 钛渣的物相结构、化学组成及主要物理性质	60
3.2.4 影响钛渣熔炼的主要因素	64
3.3 钛渣生产工艺流程	67
3.3.1 原料准备	68
3.3.2 电炉料制备	69
3.3.3 电炉熔炼	69
3.3.4 成品渣加工	70
3.4 钛渣生产的主要设备	70
3.4.1 破碎磨粉设备	70
3.4.2 电炉料制备设备	70
3.4.3 电炉设备	71
3.4.4 烧穿器和渣包	80
3.4.5 磁选设备	80
3.5 钛渣生产实践	80
3.5.1 原料准备	80
3.5.2 电炉料制备	81
3.5.3 电炉熔炼	82
3.5.4 成品渣加工	85
3.6 钛渣熔炼的物料平衡及热量平衡	85
3.7 有代表性的钛渣生产实例	87
3.7.1 QIT 公司的钛渣熔炼	87
3.7.2 南非理查兹湾公司 (RBM) 的钛渣熔炼	89
3.7.3 前苏联的钛渣熔炼	90
3.7.4 我国的钛渣熔炼	90
3.8 钛渣电炉冶炼的技术经济指标	91
3.8.1 我国某厂 6300kV · A 电炉的技术经济指标	91
3.8.2 前苏联半密闭电炉熔炼钛渣的主要指标	91
3.9 钛渣生产的发展方向	92
3.9.1 电炉的密闭化	93
3.9.2 设备的大型化	93
3.9.3 采用两段法炼钛渣	93
3.9.4 在旋流炉中熔炼钛渣	94
► 4 粗 TiCl_4 的生产——沸腾氯化及熔盐氯化	95
4.1 氯化过程的基本原理	95

4.1.1	氯化过程的热力学分析	95
4.1.2	氯化过程的动力学分析	103
4.1.3	影响氯化的因素	105
4.2	氯化工艺	106
4.2.1	氯化方法概述	106
4.2.2	钛渣的沸腾氯化	109
4.2.3	钛渣的熔盐氯化	128
► 5	粗 TiCl_4 的精制	135
5.1	精制的原理和方法	135
5.1.1	粗四氯化钛中杂质的分类	135
5.1.2	用蒸馏和精馏的方法除去高沸点杂质和低沸点杂质的 基本原理	137
5.1.3	除钒的原理和方法	138
5.2	精制工艺流程	142
5.3	精制主要设备	143
5.3.1	浮阀塔	143
5.3.2	铜丝塔	146
5.3.3	蒸馏釜	146
5.3.4	冷凝器	147
5.4	精制工艺	147
5.4.1	对粗 TiCl_4 的要求	147
5.4.2	精馏塔的操作	147
5.4.3	铜丝塔的操作	149
5.4.4	精 TiCl_4 的质量要求	150
► 6	镁还原法生产海绵钛	151
6.1	镁还原 TiCl_4 反应的理论基础	151
6.1.1	镁还原反应的热力学	151
6.1.2	还原反应的机理和动力学	153
6.2	生产准备	158
6.2.1	原材料准备 (加液镁工艺)	158
6.2.2	还原设备准备 (渗钛工艺)	160
6.3	镁还原 TiCl_4 的生产工艺和主要设备	160
6.3.1	工艺流程	160
6.3.2	镁还原生产过程及工艺条件的选择	161
6.3.3	还原结束及产品冷却、拆卸	163
6.3.4	还原过程可能发生的故障和处理	163
6.4	还原设备	164

6.4.1 还原反应器的类型及优、缺点	164
6.4.2 还原主要设备的结构	165
► 7 还原产物的真空蒸馏和海绵钛处理	170
7.1 真空蒸馏的理论基础	170
7.1.1 真空蒸馏的原理和过程	170
7.1.2 真空蒸馏动力学	172
7.2 真空蒸馏工艺流程和主要设备	174
7.2.1 还原—蒸馏分开式生产的工艺流程	174
7.2.2 I 形半联合法和倒 U 形联合法流程	175
7.2.3 真空蒸馏主要设备	177
7.3 真空蒸馏生产工艺	181
7.3.1 蒸馏设备的安装和准备	181
7.3.2 真空蒸馏过程及工艺条件的选择	181
7.3.3 真空蒸馏结束	182
7.3.4 真空蒸馏可能发生的故障和处理	183
7.4 海绵钛处理和提高产品质量的措施	183
7.4.1 海绵钛的处理	183
7.4.2 提高产品质量的措施	187
7.5 对镁热法海绵钛生产过程的评价	191
7.5.1 世界各主要海绵钛生产国近几年的产能和产量	191
7.5.2 我国海绵钛生产线情况统计	192
7.5.3 海绵钛生产过程的评价	193
7.5.4 海绵钛生产目前状况及发展趋势	195
► 8 $MgCl_2$ 的电解和粗镁的精炼	197
8.1 氯化镁电解的基本原理	198
8.1.1 电解的基本原理	198
8.1.2 电流效率和电能效率的计算	199
8.1.3 各种因素对电流效率的影响	202
8.2 镁电解的主要设备	208
8.2.1 电解槽	208
8.2.2 氯压机和阳极氯气处理系统	211
8.2.3 阴极气体处理系统	213
8.3 镁电解操作工艺	214
8.3.1 电解槽的烤槽和启动	214
8.3.2 电解槽的加料和排废电解质	215
8.3.3 出镁	216
8.3.4 出渣	216

8.3.5 电解槽的温度和极距	217
8.3.6 电解槽故障及消除方法	218
8.3.7 镁电解槽的节能	220
8.3.8 镁电解的安全技术	221
8.4 镁的精炼	222
► 9 海绵钛生产中的“三废”处理和工业卫生	225
9.1 “三废”处理	225
9.1.1 废气和废渣的处理	225
9.1.2 废水和废液的处理	228
9.2 工业卫生及安全	229
9.2.1 氯和一些氯化物对人体的危害及安全知识	230
9.2.2 放射性物质的危害	232
9.2.3 CO 的危害	232
9.2.4 安全防御措施	232
附录	235
附表1 常用钛化合物的基本性质	235
附表2 镁还原系各组分性质比较	235
附表3 TiCl_4 及其中所含杂质的某些性质	236
附表4 中国、美国、日本、前苏联海绵钛标准的主要技术指标	237
附表5 中国钛及钛合金牌号和化学成分 (GB/T 3620 · 1—1994)	239
参考文献	242

1 概 论

1.1 钛冶金发展简史

1.1.1 钛的发现及实验室研究

化学元素钛 (Ti)，于 1791 年由英国牧师兼业余矿物爱好者 W·格列戈尔 (William Gregor) 在一种黑色的磁铁矿砂中首先发现，它实际上是一种不知名的新元素的氧化物，当时就以发现它的地名墨纳昆城来命名这种氧化物为“墨纳昆”。1795 年，德国化学家 M·H·克拉普罗特 (M. H. Klaproth) 在研究矿物金红石时，也从中发现了这种元素。他把这种新元素的氧化物称为“钛土”。几年后证实，从这两种矿物中发现的所谓“墨纳昆”和“钛土”乃是同一种新元素的氧化物，并以希腊神话中的大力神泰坦 (Titans) 来命名这种新元素为钛 (Titanium)。

在很长一段时间内，人们一直把以含钛的磁铁矿精矿为原料，在高炉炼铁时产生的高炉渣中形貌与金属钛有些相像的钛的碳氮化物 ($\text{Ti}(\text{N}, \text{C})$) 误认为是金属钛。事实上，到了 1825 年才由化学家贝齐里乌斯 (I. J. Berzelius) 用金属钾还原氟钛酸钾 (K_2TiF_6) 的方法，在实验室第一次制得了真正意义上的金属钛，但其纯度很差，量又很少，不能供研究之需。之后瑞典学者尼尔森和彼得森 (Nilson & Petson) 又在 1887 年用钠热还原 TiCl_4 的方法制得了杂质含量 (质量分数) 小于 5% 的金属钛。因为量少，杂质多，无法对其理化性质进行研究，因此，对钛的各种性质仍然知之甚少。1895 年，Muasana 用碳还原 TiO_2 并随后精炼的方法，制得了杂质含量 (质量分数) 约 2% 的金属钛。直到 1910 年，也就是在发现钛元素 120 年之后，美国化学家亨特 (M. A. Hunter) 在前人研究的基础上，再次重复尼尔森和彼得森的方法，在抽除了空气的钢弹中，用钠还原高纯 TiCl_4 ，第一次制取了几克纯金属钛，这种纯钛杂质含量 (质量分数) 为 0.5%，热态时具有延性，冷态下却是脆性的。1925 年，V·阿克爾 (Van Arkel) 和 D·布尔 (De Boer) 用在灼热的钨丝上热分解 TiI_4 的方法，制出了无论在冷态或热状态下都具有优良延展性的纯金属钛。这为钛性质的研究创造了条件。这种制取纯金属钛的方法，因生产效率很低，且成本很高，无法用于大规模工业生产，但它是提纯金属钛的一种有效方法，所以，至今仍被用来小规模生产特殊用途的高纯钛。1938 年，卢森堡冶金学家克劳尔 (W. J. Kroll) 发展了钛的制备技术，发明了在内衬钼的反应器中，在惰性气体氩 (Ar) 的保护气氛下，用镁热还原纯 TiCl_4 制取金属钛的方法。镁热还原法和钠热还原法为组织钛的工业化生产提供了可能性。从这时起，开始对钛及其合金进行了广泛的研究。又经过 10 年时间的不断研究和改进，金属钛的生产终于从实验室走向了工业化生产。

1.1.2 钛的工业化生产

1948 年 9 月，美国杜邦公司发布了用克劳尔法 (镁热还原 TiCl_4 法) 工业生产海绵钛

取得成功的消息,其纯度在99%以上。当年美国总共生产了3t海绵钛。至此,终于实现了钛冶金工业规模生产,开辟了钛冶金工业的新纪元。到1950年秋,供实验用的钛总产量已增加到60t/a。1951年生产量为450t,1957年,美国海绵钛的产量猛增到15.5kt,1981年约为26.3kt,1985年达34kt。2005年降至8.9kt,2006年回升至12.3kt,2007年为14kt,估计2009年以后可产31kt。美国基本上都是采用镁热法生产海绵钛。由于天然金红石资源有限,因此进行了大量用人造金红石代替天然金红石的研究工作。还进行了电解法制取和精炼金属钛的工业试验,钛粉的生产也引起了极大的注意。

日本大阪钛公司于1951年开始在实验室成功地制得了20kg海绵钛,1954年制造了月产50t(每炉1t)的工业生产设备,奠定了日本海绵钛生产的基础。20世纪70年代以来,日本海绵钛生产量不断增加:1975年为7600t,1978年为9200t,1981年为24.80kt,2005年为30.6kt,2006年为39kt,2007年为39.7kt,预计2009年将跃升至60kt,2010年为66kt。日本海绵钛产品大量出口到美国。日本基本上是以金红石精矿和高钛渣为原料,采用镁热还原 TiCl_4 法进行海绵钛生产。今天,日本是世界上海绵钛生产技术最先进、质量最好、经济指标最优的国家。

英国因为镁原料缺乏,因此,过去英国海绵钛生产采取钠热还原法,产量约为2500t/a左右,唯一的一家钛厂(迪赛德厂)1994年关闭后,英国已退出世界海绵钛生产国之列。

在20世纪40年代以前,苏联开始生产钛铁合金和颜料二氧化钛。1947年开始海绵钛生产工艺的研究工作,1950年在苏联国立稀有金属研究所的实验工厂中,进行了金属钛的工业生产试验。与此同时,苏联航空材料研究所(BNAM)也参加了钛生产工艺的研究工作。该所对镁热法生产金属钛的过程,特别是在真空蒸馏纯化海绵钛及电弧熔炼生产致密金属钛方面做了大量的研究。到1952年基本上解决了钛原料的供应问题,从而奠定了钛金属工业生产的基础。1954年2月,在苏联的波多尔斯克化冶厂,用镁热法以工业规模生产出了第一批钛。不久,又在乌克兰扎波罗热市开展了第聂伯镁钛联合企业的设计和建设,1956年6月投产生产了首批海绵钛。1960年,在苏联乌拉尔的别列兹尼科夫镁钛联合企业开始生产海绵钛。1965年在哈萨克斯坦的乌斯季卡缅诺戈尔斯克镁钛联合企业投产。2005年,独联体三国的海绵钛总产量为45.75kt,2006年为56.5kt,2007年为67.5kt,预计到2009年和2010年皆为70kt。1977年,苏联掌握了TT-90牌号高质量海绵钛的生产。现在,俄罗斯Avisma-VSMPO厂是美国波音和欧盟空客的主要钛产品供应商。

全世界1955年生产钛2万t,1962年猛增到6万t,20世纪70年代达11万t,1990年达13万t,1992年达14万t,2005年为10.195万t,2006年为12.58万t,2007年为17.12万t,预计2009年可达25.1万t,2010年和2011年预计都将达到26.7万t。

我国于1955年在北京有色金属综合研究所(现为北京有色金属研究总院)开始钛生产工艺的研究工作,1958年以10kg/炉的实验室规模制取了第一批海绵钛。1959年在抚顺铝厂扩大至100kg/炉的小规模试生产,为我国海绵钛的生产奠定了基础。在20世纪60和70年代上海第二冶炼厂、湛江化工厂和遵义钛厂相继建立了。现在上海第二冶炼厂、湛江化工厂早已停产,遵义钛厂和抚顺钛厂还在继续生产。目前,还有多家海绵钛厂正在建设和准备建设中。

由上述可以看出,从矿物中发现元素钛到首次在实验室制出金属钛,经历了120年时

间，从实验室制得钛到实现工业规模生产又用了近半个世纪时间。钛冶金的发展历程之所以如此漫长，主要是因为钛的化学性质比较活泼，它与氧的化学亲和力很大，而其熔点又高，因此其提取冶炼技术相当困难和复杂。

元素钛虽然发现很早，在地壳中的丰度（克拉克值）也很大，但因其工业冶金到20世纪中叶才实现，工业应用年代又较晚，所以人们没有把它作为普通有色金属看待，而把它称之为“新金属”、“第三金属”，并归类为“稀有高熔点金属”之列（尽管它并不稀有）。又由于钛具有一系列优良特性，且是伴随着军事工业的需要而诞生和发展的，故曾称之为“战略金属”。今天，钛的应用范围和使用量又都有了很大发展，因此又被誉为“现代金属”。

金属钛的工业化生产，从1948年算起，至今不过60年历史，但却成为年产20万t的一个新兴工业门类，发展速度是很快的，大大超过其他有色金属生产的发展速度。过去世界上生产海绵钛的国家有5个（美、日、英、苏、中），目前因英国迪赛德钛公司已于20世纪90年代关闭，加之前苏联的解体，现产海绵钛的国家为6个，总生产能力约20万t/a。其中以独联体的3个国家产能最大，近7万t/a，钛的出口量也最多，其海绵钛产能和钛材加工能力约占世界总能力的1/3左右，在钛的生产及其应用方面有很丰富的经验和研发能力。

我国目前产能虽不很大，到2007年约为40~45kt/a，但我国发展潜力很大。在建钛生产线就有10多条，从发展态势看，估计数年以后钛产量将达15万t/a以上，将会成为世界第一钛生产大国。

2005~2006年世界海绵钛厂生产能力见表1-1。至今海绵钛的世界产量仍很小，根本原因在于成本太高。而成本高的根本原因又在于：

- (1) 工序多、流程长、生产周期长。从炼钛渣算起到产出海绵钛需时在15~20d以上，单是还原—蒸馏1~3t炉需5~6d；5t炉需8~10d。
- (2) 能耗太大。镁钛联合企业生产1t海绵钛的电耗在 $3.5 \times 10^4 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 以上（其中钛生产与镁电解各占约1/2）。
- (3) 过程不连续，间歇操作，劳动强度较大。
- (4) “三废”较多，处理费用高。
- (5) 原材料和设备费用贵，一次性投资大（1t海绵钛的建设投资约13万~15万元）。

表 1-1 2005~2006 年世界海绵钛厂的生产能力

序号	国 别	工厂或公司名称	工厂所在地	建厂年份	前两年生产能力/ $\text{kt} \cdot \text{a}^{-1}$	备 注
1	哈萨克 斯坦	乌斯季卡缅诺戈尔斯克 镁钛联合企业（现名 UKTMP）	东哈萨克斯坦	1965	23	全部镁热还原— 真空蒸馏
2	俄罗斯	别列兹尼科夫镁钛联合企业 （现名 AVISMA-VSMPO）	西乌拉尔	1962	28~30	
3	乌克兰	扎波罗热市第聂伯镁钛联合企业 （现名 ZAPOROZHYE）	南乌克兰	1957	8~9	

续表 1-1

序号	国 别	工厂或公司名称	工厂所在地	建厂年份	前两年生产 能力/kt · a ⁻¹	备 注
4	日本	大阪钛公司 (SUMITOMO)	尼崎兵库县	1952 ~ 1953	18 ~ 24	镁热法真空蒸馏
		东邦钛公司 (TOHO)	神奈川县茅崎	1953	12.5 ~ 15	镁热法真空蒸馏
5	美国	钛金属公司 (TIMET)	内华达州	1951	8.9	镁热法酸浸出
		俄勒冈冶金公司 (OREMET)	俄勒冈州	1967	5.4	镁热法氮吹扫
		国际钛公司 (现名 ATI 公司)			3.4	
6	中国	遵义钛厂	贵州省遵义市	1969	10	镁热法真空蒸馏
		抚顺钛厂	辽宁省抚顺市	1957	5	镁热法真空蒸馏
总 计					122.2 ~ 137	

1.2 钛资源概况

1.2.1 钛在地壳中的分布

钛在地壳（在矿物学和地质学上，地壳厚度假定为 16km，主要由岩石圈构成，此外还包括全部水圈和部分大气圈，这与地理学上对地壳的定义有别）中的含量，按摩尔分数计为 0.44%，按质量分数（即元素的克拉克值）计为 0.60%。

表 1-2 列出了元素在地壳中的丰度值（质量分数）。表中数值表明：钛在地壳中的含量是十分丰富的，其分布序列占第九位，按金属计为第七位，如按结构金属计，仅次于铝、铁、镁而居第四位，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、土壤、泥煤、烟煤、砂粒及许多植物中都有钛的存在，动物的骨、血中也含有钛。钛不仅广泛分布于地壳中，而且也广泛地分布在月球、恒星系及陨石中。因此，按其在地壳中的储量而论，钛并不稀有，而是一种储量十分丰富的元素。但由于冶炼技术复杂，工业生产年代较迟，以及产量不是很大等种种原因，钛仍被称为“稀有金属”。

表 1-2 元素在地壳中的丰度表

十进位序列	克拉克区间	元素及其丰度（质量分数）/%						
1	>10	O	Si					
		47.0	29.5					
2	1 ~ 10	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	
		8.05	4.65	2.96	2.5	2.5	1.87	
3	$10^{-1} \sim 1$	Ti	H	Mn				
		0.45	0.15	0.1				
4	$10^{-2} \sim 10^{-1}$	P	F	Ba	S	Sr	C	Zr
		0.093	0.066	0.065	0.047	0.034	0.02	0.017
		Cl	Rb					
		0.017	0.015					

续表 1-2

十进位序列	克拉克区间	元素及其丰度（质量分数）/%					
5	$10^{-3} \sim 10^{-2}$	V	Zn	Cr	Ce	Ni	Cu
		9×10^{-3}	8.3×10^{-3}	8×10^{-3}	7×10^{-3}	5.8×10^{-3}	4.7×10^{-3}
		Nd	Li	La	Y	Nb	Ga
6	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	3.7×10^{-3}	3.2×10^{-3}	2.9×10^{-3}	2.9×10^{-3}	2×10^{-3}	1.9×10^{-3}
		Co	Pb	Th	B	Sc	
		1.8×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1×10^{-3}	
		Pr	Gd	Sm	Dy	Tb	Ar
7	$10^{-5} \sim 10^{-4}$	9×10^{-4}	8×10^{-4}	8×10^{-4}	5×10^{-4}	4.3×10^{-4}	4×10^{-4}
		Be	Cs	Er	Sn	Ta	U
		3.8×10^{-4}	3.7×10^{-4}	3.3×10^{-4}	2.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}
		Br	As	Ho	Ge	Eu	W
8	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	2.1×10^{-4}	1.7×10^{-4}	1.7×10^{-4}	1.4×10^{-4}	1.3×10^{-4}	1.3×10^{-4}
		Mo	Hf	Tl			
		1.1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}			
		Lu	Sb	I	Yb	Tm	In
9	$10^{-7} \sim 10^{-6}$	8×10^{-5}	5×10^{-5}	4×10^{-5}	3.3×10^{-5}	2.7×10^{-5}	2.5×10^{-5}
		Cd					
		1.3×10^{-5}					
10	$< 10^{-7}$	Hg	Ag	Se	Os	Pd	He
		8.3×10^{-6}	7×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}	1.3×10^{-6}	1×10^{-6}
		Bi	Pt	Ru	Ne	Au	Ir
11	$< 10^{-8}$	9×10^{-7}	5×10^{-7}	5×10^{-7}	5×10^{-7}	4.3×10^{-7}	1×10^{-7}
		Te	Rh				
		1×10^{-7}	1×10^{-7}				
12	$< 10^{-9}$	Re	Kr	Xe	Ra	Pa	Ac
		2×10^{-8}	2×10^{-8}	3×10^{-9}	1×10^{-10}	1×10^{-10}	6×10^{-14}
		Po	Rn				
13	$< 10^{-10}$	6×10^{-14}	7×10^{-16}				

1.2.2 钛矿物的种类及其一般特征

钛是一个十分活泼的元素，可和元素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，而总是与氧结合在一起以二氧化钛和钛酸盐状态存在。钛是一个典型的亲石性元素。地壳中含钛 1%（质量分数）以上的矿物有 80 多种（TiO₂ 的质量分数大于 1% 的钛矿物有 140 多种），但主要的钛矿物只有十多种（见表 1-3）。钛最重要的原生矿物是金红石和钛铁矿，具有次要意义的钛矿物还有白钛石、钛磁铁矿、锐钛矿、红钛铁矿和钙钛矿等。实际上，目前只有金红石和钛铁矿

适合作金属钛生产和钛白工业的原料,个别国家如美国还用白钛石作氯化原料。一般说来,只有天然金红石和钛铁矿才能富集,形成可供工业开采的矿床。

表 1-3 重要的钛矿物

序号	矿物	化学式	结晶构造	TiO ₂ 的理论含量 (质量分数) /%	密度 ρ /g · cm ⁻³	莫氏硬度	颜色	条痕	磁性
1	金红石	TiO ₂	正方晶系	100	4.2 ~ 4.3	6 ~ 6.5	红褐色	浅褐色	无磁性
2	锐钛矿	TiO ₂	正方晶系	100	3.9	5.5 ~ 6	褐色	无色	无磁性
3	板钛矿	TiO ₂	斜方晶系	100	4.1	5.5 ~ 6	黄色到褐色	无色	无磁性
4	钛铁矿	FeTiO ₃	三方晶系	52.66	4.5 ~ 5	5 ~ 6	黑色	黑色	弱磁性
5	白钛石	TiO ₂ · nH ₂ O	(变质物)	组成不固定	3.5 ~ 4.5	4 ~ 5.5	灰黄色到褐色		非磁性
6	钙钛矿	CaTiO ₃	立方晶系	58.75	4.1	5.5	深褐色	灰白色	通常为非磁性矿物
7	榍石	CaTiSiO ₅	单斜晶系	40.82	3.5	5 ~ 5.5	黄色、褐色、绿色		
8	假板钛矿	Fe ₂ TiO ₅	斜方晶系	33.35	4.39	6.0	赤褐色暗褐色		
9	红钛铁矿	Fe ₂ O ₃ · 3TiO ₂	六方晶系	60.01	4.25		赤褐色		
10	钛磁铁矿	FeTiO ₃ · Fe ₃ O ₄	等轴晶系						强磁性
11	赤铁钛铁矿	FeTiO ₃ · Fe ₂ O ₃	三方晶系						弱磁性
12	钛铁晶石	Fe ₂ TiO ₄ (2FeO · TiO ₂)	等轴晶系	35.73	3.5 ~ 4.0	5 ~ 5.5	黑色		强磁性
13	镁钛矿	MgTiO ₃	三方晶系	66.46	4.03 ~ 4.05	5 ~ 6	暗褐色		
14	红锰钛矿	MnTiO ₃		52.97	4.54 ~ 4.58	5 ~ 6	褐黑色		
15	钙铈钛矿	CaCeTiO ₃		54 ~ 59	4.21 ~ 4.88				
16	钙铌钛矿	CaNbTiO ₃		34.95	4.13 ~ 4.26				

自然界中,钛经常与铁共生在一起。TiO₂ 可与 FeO、Fe₂O₃ 形成连续固溶体,从而形成许多不同配比组成的矿物。其中尤以钛铁矿(FeTiO₃ 或 FeO · TiO₂)最为重要。钛铁矿中 TiO₂ 含量波动很大,这与其成因和自然条件有关。实际上,钛铁矿是 FeO · TiO₂ 与其他一些杂质氧化物形成的固溶体,可用通式 $m[(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{TiO}_2] \cdot (1 - m)[(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3]$ 来表示。式中 m 为一小数。白钛石(TiO₂ · nH₂O)是一种 TiO₂ 含量高的蚀变钛铁矿。西澳大利亚和美国佛罗里达州有大量储藏;印度、斯里兰卡有少量产出。红钛铁矿(Fe₂O₃ · TiO₂)产于前苏联的萨摩特干斯克矿床。

1.2.3 钛矿物形成的矿床

钛矿物所形成的矿床可分为岩矿床和砂矿床两大类。

1.2.3.1 岩矿床

岩矿床是原生矿床，来源于岩浆，为火成岩矿床。这类矿床储量大，产地集中，往往是共生矿，除钛外常伴生多种有用的金属元素，如铁、钒、钴、镍、铜、锰、铬等。北半球的地区多为岩矿型矿床，如挪威、美国、加拿大、中国及独联体国家的矿床。这类矿床的主要矿物是钛铁矿、钛磁铁矿和钒钛磁铁矿，而金红石矿较少。在这类矿床中，钛矿物常与其他矿物致密共生。与钛铁矿($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$)同晶型且与之共生的矿物有磁铁矿($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，即 Fe_3O_4)、镁钛矿($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)、锰钛矿($\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$)等。后面两种矿物是由于镁或锰大量置换钛铁矿中的 Fe^{2+} 而形成的。通常在钛铁矿中只有部分 Fe^{2+} 被 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 置换。原生钛铁矿的特点是 FeO (相对于 Fe_2O_3) 含量较高，而 Fe_2O_3 含量相对较低，一般 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 2.9 \sim 5.8$ ； SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等杂质含量高，且矿石结构致密，脉石含量高，可选性差。 TiO_2 不易与其他成分分离，选出的精矿 TiO_2 品位较低(一般在 44% ~ 48% 之间)，而 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 含量(质量分数)较高(常在 5% ~ 7% 左右)，且选矿回收率也较低。钛的岩矿产地往往比较集中，储量也大，可大规模开采。经风化后的岩矿钛铁矿中，低价铁含量相对会降低，而 TiO_2 含量相对增加，如云南砂矿。世界上的大型岩矿钛矿产地有加拿大的 Allerd Lake 矿区；挪威的 Tellenis Mine 矿区；我国攀枝花西部地区的钒钛磁铁矿区。

有一类重要的铁矿资源就是钒钛磁铁矿，由于它储量丰富，并能形成巨大的矿床，从而具有重要的实际意义。下面作一简单介绍。

钒钛磁铁矿是一种多金属元素的复合矿，是以铁、钛、钒为主的多金属共生的磁性铁矿。钒绝大部分和铁矿物呈类质同象赋存于钛磁铁矿中，选矿时钒的走向主要是随铁精矿流动，高炉炼铁时几乎全部被碳还原成金属钒进入铁水，下一步转炉炼钢时，又被吹炼氧化成 V_2O_5 进入炼钢炉渣中。因此，钒钛磁铁矿已是当今钒生产的主要原料。钛在选矿时的走向，大体是进入钛磁铁矿精矿和留在磁选尾砂中的钛各占一半。铁精矿中的钛在高炉炼铁时绝大部分进入高炉渣。所以高炉渣也是一种重要的钛资源。磁选尾砂中的钛进一步选矿处理，可选出含 TiO_2 45% ~ 48% (质量分数)的钛铁矿精矿，这是目前国内外已大量成功利用的一种提钛原料。由于世界各地钒钛磁铁矿床的成矿条件不同，其矿物组成和化学成分差别较大；又因其可选性不同，所生产的钛磁铁矿精矿和钛铁精矿中的铁、钛、钒也有很大不同。

世界上钒钛磁铁矿矿藏资源分布较广。现已大量开采并获得利用的，主要有我国四川地区的攀枝花矿、南非的布什维尔德矿、芬兰木斯塔瓦拉、奥坦梅基矿、挪威罗德威矿、智利埃尔罗梅罗尔矿、前苏联卡契卡纳尔矿等。

世界各地钒钛磁铁矿资源储量概况见表 1-4。

表 1-4 世界各地钒钛磁铁矿资源储量概况

国 别	矿 产 地	储量/万 t	铁、钒、钛含量(质量分数)/%			备 注
			TFe	V_2O_5	TiO_2	
中 国	攀枝花矿区	107892.0	16.7 ~ 43.0	0.16 ~ 0.44	7.76 ~ 16.7	已开采利用
	白马矿区	120334.0	17.2 ~ 34.4	0.13 ~ 0.15	3.9 ~ 8.2	
	红格矿区	35451.1	16.2 ~ 38.4	0.14 ~ 0.56	7.6 ~ 14.0	
	太和矿区(西昌境内)	75120.0	16.6 ~ 18.1	0.16 ~ 0.42	7.7 ~ 17.0	

续表 1-4

国 别	矿 产 地	储量/万 t	铁、钒、钛含量(质量分数)/%			备 注
			TFe	V ₂ O ₅	TiO ₂	
前苏联	卡契卡纳尔矿区	88966.0	16.0 ~ 20.0	0.13 ~ 0.14	1.28	已开采利用
	中乌拉尔矿区	233260.0	14.0 ~ 38.0	0.19	2.80	
	斯托依连矿区	255060.0				
	别列金矿区	133800.0				
	克拉托姆克夏矿区	76050.0				
	卡恰克矿区	102560.0				
南 非	塞库库纳兰矿区	41935.0		1.73		已开采利用
	芝瓦考矿区	44636.0		1.76		
	马波奇矿区	54573.0		1.40 ~ 1.70		
	斯托夫贝格矿区	4219.0		1.52		
	比勒托利亚矿区	259.0	53.0 ~ 57.0	1.80	12.0 ~ 15.0	
	吕斯腾堡矿区	22327.0		2.05		
	诺瑟姆矿区	19722.0		1.80		
澳大利亚	巴位矿		35.0 ~ 40.0	0.45	13.0	已开采利用
	巴拉姆比矿	1500.0	26.0	0.70	15.0	
	科茨矿		25.4	0.54	5.4	
芬 兰	奥坦梅基矿	1500.0	35.0 ~ 40.0	0.45	13.0	已开采利用
	木斯塔瓦拉矿	400.0	17.0	0.36	4.1	
挪 威	特尔尼斯矿	30000.0	20.0		17 ~ 18	已开采利用
新西兰	北岛西海岸铁砂矿	不详	18.0 ~ 20.0	0.14	4.33	
美 国	阿拉斯加州	1832.0				未开采利用
	纽约州	22.65				
	怀俄明州	22.65				
	明尼苏达州	8.10				

前苏联的钒钛磁铁矿储量相当丰富,且开采量也较大。其主要矿床分布在乌拉尔地区。有卡契卡纳尔采选联合公司的古谢沃矿(Гусевогорск,露天开采),年产铁精矿约4500万t;中乌拉尔采选公司的卡契卡纳尔矿(Качканорск),年产铁精矿约760万t;第一乌拉尔矿(Первоуральск,露天采矿)等。这些铁精矿是下塔吉尔钢铁厂和邱索夫钢铁厂高炉炼铁的主要原料,也是前苏联生产钒的主要原料。另外,前苏联还有相当多钛含量高的钒钛磁铁矿,可供选别钛精矿,作为电炉冶炼钛渣的原料。

南非的布什维尔德(Bushveld)、罗伊瓦特(Rooiwater)、曼勃拉(Mambula)和尤萨斯温(Ususwane)等地区的火成岩复合矿中均有钒钛磁铁矿床。其中布什维尔德是目前南非提取钒、钛、铁的最主要基地。

挪威的特尔尼斯矿床是欧洲最大的钛矿山,主要用于钛精矿的生产。矿石储量约3亿t。原矿石含TFe 20%(质量分数),TiO₂ 17%~18%(质量分数),露天开采,年产矿石276万t,年产钛精矿30万t。钛精矿含TiO₂ 44%(质量分数),TFe 36%(质量分数),是生产海绵钛和钛白粉的重要原料。

美国钒钛磁铁矿储量极为丰富,阿拉斯加州、纽约州、怀俄明州、明尼苏达州均有钒