



TAI XILIE CONGSHU

• 钛系列丛书 •

主编 莫畏

钛冶炼

莫畏 董鸿超 吴享南 编著

Ti

Ti Ti



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

钛系列丛书

主编 莫 畏

钛 冶 炼

莫 畏 董鸿超 吴享南 编著

北 京
冶金工业出版社
2011

内 容 简 介

本书是《钛系列丛书》中的一本。本书主要介绍的是克劳尔法（即镁法）生产海绵钛工艺，包括富钛料的氯化、四氯化钛的精制和镁还原法生产海绵钛工艺。高纯钛生产也采用克劳尔工艺，所以一并在书内作介绍。最后，本书还介绍了亨特法（即钠法）生产海绵钛和钛粉生产工艺。

本书可作为钛业生产人员培训教材，也可供钛业科技人员、管理人员和大专院校师生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

钛冶炼/莫畏, 董鸿超, 吴享南编著. —北京: 冶金工业出版社, 2011. 7

(钛系列丛书)

ISBN 978-7-5024-5581-1

I. ①钛… II. ①莫… ②董… ③吴… III. ①钛—轻金属冶金 IV. ①TF823

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 100500 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 yicbs@cnmip.com.cn

责任编辑 尚海霞 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王贺兰 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5581-1

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 7 月第 1 版, 2011 年 7 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 9.875 印张; 261 千字; 298 页

35.00 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)

《钛系列丛书》编委会名单

主 编 莫 畏

编 委 莫 畏 张 翥 谢成木 马济民

谢水生 董天颂 杨绍利 盛继孚

罗远辉 贺金宇 张树立 刘长河

赵云豪 叶镇焜 邓青元 朱祖芳

王群骄 林乐耘 蔡建明 王武育

唐志今 马 兰 姚 超 徐斌海

庞克昌 李四清 敖进清 闫晓东

董鸿超 吴享南

本分册主编 莫 畏

《钛系列丛书》前言

钛是一种新金属，钛及钛合金也是一种性能优异的新材料，它被誉为现代金属。

钛及钛合金具有密度小、比强度高、耐蚀性能好、耐热性能优良、无磁等一系列特性，获得了广泛的应用。钛的工业化仅有六十余年历史，但已获得了迅速发展。2008年，全世界钛材年产量已达近13万t。

随着国民经济持续、高速发展，我国对钛的需求量迅速增长。2006年我国海绵钛和钛材的年产量均超过万吨，已进入世界产钛大国的行列，且已形成持续发展的态势。2008年我国海绵钛和钛材年产量分别达到4.96万t和2.77万t，名列世界前茅，成为产钛大国。这是件喜忧参半的事，喜的是我国钛工业已经崛起；忧的是钛业的产能已过剩，会影响产品经济效益。它表明钛业市场风险很大，投资应该谨慎。

与美、日、俄等世界产钛强国相比，我国钛业的技术水平仍有差距。我国要成为世界产钛强国还有相当长的路要走。其中，一件重要的基础性的工作是必须提高我国钛业的科研和生产技术水平。

为此，根据钛业技术的发展要求，我们编撰了《钛系列丛书》。这套丛书共9册，是许多专家智慧的结晶，也是为了总结钛业技术发展情况和提高我国钛业国际竞争力，我们做出的力所能及的贡献。

在编写过程中力求理论与实践相结合，做到既有理论论述，也有工艺实践；以工艺实践为重点，保持适当的理论深度和广度，同时在论述中力求做到避虚务实。

该丛书在编写过程中得到了许多同行专家的大力支持，特别是北京有色金属研究总院及其领导给予了大力支持和赞助，在此一并表示谢意。

该丛书涉及的技术领域很宽，而我们的写作水平有限，丛书中难免有不足之处，恳请读者批评指正。

编者 莫畏

2009年7月

前 言

中国钛冶金工业是依靠我国钛冶金专家和广大干部、工人一起自力更生、奋发图强创业 and 研发发展起来的。我国自 1954 年开始了钛冶金的研发，经过 20 世纪以后约 46 年的研发和创业，相继逐步建立了钛工业体系，使钛冶金工业初具规模。进入 21 世纪后，随着我国国民经济的飞速发展，钛工业迅速崛起。时至今日，我国已成为世界产钛大国。现在我国的海绵钛无论产能还是实际产量，都成为世界第一。

我国虽已成为产钛大国，但要成为世界钛业强国还需要走漫长的路。还必须要继续艰苦奋斗，继续提高我国钛冶金工业的技术水平和管理水平，同时，还必须要向国外同行学习先进技术和先进的管理。

本书主要介绍采用克劳尔法生产海绵钛工艺，包括制备四氯化钛、精制四氯化钛和镁还原制备海绵钛。同时，还介绍了高纯钛制备和肯特法生产海绵钛和钛粉。本书又总结了国内外海绵钛生产工艺的实践经验，以及我国需要改进的措施。

在 20 世纪，我国冶金工业开展了攀枝花矿的综合利

用攻关。其中，为攀矿钛资源的利用开展了全国性的研发攻关。今天，为了更好地总结这一科研成果，特地在制备四氯化钛一章中，集中总结了攀矿钛资源研发的成果。从而便于更好地总结经验，吸取教训，又可提高氯化冶金工艺的水平。

本书编写过程中参考了一些文献，对专家们的辛勤劳动在此表示感谢。此外，北京有色金属研究总院李文良和朱露对本书的编写工作提供了不少帮助，在此一并表示感谢。

本书编写分工为：第1章~第4章，由莫畏（北京有色金属研究总院）编写，由董鸿超（国资委有色金属老干部局）审校；第5章由莫畏和吴享南（北京有色金属研究总院）共同编写；第6章由莫畏编写。

由于水平所限，书中难免有不足之处，恳请读者批评指正。

编者 莫畏

2011年4月

目 录

1 概述	1
1.1 钛冶金工业的发展和展望	1
1.1.1 钛工业发展史	1
1.1.2 钛冶金的发展方向	3
1.2 海绵钛工业生产方法	7
1.2.1 制取钛的各种途径	7
1.2.2 镁还原法	8
1.2.3 钠还原法	12
1.2.4 镁还原法和钠还原法的比较	14
1.2.5 提高企业竞争力的措施	15
2 制备四氯化钛	17
2.1 氯化反应热力学	17
2.1.1 氯化冶金	17
2.1.2 加碳氯化反应	18
2.1.3 气相平衡组成和配碳比	22
2.1.4 反应热效应	24
2.2 流态化氯化动力学	26
2.2.1 流态化	26
2.2.2 流态化氯化中物料和流体的特性	34
2.2.3 建立良好流态化状态的条件	36
2.2.4 加碳氯化动力学	38
2.3 流态化氯化设备	44

2.3.1	流态化氯化工艺流程	44
2.3.2	流态化氯化炉	46
2.3.3	炉气后处理设备	55
2.3.4	原料准备设备	61
2.3.5	与日本设备相比较	62
2.3.6	改进设备和工艺	64
2.4	流态化氯化工艺	65
2.4.1	氯气及其准备	65
2.4.2	混合物料的准备	68
2.4.3	氯化炉的操作	70
2.4.4	流化质量判断和异常现象	73
2.4.5	氯化技术经济指标	74
2.5	攀矿钛渣的氯化工业实验	75
2.5.1	高温沸腾氯化法	77
2.5.2	无筛板流态化炉的流化氯化	78
2.5.3	熔盐氯化工艺	82
2.5.4	竖炉氯化	86
2.5.5	碳氮氧化钛低温流化氯化	87
2.5.6	钛铁矿的直接流化氯化	91
2.5.7	各种氯化工艺比较	94
3	精制四氯化钛	96
3.1	粗四氯化钛的成分和性质	96
3.1.1	杂质的分类和性质	96
3.1.2	杂质在 TiCl_4 中的溶解度	101
3.1.3	组元之间的分离系数	105
3.2	精制原理	106
3.2.1	物理法除高沸点和低沸点杂质	107
3.2.2	化学法除钒杂质	110
3.3	铜除钒时精制工艺流程和设备	117

3.3.1	工艺流程	117
3.3.2	蒸馏设备	118
3.3.3	精馏浮阀塔	120
3.3.4	工艺条件的选择	128
3.3.5	异常现象及处理	131
3.3.6	四氯化钛的储藏和运输	131
3.3.7	纯四氯化钛的质量规格	132
3.4	铝粉除钒时精制工艺流程和设备	133
3.4.1	概况	133
3.4.2	精制设备	135
3.4.3	精制工艺	136
3.4.4	安全操作	137
3.5	含钒泥浆回收钒和“三废”处理	138
3.5.1	含钒泥浆	138
3.5.2	回收钒技术	138
3.5.3	“三废”处理	139
4	镁还原制备海绵钛	140
4.1	镁还原反应原理	140
4.1.1	镁还原热力学	140
4.1.2	非均相成核和组分性质	142
4.1.3	还原机理	144
4.1.4	还原过程相态副反应	149
4.1.5	还原动力学	150
4.2	真空蒸馏原理	155
4.2.1	真空蒸馏过程和原理	155
4.2.2	真空蒸馏动力学	160
4.3	镁的制备	164
4.3.1	镁的性质	164
4.3.2	电解法制取金属镁	167

4.3.3 镁的精制	175
4.3.4 液镁输送	176
4.4 镁还原设备	177
4.4.1 工艺流程	177
4.4.2 还原—蒸馏设备	179
4.4.3 真空设备	187
4.4.4 成品处理设备	188
4.4.5 设备大型化效应	194
4.5 镁还原工艺	199
4.5.1 设备和原料的准备	199
4.5.2 镁还原工艺条件的选择	199
4.5.3 真空蒸馏工艺条件的选择	201
4.5.4 产品处理	204
4.5.5 异常现象和处理	204
4.6 产品质量	205
4.6.1 产品质量分析	205
4.6.2 产品质量现状	212
4.6.3 技术经济指标	213
4.6.4 海绵钛产品的质量标准	214
5 高纯钛	217
5.1 高纯钛	217
5.1.1 高纯钛及其特性	217
5.1.2 高纯钛的应用	218
5.1.3 高纯钛制取可能的途径	218
5.1.4 钛提纯的实践	220
5.1.5 高纯钛生产工艺	224
5.2 制备高纯海绵钛	225
5.2.1 制取高纯 TiCl_4	226
5.2.2 制备高纯镁	228

5.2.3 使用高纯氩	229
5.2.4 还原制取高纯海绵钛	229
5.3 碘化物热分解提纯钛	231
5.3.1 基本原理	231
5.3.2 主要设备	235
5.3.3 操作过程	237
5.3.4 技术经济指标的控制	238
5.3.5 碘化法改进工艺	239
5.4 高纯钛熔炼和加工	241
5.4.1 高纯钛铸锭	242
5.4.2 高纯钛材加工	242
6 钠还原法制备海绵钛和钛粉	243
6.1 钠还原反应的理论基础	243
6.1.1 还原热力学	243
6.1.2 还原过程和动力学	248
6.2 水洗浸出和真空干燥的理论基础	255
6.2.1 水洗浸出的基本原理和动力学	255
6.2.2 真空干燥的基本原理和动力学	260
6.3 钠的准备	261
6.3.1 钠的性质	261
6.3.2 钠的制取	265
6.3.3 钠的精制	269
6.3.4 液钠的处理技术	271
6.4 钠还原工艺流程和主要设备	273
6.4.1 钠还原工艺流程	273
6.4.2 钠还原主要设备	275
6.4.3 还原产物处理设备	277
6.5 钠还原工艺及产品质量分析	279
6.5.1 对设备组装的要求	279

6.5.2	一段钠还原工艺条件的选择	279
6.5.3	还原产物处理的工艺条件	282
6.5.4	异常现象及处理	284
6.5.5	海绵钛中杂质分布规律和影响因素	284
6.6	钠还原法工艺制取钛粉	287
6.6.1	钠还原法海绵钛质量	287
6.6.2	一段法生产钛粉	288
6.6.3	钛的粉末冶金工艺和特点	290
6.6.4	钠还原法钛粉的竞争力	291
6.6.5	钠还原法生产钛合金粉	293
6.6.6	连续化制造钛及钛合金粉	294
6.6.7	关于我国建立钠还原法钛粉生产线的建议	296
参考文献		297

1 概 述

1.1 钛冶金工业的发展和展望

1.1.1 钛工业发展史

1791 年, 英国牧师 W. 格雷戈尔 (Gregor) 在黑磁铁矿中发现了一种新的金属元素。1795 年, 德国化学家 M. H. 克拉普鲁斯 (Klaproth) 在研究金红石时也发现了该元素, 并以希腊神 Titans 命名之。1910 年, 美国科学家 M. A. 亨特 (Hunter) 首次用钠还原 TiCl_4 制取了纯钛。1940 年, 卢森堡科学家 W. J. 克劳尔 (Kroll) 用镁还原 TiCl_4 制得了纯钛。从此, 镁还原法 (又称为克劳尔法) 和钠还原法 (又称为亨特法) 成为生产海绵钛的工业方法。美国在 1948 年用镁还原法制出 2t 海绵钛, 从此进入了工业生产规模。随后, 日本、前苏联和中国也相继进入工业化生产, 先后陆续成为主要的产钛大国。

钛是一种新金属, 由于它具有一系列优异特性, 被广泛用于航空、航天、化工、石油、冶金、轻工、电力、海水淡化、舰艇和日常生活器具等工业生产中, 它被誉为现代金属。

金属钛生产从 1948 年至今, 才有半个世纪多的历史, 它是伴随着航空和航天工业而发展起来的新兴工业。它的发展经受了数次大起大落, 这是因为钛与飞机制造业有关的缘故。但总的来说, 钛发展的速度是很快的, 它超过了任何一种其他有色金属的发展速度。这从全世界海绵钛工业发展情况可以看出: 海绵钛生产规模 20 世纪 60 年代为 60kt/a, 80 年代为 100kt/a, 1990 年实际产量达到 105kt/a。近几年, 世界几家海绵钛生产厂家及其生产能力见表 1-1。

表 1-1 世界几家海绵钛生产厂家及其生产能力 (kt)

国 别	厂 商	2006 年		2007 年		2008 年	
		产能	产量	产能	产量	产能	产量
日 本	住友钛	15	15	16	16	16	16
	东邦钛	24	24	24	24	24	24
美 国	Timet	8.9	8.9	12	12	12	12
	ATI	3.4	3.4	5.1	5.1	7	6.8
俄罗斯	Avisma	29.5	29.5	38	36	38	32
乌克兰	Zaporozhye	9	9	12	11	12	9.5
中 国	遵义钛业和 抚顺金铭钛业等	30	18	58	45.2	71	49.6
总 计		142.8	125.8	188.1	170.3	203	172.9

2000 年后, 因国际市场上以美国波音 B777 和欧洲空客 A380 为代表的大型民用飞机大批量采购单对钛的需求, 加上民用工业用钛也大幅度增加, 钛市场出现供不应求的状况, 各厂家正满负荷生产。2005 年, 海绵钛实际产量超过 100kt。预计今后数年世界钛产能会继续增长, 钛工业将呈现出一派欣欣向荣的景象。现在, 各厂家纷纷扩建或新建。2006 年, 海绵钛产能达到创纪录的 120kt/a 规模, 其中, 中国海绵钛产量也达 18kt/a, 这表明中国已成为名副其实的世界产钛大国。中国钛工业正在稳步和迅速前进, 并已经开始崛起。2008 年, 海绵钛生产已达到创纪录的水平。世界海绵钛年产量已达 173kt, 中国海绵钛年产能已超过 71kt, 实际产量为 49.6kt, 居世界第一。

目前, 生产海绵钛的国家主要有日本、美国、俄罗斯、哈萨克斯坦、乌克兰和中国。

妨碍钛应用的主要原因是价格贵。可以预料, 随着科学技术的进步和钛生产工艺的不断完善, 以及企业生产能力的扩大和管理水平的提高, 钛制品的成本会进一步降低, 这样就必然会开拓出更广泛的钛市场。

1.1.2 钛合金的发展方向

1.1.2.1 克劳尔法的技术进步

克劳尔法是以镁还原—真空蒸馏法（MD 法）为代表的海绵钛生产工艺。目前有了长足的进步，其中以日本住友公司和东邦公司的技术最先进，具体表现在以下 4 个方面：

（1）规模大，流程封闭。钛厂的规模都在 10kt/a 以上，均为镁钛联合企业。这些企业实现了流程封闭，使 Mg、 MgCl_2 和 Cl_2 在系统内部循环。电解氯气直接送氯化车间，还原产物 MgCl_2 直接送电解车间，电解出的热镁直接送至还原炉内，减少了热能的损耗。流程内吨钛净镁耗降至 11kg 的水平，并且减少了“三废”，改善了环境。

（2）技术革新成功，采用了最先进的技术。氯化中采用了流态化氯化技术；精制中采用了矿物油除钒方法；还原采用了还原—蒸馏一体化工艺，使用了倒 U 形和 I 形大型联合法设备；镁电解中采用了新型的双极性电解槽的电解工艺。

（3）设备大型化。采用大型的流态化氯化炉，日炉产 TiCl_4 达 100t 以上。镁还原炉炉产海绵钛达 8 ~ 10t。双极性镁电解槽电解电流达 100 ~ 110kA，电流效率达 80%，镁电解生产能力增加 40%，镁电解能耗已降至 9500 ~ 9300kW · h/t，吨钛总电耗降至 15700kW。

（4）产品质量优质化。优质海绵钛（HB ≤ 90）率达 70%。

（5）生产过程实现机械化和自动化。各工序作业采用了计算机自动控制，极大地提高了劳动生产率，而且技术指标先进。

海绵钛生产的技术进步，使生产能力增加，产品质量提高，能耗降低，产品成本大大降低。

1.1.2.2 亨特法制钛的新进展

美国国际钛粉末公司（ITP）重新启用了钠还原法实现钛和钛合金粉的连续化生产，2007 年生产钛粉 1800 多吨，为制钛连续化开创了先例。