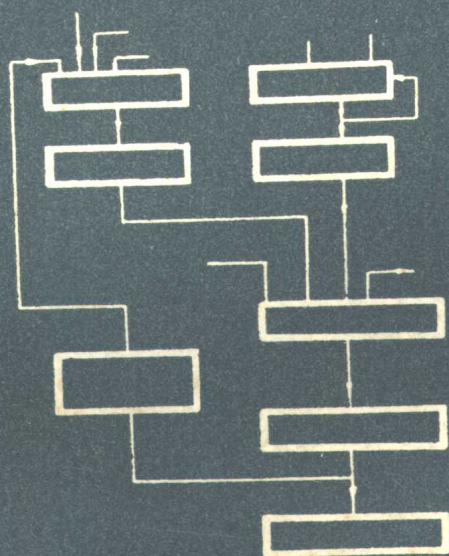


国外钒钛

第七辑 镁热法生产海绵钛



科学技术文献出版社重庆分社

镁热法生产海绵钛

В.В.РОДЯКИН

В.Э.ГЕГЕР

著

В.М.СКРЫПНЮК

冶金工业部贵阳铝镁设计院
工 艺 三 科 译

科学技术文献出版社重庆分社

一九七五年 重庆

国外钽钛 (第七辑)

镁热法生产海绵钛

冶金工业部贵阳铝镁设计院工艺三科编辑
中国科学技术情报研究所重庆分所
科学技术文献出版社重庆分社 出版
重庆市市中区胜利路91号

新华书店重庆发行所 发行
陕西省宝鸡市人民印刷厂 印刷

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 4.6 字数: 14.8万
1975年9月第1版 1975年9月第一次印刷
印数: 2800

统一书号: 15176·106 定价: 0.50元

前 言

本书根据苏联《冶金工业出版社》出版的《镁热法生产海绵钛》（1971年莫斯科版）翻译而成。全书共分八章，介绍了钛的物理化学性质、镁热法生产海绵钛的理论基础、工艺过程和设备结构以及消除操作事故的措施等。

遵照毛主席“**洋为中用**”的教导，我们翻译了这本书，向读者提供苏联的镁热法生产海绵钛发展情况，以便在工作中参考。翻译时略去了序言部分，并对原书的明显错误和吹虚之处作了纠正。希望读者继续分析批判。

本书由冶金工业部贵阳铝镁设计院工艺三科翻译，中国科技情报研究所重庆分所冶金组编校。

由于我们水平所限，难免有缺点、错误，恳请读者批评指正。

目 录

概 论

第一章 总 论	(2)
苏联钛工业的发展.....	(2)
钛的应用及其物理-化学性质和机械性能	(2)
钛的制取方法.....	(6)
第二章 还原用的四氯化钛的准备	(7)
物理-化学性质	(7)
制法.....	(7)
四氯化钛中的杂质.....	(8)
四氯化钛的净化方法.....	(11)
第三章 还原用的镁的准备	(14)
物理-化学性质	(14)
制法.....	(15)
镁中的杂质.....	(15)
液态镁的输送.....	(17)
精炼.....	(19)
第四章 用镁还原钛及真空蒸馏反应物的理论基础	(23)
镁与四氯化钛相互作用的热力学分析.....	(23)
镁热法还原钛的主要规律.....	(26)
镁和四氯化钛相互作用的动力学性质和机理.....	(30)
在真空中从反应物排除挥发性杂质的机理和动力学.....	(33)
残留氯的性质及其对海绵钛质量的影响.....	(37)
第五章 镁热法生产海绵钛的设备和工艺流程	(39)
于分开的设备中生产海绵钛.....	.. (39)
半联合设备生产钛.....	.. (40)

生产钛的综合流程.....	(40)
用钻削出反应物的方法生产钛.....	(41)
第六章 镁热法生产海绵钛的设备.....	(41)
还原设备的结构.....	(42)
蒸馏器的结构.....	(46)
带返回蒸馏罐的设备的结构特点.....	(48)
镁热法生产钛的真空设备.....	(49)
海绵钛块的取出、破碎、分级、混合和储存的设备.....	(53)
第七章 镁热法生产海绵钛的工艺流程.....	(56)
还原.....	(56)
真空蒸馏.....	(61)
海绵钛块的破碎、分级、混合和包装.....	(64)
第八章 改进镁热法生产钛的途径.....	(68)
海绵钛生产的标准化.....	(68)
间断法生产钛的改进和新的途径.....	(70)
参考文献.....	(71)

概 论

1789年,英国业余矿物学家B.M. 格利高尔在研究含钛的磁铁矿(钛铁矿)时,发现了钛的氧化物。该矿是在康沃耳半岛沿岸的麦纳昆城附近找到的。开始把这个新元素叫做“麦纳昆”。

1795年,德国化学家M. 克拉普罗特(Martin Klaproth)从金红石矿物中找到了“钛”元素,称之为“钛土”,它是氧的化合物。稍后他又指出,“麦纳昆”和“钛土”是同一化合物。为了给新元素命名,克拉普罗特给它取了一个日尔曼神话中的离奇的女王巨神的名字,这就是“钛”。

在克拉普罗特发现钛以后,曾有许多制取金属钛的尝试,但没有任何人取得成功。1805年 Вокелэн在锐钛矿中发现了钛,并指出,锐钛矿与金红石的区别仅仅在于结晶构造。1823年,英国学者沃拉斯顿(Wollaston)得出了这样的结论,即在炼铁厂的渣中发现结晶游离的钛。过了33年以后,德国化学家韦勒指出,沃拉斯顿所谓的晶体是该金属的氮和碳的化合物。大概,沃拉斯顿和韦勒所谓的结晶,是氧化物或与其他元素的化合物的某种变态。1825年,著名的瑞典化学家伯齐利厄斯(Berzelius)作了用金属钠还原氟钛酸钾制取钛的试验。但是,他所获得的钛,被多种杂质所沾污。因此,对于钛的性能,仍然不得而知。

1875年发表的苏联科学家Д. М. Кириллов的小册子〔1〕,记述了他在莫斯科科学院用自己的方法完成的工作成果。但是,在沙俄时代 Д.М. Кириллов的研究未被发现。一直到1910年时,美国化学家亨吉尔(M. Хантер)才在实验室中成功地制取了几克金属钛,其杂质含量达0.5%,在冷态下易碎。

1887年,Нильсон和Петерсен在钢弹桶中,用钠还原四氯化钛,得到了含杂质量5%以下的金属钛。在发现钛和制取较为纯净金属的过程中,强活性

被认为是从自然化合物中提取钛和在随后使钛加工复杂的原因。其困难主要在于钛对于氧、氮、碳和其他元素有高的化学亲和力。

1925年,Ван.Аржелъ和Де. Бур用碘化钛热解离的方法,得到了消除气体杂质的金属钛,这种方法,可以相当准确地研究其物理、化学和机械性能。目前,这种方法是制取纯钛的主要方法之一。但是,用碘化法制钛,由于其生产率很低和成本高,所以,是没有工业前途的。

开始工业生产钛,大概只能是在1940年克劳耳(W.J. Kroll)研究镁热法还原四氯化钛之后〔2〕*,从这时起,开始了钛和钛基合金的广泛的研究。

钛在地壳中分布很广,在元素中占第十位(氧,硅,铝,铁,钙,钠,钾,镁,氢和钛),可以存在于所有的火成岩和水成岩中。在土壤、泥煤、煤炭、很多植物、动物的骨和血中也都有钛。在地壳中它的重量含量是0.61%。钛不仅广泛地分布在地壳中,也广泛地分布于月球、恒星系的大气层和陨石中。

在地壳上存在的钛,呈二氧化钛和钛酸盐的形式。已知的,大约有70种钛的矿物,其中有工业价值的是钛铁矿、金红石、钙钛矿和榍石。

在各类形式的钛原料中,苏联目前主要是钛铁矿。国外有金红石和钛铁矿。钛铁精矿中的杂质含量远大于金红石精矿。

苏联,在建立了镁热法生产流程并同时确立了运用于工业中的设备结构后,一开始就可以制取高质量的海绵钛。苏联在制取海绵钛过程的合理化和研究新的更完善的方法的科学研究领域内,在世界科学界占有重要地位。苏联钛工业有大量成就,这些成就已被苏联钛的生产工艺所证实。镁热法生产钛继续在苏联占主导地位。其发展速度不只是由于新的生产能力的形成,同时也是由于不断改进和完善现有的工艺流程的结果。

* 美国专利No2205854, 1940.6.25

第一章 总论

苏联钛工业的发展

由А. Е. Ферсман建议成立的原料委员会, 于1915年在俄罗斯第一次进行了钛的地质、化学和冶炼方面的研究工作。当时的学者Д. С. Белянкин, М. С. Максименко等〔4〕参加了这项工作。委员会的工作内容主要是解决以下问题〔5〕:

1. 钛颜料的生产;
2. 用钛精炼普通钢和冶炼特种合金钢;
3. 获得超硬度物质——氮化物、碳化物、硼化物;
4. 应用四氯化钛作发烟物质;
5. 为发动机燃料寻找无害的防爆剂等等。

在Н. П. Сажин领导下, 苏联于1947年开始了生产钛的工艺方法的研究工作。为了研究从四氯化钛制取金属钛的方法, 在国立稀有金属研究所合金实验室中, 在Я. М. Липкес的领导下, 组成了一个不大的班子, 以后很快发展为独立的实验室〔3〕。在研究还原四氯化钛的一系列工艺方法后, 在苏联的条件下, 选定较经济合理的镁热法, 作为大规模生产的方法。

1950年在国立稀有金属研究所的实验工厂中, 组织了金属钛的工业生产。这一年, 航空材料研究所(ВИАМ)参加了钛工艺的工作。С. Г. Глазун领导的合金实验室, 就镁热法生产钛的过程, 特别是在真空分离海绵钛和在真空电弧炉内熔炼钛方面做了大量工作。

到1952年解决了钛原料的基本问题, 在此基础上, 建立了钛金属的工业生产。

苏联的其他科学研究机构逐步加入了钛的研究工作。

中央黑色冶金研究所, 集中地研究了氯化钙法制取金属钛和熔炼钛渣的方法〔3〕。苏联科学院 А. А. Байков冶金研究所, 广泛地研究了钛渣熔炼、钛渣的组成、钛化合物、钛渣和精矿的氯化, 以及用其他方法制取金属钛〔4〕。从1954年开始全苏铝镁科学研究所(ВАМИ)、全苏电工研究所(ВЭИ)、苏联科学院地球化学研究所(ГЕОХИ АН СССР)等

参加此工作后, 钛的研究工作取得了迅速发展。为了在苏联生产钛, 根据这些研究所的研究成果, 特别是全苏铝镁科学研究所和国立稀有金属研究所的研究成果, 又研究了大生产能力的设备, 这就使苏联可能实现钛的大规模生产。

1954年2月, 在波多尔斯克化工冶金工厂(Подольский Химико-металлургический завод)以工业规模, 用镁热法生产了第一批钛。该工厂的设计, 是在国立特殊工程设计院一分院(ГСПИ-1)和国立稀有金属研究所的研究设计工作基础上完成的。与波多尔斯克化工冶金工厂掌握钛生产的同时, 在扎波罗热城进行了第聂伯钛镁厂的设计和建设。该厂建厂期限较短, 1956年6月生产出首批钛。该厂生产工艺系镁热还原法〔6〕。

在此期间, И. П. Гардин领导的协调委员会进行了其他方面的配合研究〔7〕。

1960年, 别连兹尼柯夫钛镁联合企业开始生产钛, 而在1965年, 乌斯切卡明诺哥尔斯克钛镁联合企业又投入生产〔6〕。这些企业的主要工艺都是镁热法。

1956年, 在扎波罗热建立了国立特殊工程设计院一分院, 该院于1960年组织了科学研究部。1964年, 以该研究院为基础, 组成了全苏钛金属研究设计院。

在完善镁热法生产钛的事业中, 苏联的科学家、工程师、结构师、工长和工人们付出了大量的创造性和建设性的劳动。成千上万的企业人员, 对发展钛工业作出了巨大贡献。在改善装备和设备、提高金属质量和改善生产组织方面, 工厂的工程师和工人们也进行了大量的工作。

钛的应用及其物理-化学性质和机械性能

物理性质

钛是银白色金属, 从外表看略似钢。在门捷列夫周期表中它位于第四族。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。它的性质依其形态和存在的杂质而显著变化〔8〕。下面列举钛的物理性质〔8、9〕:

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℃时纯钛密度, 克/厘米 ³	4.505
可压缩性, 厘米 ³ /公斤	0.80×10^{-6}
在熔点时的表面张力,	
达因/厘米	1588
20℃时 α 钛的线性伸长系	
数, 度 ⁻¹	8.4×10^{-6}
相变温度, ℃	882.5
熔点, ℃	1660 ± 10
沸点, ℃	3262
$\alpha \rightarrow \beta$ 转变时的体积变化, %	5.5
熔化热, 卡/克分子	5000
相变潜热, 卡/克分子	1050
蒸发热, 卡/克分子	102500
比热, 卡/克·度	$4.61 + 1.91T \cdot 10^{-3}$
传热系数, 卡/厘米·秒·度	0.041
比电阻, 微欧姆/厘米	
高纯钛	42
工业钛	55
超导临界温度, °K	0.38
磁导率	1.00005
传音速度, 米/秒	4975
升华热, 卡/克原子	112.763
电子输出功, 电子伏	4.05 ± 0.1
超导临界温度, °K	1.77
比磁导率 (18℃)	1.2×10^{-6}

钛有五个同位素, 其质量数分别为: 46、47、48、49和50。与基本线相当的是质量数为48的同位素。如果取同位素48的含量为100, 那么其他同位素的相应量可用下数表示: 46—10.82; 47—10.56; 49—7.50; 50—7.27。也发现有少量的其他同位素, 其量估计如下: 42—0.001; 43—0.01; 44—0.002; 45—0.002; 51—0.0001; 52—0.0001; 53—0.0001 和 54—0.004 [8]。

在1200—2000°K区间内, 固体 β 钛的蒸汽压与温度的关系可用如下方程表示:

$$\lg P = 10.5772 - \frac{24644}{T} - 2.30 \times 10^{-5} T$$

其中P用毫米汞柱。

液体钛的蒸气压与温度关系用下式是正确的:

$$\lg P = 6.255 - \frac{22110}{T}$$

直至沸腾温度。

关于固体钛的比热、热焓量和熵的数据归纳在表1中 [8]。

在温度自-200至+1000℃之间, 已测得与铂偶间的电动势。当冷端为0℃时, 电动势在-0.4至+13微伏之间。

当使用工业钛时, 在很宽的区间内, 从 α 钛过渡到 β 钛, 未发现电动势的突变。

钛是顺磁性的, 在温度为-170℃时, 它的磁导率为 1.6×10^{-6} 厘米³/克, 当温度为-80℃时, 它下降到 1.25×10^{-6} 厘米³/克, 在20℃时, 停留在这个数值上。

钛具有低的热传导性, 50℃时, 等于0.037卡/厘米·秒·度。

含0.7—2.0%碳的钛, 其运动粘度, 由1730℃时的0.89厘施 (CCT), 逐步下降至1920℃时的0.37厘施。

化学性质 [8、10]

对于钛来说, 同原子的电子层结构相当, 而最有代表性的化合物是四价, 但是, 钛相当容易形成三价和二价的化合物。衍生的一价钛大都是不稳定的, 它的化学性质还不够清楚。

高温下钛具有很高的化学活性, 并同卤族元素、氧、硫、碳、氮及其他元素进行强烈的相互反应。在室温下钛可与氟化合, 350℃时可与氯, 360℃时可与溴, 400℃时可与碘化合。微细的钛尘是有爆炸危险的。

氢、氮、氧和碳同钛相互作用时, 显著地改变它的性质。

当温度在-196至+500℃时, 在空气中钛具有很高的抗蚀特性。当加热至600℃时, 它被盖上一层抗氧化膜。

钛的可贵性质, 是它在水中的抗腐蚀稳定性, 其中也包括海水。在海水中, 处于同不锈钢及铜镍合金接点的钛不受腐蚀。

杂质低于1%的钛, 在低浓度硫酸和盐酸中是稳定的。在各种浓度的硝酸中, 它都是稳定的。在各种浓度的铁、铜、汞、锡、镍、锰、钠、铍、钙、镁、钡、锌的氯化物中, 钛显示出很好的稳定性。

表1 固体状态中钛的热力学函数

T, °K	C_p 卡/克分子·度	$H^0-H_0^0$ 卡/克分子	$\frac{H^0-H_0^0}{T}$ 卡/克分子·度	S^0 卡/克分子·度	$\frac{F^0-H_0^0}{T}$ 卡/克分子·度
100	3.43	134	1.34	1.96	0.63
200	5.32	592	2.96	5.10	2.14
298.16	5.98	1150	3.86	7.33	3.48
300	6.99	1161	3.87	7.37	3.50
400	6.24	1746	4.36	9.02	4.66
500	6.52	2398	4.80	10.54	5.74
600	6.81	3074	5.12	11.75	6.63
800	7.38	4483	5.60	13.79	8.39
1000	7.96	6003	6.00	15.50	9.50
1156 (α -Ti)	8.40	7290	6.31	16.67	10.36
1156 (β -Ti)	7.14	8233	7.12	17.49	10.37
1200	7.14	8574	7.14	17.78	10.64
1400	7.14	10056	7.18	18.92	11.74
1600	8.04	11575	7.23	19.94	12.71
1800	9.47	12410	7.30	20.44	13.14
1900	10.47	14310	7.53	21.50	13.97

钛在铜、铁、钠、锌和钙的沸腾氯化物溶液中，很明显地被腐蚀。氢氟酸水溶液是钛的最强的溶剂之一。但是，氢氟酸和硝酸混合物溶解金属比单一的氢氟酸快得多。当钛溶于氢氟酸时，钛的电位等于-0.77伏，而在1当量的 H_2SO_4 中是+0.26伏。在温度24—32℃时钛电极在不同浓度的HF、HCl、HBr、 H_2SO_4 、 CH_3COOH 、 Cl_3COOH 、NaOH和KOH中的阴极电位，随其溶液pH值的增加而减少。

在含有氯化物的盐酸和硝酸溶液中，钛很快被破坏。在硝酸中很稳定。但是，在发烟硝酸中由于相互作用会发生爆炸。

在熔融的碱金属氯化物中，并有空气存在时，钛受激烈腐蚀，但在真空内不腐蚀。当温度为375℃时，在NaCl和NaF混合物中，已具有相当的腐蚀作用，当达到850℃时，金属完全损坏。在NaCl、LiCl和KCl的熔融体中，损坏得相当慢。一些氯化物的蒸气对金属的作用，远比熔融体强烈得多。

钛的腐蚀程度，同它上一道工序有关。在不同浓度的硫酸中，冷轧钛的腐蚀程度比退火钛大。在负荷下的钛，其腐蚀更强烈。

机械性能 [10、12]

可锻钛具有很高的机械性能（强度、屈服点、比

例极限）和小密度。钛的强度和密度之比高于铁和铝。它的强度比纯铁大1倍，差不多比纯铝高5倍。

钛作为结构金属，其机械性能在各机械制造部门应用的优质钢和高强度轻合金之间，它胜过一系列的难熔金属和耐热金属及其合金。

高纯度钛很富于塑性，这种金属的延伸率可达60%，甚至更多一些，其断裂强度极限是22~26公斤/毫米²。例如，在镁热法钛中，即使含微量的杂质也会使其强度显著增高，并降低其可塑性。有些杂质，如氧、氮和碳，会急剧改变钛的机械性能。马克·金利 [12] 详细地研究了各种杂质对钛硬度的影响。图1和图2示出了杂质对增高钛硬度（布氏）的影响。

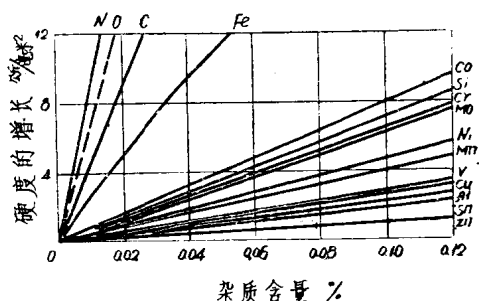


图1 杂质含量由0到0.12%时，对硬度增加的影响

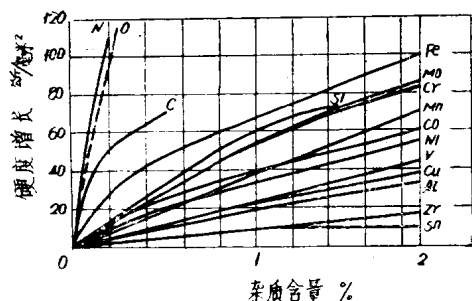


图2 含杂质0—2%对硬度增加的影响

硬度是判断海绵钛的基本参数之一。钛的硬度越高,它的质量越低。虽然不是所有杂质对钛的硬度都有同样影响,但是,当同时存在几种杂质时,其影响可以认为基本上是加成性的。

钛的应用

钛及其合金所具有的唯一综合性质,是其强度等于钢而重量轻(为钢的56%),具有很高的抗蚀稳定性。因而钛被看成一系列较为有前途的金属之一。这样的性质,颇适于现代化的机械制造业。

尽管钛主要用于飞机、火箭和造船上,但是,目前几乎在所有的工业部门,都有某些使用钛设备的实验。

近年来,由于工业生产钛及其在压力加工上所取得的成就,开辟了用它作结构金属的新途径。钛也被广泛应用于各种最基础工业中,用做活塞、连杆、阀和海水中用的导管、孔板、冷凝器部件等等,还用作医疗和外科器械、化工设备的零件和真空设备及仪表的元件等。

添加其他元素的钛基合金,已被广泛使用,这些合金具有更高的物理机械性能和特高的抗蠕变、疲劳和腐蚀的稳定性。钛合金的这种特殊性能,使它被广泛地用作各种用途的结构材料。例如,低于500℃时,可获得高的机械强度,而在短时间的作用下,其温度可以更高些。在很低的温度下,它可适应在接近于液氮的温度下工作。线膨胀系数低,非磁性,焊接性能好。

在化学工业中应用钛,可以有效地组织乙醛、几种醇类、顺丁烯二酐的生产,它们是塑料、清漆和合成纤维的原料;钛可用于制造盐淡水淡化工业的操作设备。用浓缩法生产氯化铵,由于没有耐蚀的结构材料,到现在尚未采用。但可以用钛制的设备予以实现。

在苏联的民用工业中,有色冶金广泛地使用了钛制的设备。在钴-镍工业中,钛制的设备可以创建

先进的新工艺:高压分解镍精矿;钴生产溶液的萃取净化;在高温高压下使用更富有侵蚀性的试剂。这就可以提高生产率和可以实现工艺连续化(例如在铜、镍、钴的工业中,用钛制极板就可能创造连续作业的电解槽)。在镍生产中使用了钛制阀门,使矿浆被外界杂质的沾污大大降低。这可以控制高纯度镍(牌号H0)的生产。

在南乌拉尔镍联合企业中,运用了自动的钛制压滤机,在苏联的一个钛镁联合企业中,用钛替换了泵的铸铁元件,该泵输送带弱盐酸的钾、钠、镁氯化物溶液,使其使用期限提高15~20倍,还使输送的损失降低到1/4。在铜矿山铜硫联合企业中,用钛代替铅制造输酸管的异形部份、泵的元件和过滤器。

使用钛的板式热交换器是有前途的,它颇利于提高热传导过程的强度和最小的比金属容量。日本、瑞典和西德已采用了钛制的板式热交换器。

国外文献报导,在纸浆造纸和纺织工业中广泛地使用了钛,它已成为该类设备的必需材料,被用于适于二氧化氯的独特工序中。在英国、日本、瑞典、美国采用了适用于氯的钛反应器、搅拌器、热交换器、漂白机,以创造使它们无故障工作的条件。有一部分钛被用于军事部门,例如美国过去储备量常达86—82%的水平,仅在1965年该储备才下降到75%。

目前已有许多种钛合金用于飞机、火箭和发动机的结构上。飞机结构重量的1~10%,发动机重量的2~20%,要用钛合金。在一些新的航空结构上,钛合金的用量还要多一些。发动机的吊舱和防火隔板、侧翼前部的边缘和稳定器、副翼,水上飞机的浮子、紧固螺钉,以及许多未列出的元件和部件都是用钛制成的。被发动机加热的喷气机尾部,也常用钛合金制造。

在大型锻件上(如加强翼肋、发动机架、炸弹夹、机轮的导向缝翼等等),钛可与铝合金竞争。

在发动机上,钛用于制造空气导管的零件、机体叶片和低压空压机的圆片等等。

在火箭上,用钛合金制造二级和三级发动机的机体、压缩气体和液化气体的贮罐和球形罐、喷嘴等等。水星号和“Джемини”宇宙飞船上,就有用钛合金制成的内外舱的骨架〔13〕。

由于钛制的零件使用寿命长,所以使用钛及其合金要比不锈钢和其他材料更合适。

苏联,由于降低了钛的生产成本,钛制机件的售价有可能迅速降低,因此,在国民经济各部门中可以更广泛地利用它。

资本主义国家钛的生产和应用,只是在第二次世界大战后开始发展的。1948年美国生产了首批10吨

钛。1950年美国进入以工业规模生产金属钛。日本是1952年开始生产钛，英国是1954年。此外，1954年，法国、加拿大、挪威和西德都建立了制取钛的实验工厂。

钛冶金领域出现以后，资本主义国家金属钛的生产发展很快。自1950年至1957年，美国的海绵钛产量增长了230倍，达到了15648吨（表2）。1957年生产这种金属的三个国家其钛产量达到了最高水平（20300吨）。

表2 1955年—1968年期间
美国海绵钛的生产、使用和进口情况
(单位：吨)

年份	生产	应用	进口
1955	6705	4020	513
1956	13241	9921	1858
1957	15648	7458	3204
1958	4160	3762	1881
1959	3536	3586	1418
1960	4818	4978	2040
1961	6090	6340	2254
1962	6100	6470	840
1963	7150	8155	1332
1964	8200	10098	1848
1965	8200	10932	2844
1966	14500	17856	4731
1967	14500	19100	13700
1968	14300	13700	3600

1958年资本主义国家生产的钛是1957年的1/3，而且所有国家的生产，都无例外地出现了下降。1959—1960年又有所增长，约比1958年增高20%，但从整体来看，仍低于1957年的水平。1960年世界钛工业的生产能力约为34000吨，只使用了25%。钛生产下降的基本原因，是需求的激烈下降。那时，所有钛都用在军用飞机制造中。从1954年美国开始进口海绵钛（基本上来自日本），虽在1958年美国钛生产迅速增加，但钛的进口从未停止过。买日本的钛可能是为了战略储备。根据1963年的数据，美国政府储备的28000吨海绵钛中，从日本进口的占5500吨。

在机械制造业中使用钛，其价格暂时比其它金属高。例如，钛板材现在比铝板材贵10倍，比不锈钢板材贵6—10倍。但是，由于钛的强度高，用它制成的

设备的价值，并不比不锈钢设备高6—10倍，只高2—3倍，在有些情况下还相等〔14〕。

进一步发展钛工业的前途，取决于钛价格的降低。目前钛价格阻碍了钛在民用工业部门的广泛应用。不过在这方面，已有了一定的进展。例如，美国最大的钛金属公司已有关于扩大镁热法生产钛的报导〔15〕。在汉德孙的工厂，其海绵钛的生产从10000吨增加至16000吨。看来，1970年美国海绵钛来源（包括进口）将近35000吨，而1966年是20000吨。钛的价格将下降约20%〔16〕。

日本，在其他多数工业领域内，是几个巨大公司同大批小企业同时存在。钛的生产则有所不同，完全被大阪和东邦两个钛公司所垄断。1964年大阪和东邦公司生产能力为每月200吨。1965年9月东邦公司完成了每月230吨的扩大生产计划，大阪公司达到每月250吨（1965年10月）〔17〕。1965年日本生产了海绵钛5200吨。

钛的价格相当高，还由于生产钛的企业生产能力太小。据某些美国作者计算，企业扩大7—10倍，可使钛的价格减少到1/2—1/3。但是，对于需求不抱信心的企业，不会打算建立规模庞大的工厂。

企业家热衷于寻求新的、更经济的制取钛的工艺。甚至有理由认为，不想扩大工厂的规模，是由于这些企业期望在不久的将来能得到比较新的完善的生产工艺的原故。到那时，拥有现行工艺的钛工业，只能处于下面二种情况之下：或者是增长速度甚微；或者冒险把企业生产金属的能力提高到每年50000吨。

尽管在研究新工艺方面，尚未取得显著进展，但近二十年内，毫无疑问，钛工业已有明显进步。当市场达到可使大企业以更大生产能力生产时，建立大型工厂就可以显著降低价格。如能这样，在钛工业面前，将会展现出更大的前景〔18〕。

钛的制取方法

制取钛的方法可分为以下几种：

1. 用一氧化碳、碳、氢和金属还原二氧化钛；
2. 用金属还原钛的氯化物；
3. 熔融盐电解；
4. 热分解卤族盐类和歧化作用（диспропорционирование）。

在苏联，只选用了镁热法制取钛。在美国还同时应用钠热法，而在英国仅采用钠热法。其他方法，虽然已大力研究了很长时间，但由于各种原因还没有得到工业上的应用。

第二章

还原用的四氯化钛的准备

物理—化学性质

纯四氯化钛是无色透明液体，在空气中会冒烟。

TiCl_4 的Ti是正四价， TiCl_4 分子中心为钛离子，氯环绕在钛离子的表面上。四氯化钛的分子量为189.71。氯与钛原子核之间的距离，等于3.61埃。四氯化钛是单分子，熔点为 -25°C ，沸点为 135.8°C ，临界温度为 358°C 。在各种温度下的蒸气压列于表3中〔5〕。

表 3 四氯化钛蒸气压

温度 $^\circ\text{C}$	蒸气压 毫米汞柱	温度 $^\circ\text{C}$	蒸气压 毫米汞柱
20	10.05	80	134.00
40	26.50	100	264.55
60	62.15	120	493.80

蒸气压与温度的关系可用下式表示〔5〕：

$$\lg p = 7.64433 - \frac{1947.6}{T}$$

按H.Н. Рубан和В.Д. Пономарев〔19〕的观点，它们的关系可用下式表示：

$$\lg p = 7.82116 - \frac{2017.8}{T}$$

按〔142〕的数据：

在温度136~2227 $^\circ\text{C}$ 内， TiCl_4 的热容量可用下式表示：

$$C_p = 25.45 + 0.24T - 2.36T^{-2} \quad \text{卡/克分子} \cdot \text{度}$$

蒸发潜热等于8.346千卡/克分子。

四氯化钛在各种温度下的密度与粘度归纳于表4中〔5〕。

密度、粘度与温度的关系可分别用下式表示：

$$d = 1.7606 - 0.00169T - 7.3 \times 10^{-7}T^2 - 2 \times 10^{-9}T^3$$

$$\eta = \frac{1}{98.64 + 1.101T}$$

24 $^\circ\text{C}$ 时，四氯化钛的介电常数等于2.73。干燥的 TiCl_4 不导电。处于干燥状态的纯四氯化钛的电离作用等于零。溶于四氯化钛中的盐不解离。 TiCl_4 是反

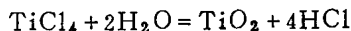
磁体，导磁率为8.55。折射系数为1.61。

表 4 四氯化钛的密度及粘度

温度 $^\circ\text{C}$	密度 (克/厘米 ³)	粘度 (泊)
-10	1.7784	0.01170
0	1.7609	0.01012
10	1.7446	0.00912
20	1.7277	0.00826
40	1.6937	0.00702
100	1.5891	—

在500~800 $^\circ\text{C}$ 时，用氢可将 TiCl_4 还原成紫色的 TiCl_3 。在有过量氢的情况下，可还原为 TiCl_2 。

四氯化钛与水接触后，几乎全部解离。开始时生成水合物，然后，水解并生成偏钛酸 H_2TiO_3 和盐酸。水过剩时，则生成五水四氯化钛 $\text{TiCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，而在低温下和水不足时，则生成二水化物 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，有时也生成一水化物 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。在300~400 $^\circ\text{C}$ 时，四氯化钛与水蒸气作用，生成二氧化钛：



四氯化钛的蒸气与氧分子作用后，生成二氧化钛或氢氧化钛。这种反应的开始温度大约在550 $^\circ\text{C}$ ，在800 $^\circ\text{C}$ 时完成反应，并可以得到很好的二氧化钛结晶。

TiCl_4 与碱金属和碱土金属的氟化物不反应，但与碱金属的氯化物相作用，生成钛酸盐。

TiCl_4 与非金属的作用很困难，不过只处于活化状态。

在 TiCl_4 介质中稳定的金属，应该说是铁，它甚至在赤热状态也不和 TiCl_4 作用，当温度高于850~900 $^\circ\text{C}$ 时，才发现 TiCl_4 与铁有明显的作用。

制 法

四氯化钛是用氯气氯化含钛矿物制取的。用固体碳或一氧化碳作还原剂。

原料可以采取工业二氧化钛、金红石、钛铁矿和高钛渣。

世界上，工业生产中有三种氯化法：

- (1) 在竖式电炉氯化块状物料;
- (2) 在熔融介质中,用氯气经熔融体鼓泡的方法氯化粉状物料;
- (3) 在沸腾炉中氯化粉状或粒状物料。

制取四氯化钛的方法在文献〔20~24〕中有详细报导。

四氯化钛中的杂质

必须指出,用于生产海绵钛的四氯化钛,是很复杂的多元系。还原出的金属质量,在很大程度上,取决于四氯化钛的纯度。生产一吨海绵钛约消耗4吨四氯化钛,因此海绵钛中的杂质为四氯化钛的四倍。在制取工业四氯化钛的过程中,有各种成份混入其中,它们与四氯化钛生成化合物。这些杂质在四氯化钛中的含量,随原料的成份不同而有差异;和氯化前物料的制备工艺有关;和还原剂及粘结剂的成份有关;也与 TiCl_4 的氯化 and 冷凝条件有关。已证明,在熔融盐中氯化含钛原料时,得到的四氯化钛更纯些。

四氯化钛的主要杂质是:氯化铝(AlCl_3)、氯化铁(FeCl_3)、氧氯化钒(VOCl_3)、氧氯化钛(TiOCl_2)、四氯化硅(SiCl_4)、五氯化铌(NbCl_5)、五氯化钽(TaCl_5)、氧氯化磷(POCl_3)、氯化氢(HCl)、氯化硫酰(SO_2Cl_2)、光气(COCl_2)、二氧化碳(CO_2)、四氯化碳(CCl_4)、乙酰氯化物(CH_3ClCOCl)和

CHCl_2COCl 等等。

按沸点,这些氯化物基本上可分成三类。第一类氯化物,它们的沸点温度低于 150°C (TiCl_4 、 VOCl_3 、 SiCl_4 、 CCl_4 、 AsCl_3 、 POCl_3 等),并在标准状态下呈液态。第二类氯化物,具有中等程度($150\sim 350^\circ\text{C}$)的沸点(AlCl_3 、 FeCl_3 等),其特征是从气相不经液相而成为固态,在低温下,这些杂质实际上不溶于 TiCl_4 中。第三类氯化物,具有高沸点,它们依不同温度而发生相变(MgCl_2 、 CaCl_2 、 FeCl_2 、 MnCl_2 等等)。

当降低四氯化钛的温度时,可更完全地吸收气态的和易挥发的杂质;而低温下在四氯化钛中溶解度不大的这一类化合物杂质会减少〔26〕。这些化合物,如 SiCl_4 、 CCl_4 、 CS_2 、 VOCl_3 ,它们可与 TiCl_4 按不同比例混合〔26〕。气体杂质(CO_2 、 Cl_2 、 COCl_2 、 HCl),氯化苯,氧氯化钛,氯化铝在四氯化钛中溶解是有限的。气体在 TiCl_4 中的溶解温度列于表5〔25〕。

从表5中可以看出,光气在 TiCl_4 中具有较高的溶解度。下面归纳了在各种温度下,氧硫化碳在四氯化钛中的溶解度〔27〕:

温度 $^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100
溶解度 COS , % (重量)	9.5	5.7	3.5	2.2	1.4	1.1

表 5 大气压下,在各种温度时气体在 TiCl_4 中的溶解度(重量)

气体	温 度 $^\circ\text{C}$						
	0	20	40	60	80	100	136
HCl	—	0.108	0.078	0.067	0.059	0.05	—
CO_2	—	0.144	0.640	0.260	0.220	0.21	—
Cl_2	11.5	7.600	4.100	2.400	1.800	1.10	0.03
COCl_2	—	65.50	24.800	5.600	2.000	0.01	—

根据〔28〕的数据,将 SO_2 在各种温度下的 TiCl_4 中的溶解度整理如下:

温度 $^\circ\text{C}$	0	19	40	45	57	65	83	100
溶解度(重量)%	10.5	3.2	1.6	1.4	1.2	1.1	1.0	0.5
SO_2 (分子)%	25.6	8.9	4.8	4.0	3.6	3.2	2.9	1.5

根据各作者的数据〔29—31〕,将 AlCl_3 的溶解度值整理于表6中。

表6 在大气压和各种温度下, AlCl_3 在 TiCl_4 中的溶解度, %

资料来源	温 度 $^{\circ}\text{C}$															
	18	55	70	75	80	90	93	103	105	110	120	125	127	130	132	150
[29]	0.26	1.1	—	—	3.8	—	6.9	—	—	15.0	—	—	—	—	24.6	—
[30]	—	0.15	—	0.16	—	0.56	—	1.58	—	—	3.64	4.02	—	4.6	—	7.14
[31]	—	—	0.24	—	—	0.67	—	—	1.86	—	4.27	—	7.24	—	—	—

虽然, 前两个文献中, 达到平衡的时间总共才是六个小时, 但按作者的意见, [31] 的数据是最可靠的。因为, 对于70—120 $^{\circ}\text{C}$, 其系统的平衡时间, 是

从15到20小时取得的。

根据这些文献的数据 [30和31], 把 FeCl_3 在 TiCl_4 中的溶解度列于表7中。

表7 在大气压和各种温度下, FeCl_3 在 TiCl_4 中的溶解度, %

资料来源	温 度 $^{\circ}\text{C}$							
	60	70	90	100	105	120	127	130
[30]	0.003	—	0.005	0.006	—	0.015	—	0.015
[31]	—	0.0018	0.004	—	0.005	0.010	0.013	—

按Н.В.Галицкий和Д. И. Цеховольская的数据, 将三氯化铬在 TiCl_4 中的溶解度列于表8中。

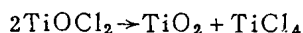
从下面的数据可以看出, 氧氯化钛在四氯化钛中的溶解度是有限的 [32、33]:

温度 $^{\circ}\text{C}$	-20	-11	0	10	19
溶解度%(重量)	0.17	0.21	0.26	0.34	0.42
温度 $^{\circ}\text{C}$	25	40	60	80	100
溶解度%(重量)	0.54	0.83	1.0	1.4	1.8
温度 $^{\circ}\text{C}$	120	136			
溶解度%(重量)	2.5	3.6			

表8 在大气压下, 各种温度和不同持续时间时 CrCl_3 在 TiCl_4 中的溶解度, % (重量)

持续的天数 (昼夜)	温 度 $^{\circ}\text{C}$		
	60	80	100
2	0.0007	0.0001	0.00036
4	0.0003	0.0002	0.00031
6	0.0008	0.0005	0.00052

136 $^{\circ}\text{C}$ 时, 在 TiCl_4 中氧氯化钛的饱和蒸汽压等于1毫米水银柱。当加热到300~350 $^{\circ}\text{C}$ 时, 氧氯化物发生分解:



在 TiCl_4 中, 已证明有硅的氧氯化物混入。它是链式的聚氯硅氧烷, 其一般的分子式为: $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ 。六氯二硅氧烷 Si_2OCl_6 的含量为10 ppm, 而八氯三硅氧烷 $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ 为1ppm。

在四氯化钛的含氧杂质中, 也有氧氯化钒。在粗四氯化钛中, 甚至当原料中含钒量恒定时, VOCl_3 的浓度也会发生变化。到现在为止, 对 VOCl_3 浓度波动的原因还不够清楚。

纯 TiCl_4 的含氧量波动于 0.0001~0.0005% 之间。但在海绵钛中氧的含量将达到 0.02~0.10%。因为四氯化钛中的氧是呈钛、硅、钒等的氧氯化物而测出的。所以不能认为是污染钛的唯一来源。看来, TiCl_4 还由空气吸收了一部分氧。在文献 [35, 36页] 中, 测定了四氯化钛中氧、氮、一氧化碳和二氧化碳的溶解度。其结果列于表9中。分析证明, 被氧、氮饱和溶液所吸收的谱线与原 TiCl_4 相比, 没有发生什么改变。

大概是在既定的条件下, 气体是单纯的溶解, 不生成任何化合物或复合物。

文献 [35, 376页] 中报导, 除了氯化铝和氯化铁之外, 溶解在粗 TiCl_4 中的锰、镁的氯化物, 虽然与文献 [36] 符合, 但是, 它们是不应该溶解的。

表10是根据Л. А. Нисельсон等人的文献数据编制的, 归纳了几种化合物的简要的特征, 它们在粗四氯化钛中, 可以成为杂质。在粗产品中的杂质含量和相对挥发度的折合值, 大部份是供参考的估计值。

表9

在不同温度下, 气体在纯TiCl₄中的溶解度

温 度 ℃	溶解度% (重量)			
	O ₂	N ₂	CO	CO ₂
0	0.0148	0.0070	0.0094	—
20	0.0131	0.0063	0.0082	0.140
30	0.0128	0.0059	—	—
40	0.0119	0.0054	0.0072	0.092
50	0.0113	0.0050	0.0069	0.076
60	0.0099	0.0046	0.0063	0.056
70	0.0085	0.0042	0.0052	0.049
80	0.0072	0.0034	—	—
90	0.0038	0.0019	0.0025	0.030

表10

四氯化钛及其伴生杂质的某些性质

化合物	分子量	熔 点 ℃	沸 点 ℃	在TiCl ₄ 中的溶解度 % (重量)	在工业TiCl ₄ 中近似含量 % (重量)	含有少量 混合物时的 相对挥发 度
TiCl ₄	189.7	-23.0	136.0	—	—	—
VOCl ₂	173.5	-77.0	126.8	无限	0.1~0.3	1.22
SiCl ₄	169.9	-70.4	56.5	"	0.1—1.0	9~10
CCl ₄	153.8	-23.8	76.6	"	≤0.05	4.5
Fe ₂ Cl ₆	324.4	302	318	0.03(135℃)	~0.005	(1/α) 14
Al ₂ Cl ₆	266.8	193.0	180.2	~0.08(25℃)~6.0(125℃)	<0.5	<<1
COCl ₂	98.8	-126.0	8.2	55(20℃) ~1(90℃)	≤0.8	>>1
TiOCl ₂	134.9	—	—	0.22(0℃) 0.44(20℃)	≤0.5	<<1
C ₆ Cl ₆	284.8	227.0	309.0	1.0(20℃)	≤0.05	<<1
POCl ₃ ·TiCl ₄	343.2	105.7	143.2	0.45(20℃)	≤0.01	(1/α) 1.28
CS ₂	76.1	-108.6	46.25	无限	≤0.01	>>1
COS	60.0	-138.0	-47.5	5.7(20℃)	≤0.004	>>1
SO ₂ Cl ₂	135.0	-54.0	69.0	无限	≤0.005	>>1
SO ₂	64.1	-72.7	-10.08	0.5(100℃) 1.6(40℃)	≤0.004	>>1
SOCl ₂	119.0	-105.0	75.6	无限	≤0.002	>>1
CCl ₃ COC1	181.8	-72.7	118	无限	≤0.005	1.5°
CH ₃ ClCOC1	112.9	-21.8	106	无限	微量	3.8
CHCl ₂ COC1	147.4	—	108	无限	微量	1.6
MgCl ₂	95.2	712	1410	0.028(35℃) 0.037(75℃)	≤0.005	<<1
MnCl ₂	125.9	650	—	0.008(50℃)	≤0.001	<<1
Cl ₂	70.9	-101.3	-34.7	—	≤0.1	>>1
HCl	36.5	-114	-85	0.12(20℃)	≤0.06	>>1
CO ₂	44.0	-56.6	-78.5	0.21(100℃) 1.3(23℃)	≤0.01	>>1
O ₂	32.0	-218.8	-183.0	—	≤0.0015	>>1
N ₂	28	-210.0	-195.8	—	≤0.005	>>1
Si ₂ Cl ₆	269.0	-1.0	147	无限	0.02	(1/α) 2.5°
Si ₃ Cl ₈	368	-67	216	无限	0.01	<<1

化合物	分子量	熔 点 ℃	沸 点 ℃	在TiCl ₄ 中的溶解度 % (重量)	在工业TiCl ₄ 中近似含量 % (重量)	含有少量 混合物时的 相对挥发 度
SiHCl ₃	135.5	-134	33	无限	0.005	>> 1
Si ₂ OCl ₆	285.0	—	135	无限	0.02	1.2
Si ₃ O ₂ Cl ₈	400.0	—	184	—	0.01	<< 1
S ₂ Cl ₂	185.0	-80.0	136.8	无限	0.002	~ 1
SCl ₂	103.0	-78	59	无限	0.002	>> 1

•按亨利定律推算。

四氯化钛的净化方法

[19, 21, 22]

目前, 已有许多净化四氯化钛的方法: 过滤澄清、精馏、蒸馏, 以及用固体、液体和气体反应剂还原和盐净化等等。

净化TiCl₄中的悬浮固态氯化物、溶解了的氯化物以及气态和挥发性杂质, 是在全密闭的设备中进行的。

TiCl₄具有非常容易水解的特性。而且, 有些杂质是呈氯化物进入TiCl₄, 有些氯化物是以氧化物形态和水合物形态存在,

如TiOCl₂, Ti(OH)₄·Cl_{4-n}·nH₂O,

TiO₄(OH)_{2-2x}Cl_{2x}, AlOCl, FeOCl,

[Al₂Cl₃(OH)_{3-n}·nH₂O] H.

采用一般的湿法冶金净化方法, 分离它们是困难的。在易水解基体过剩的条件下, 加进水解形的杂质, 以显示该系统的不平衡状态。但是正象一系列著作指明的那样, 均匀状态实际上是达不到的, 甚至将粗四氯化钛长时间煮沸亦是如此[37—41]。这种特点, 会使作为溶剂的TiCl₄处于很分散的状态, 以致在它的性质的研究中, 有关它的相平衡的许多试验数据都是相互矛盾的。

粗TiCl₄中平均含有低于40克/升的固态悬浮物, 主要是铁和铝的氯化物、氧氯化钛和升华物。它们是在氯化含钛矿物时生成的。为了分离悬浮物, 使用陶瓷的和金属陶瓷的桶、板、玻璃布、石棉填料、耐酸布和天然纤维等进行过滤, 并简单地用浓缩槽沉降。在工业上分离固体悬浮物常常是采用简单的沉降。因为四氯化钛的泥浆是属于难过滤的产品。

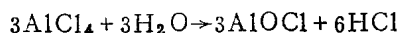
在文献[42]中指出, 易挥发性杂质在被净化基体中的不良溶解度, 可能是用蒸馏或精馏法难以除掉它们的原因。很大一部分在四氯化钛中不溶和难溶的杂质, 在四氯化钛中形成极细的悬浮物使之成为胶体溶

液, 用过滤方法是难以分离的。

净化除钒

钒在TiCl₄中, 主要是以VOCl₃形态存在。有几种除钒的方法。

1. 铜粉净化法: 这种方法具有最好的通用性, 并被广泛采用。因为, 除了钒外, 铜粉还能除掉含硫化物的杂质和几种有机化合物。净化TiCl₄, 除掉其中杂质, 所应加入的铜粉量, 与溶液中杂质的浓度和铜粉比表面积有关。一般铜粉的耗量波动于被净化TiCl₄量的0.25—0.5%之间, 在TiCl₄中溶解的氯, 将会增加铜粉的消耗。用铜粉的净化工艺, 可采用比较简单的设备结构, 而且用过的铜粉不再与TiCl₄作用。溶于TiCl₄中氯化铝也被铜粉除掉, 但当其浓度高于0.01%时, 将使铜粉表面钝化。因此, 为了在净化除钒的操作中, 减少铜粉的消耗, 可分两阶段进行, 首先在特定的搅拌槽中, 增湿以除掉氯化铝, 它按下式水解:



它水解之后, 在四氯化钛中, 变成不溶解的氧氯化物。按这种方式处理过的TiCl₄, 再加入铜粉以便除钒。先将TiCl₄加入反应槽中, 其中装有搅拌器, 然后经加料孔加入含水物料(通常是增湿的活性炭或湿的NaCl), 它的加入量要与AlCl₃的含量成比例, 搅拌5—10分钟后, 再加入铜粉。当钒的含量降到0.003—0.001%时, 完成净化工序, 钒成为悬浮物, 把它送去过滤或使其预先澄清。过滤后的铜钒渣送去蒸发TiCl₄或者水解。

溶解在TiCl₄中的氯, 可与铜粉作用, 形成铜的氯化物。而铁和钒的氯化物与三氯氧钒也一起被还原成低价氯化物, 它具有很高的沸点。这种方法的缺点是成本高, 因为需要使用贵重的电解铜粉。另一个缺点是, 净化的结果, 除掉了一种含氧杂质VOCl₃, 又产生了另一种氧氯化物——氧氯化钛。实际上, 在氯化制取粗四氯化钛的工序中, 这种化合物是不存在的。