

Ti

钛提取冶金

物理化学

孙康 编著

冶金工业出版社

Top

註冊商標

瑞豐肥字

...



钛提取冶金物理化学

孙 康 编著

北 京

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书在介绍了钛提取冶金工艺过程和相关设备的基础上,系统地论述了海绵钛、高纯钛、钛及其合金粉末、钛白及其他二氧化钛功能材料制备过程的物理化学规律,此外,还介绍了具有代表性或具有应用潜力的各种工艺方案的基本原理与工艺概况等。

本书可供与钛冶金有关的科研院所以及企业的科技人员和管理人员阅读,也可供大专院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

钛提取冶金物理化学/孙康著. —北京:冶金工业出版社,

2001. 11

ISBN 7-5024-2870-4

I. 钛… II. 孙… III. 钛—有色金属冶金—物理化学—研究 IV. TF823

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 069762 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑:张登科 美术编辑:李 心 责任校对:栾雅谦 责任印制:牛晓波
北京源海印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2001 年 11 月第 1 版,2001 年 11 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 8.5 印张; 227 千字; 259 页; 1-2000 册

20.00 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

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

众所周知,钛及其合金具有许多其他金属材料所无法替代的优异性能。因此,钛也被誉为继钢铁和铝之后的“第三金属”。除金属钛及其合金之外,一些钛的化合物也具有非常优异的性能,并在某些高新技术领域中起着举足轻重的作用。与其他金属的冶金过程相比,钛提取冶金工艺仍处于不断发展和完善阶段。钛及其先进材料的制备发展速度非常快,尤其是近年来这一领域取得了很多新成果,很有必要及时归纳、总结这些新理论、新技术。

就目前情况看,制约钛冶金工业发展的主要因素是钛材的价格昂贵,而造成钛材价格昂贵的主要原因是因为钛生产工艺复杂、周期长、能耗太高。如何降低生产成本、优化钛提取冶金工艺过程是人们一直在为之努力的目标。此外,为了适应高新技术领域的发展需求,如何开发出工艺简单、成本低廉、而且不污染环境的新工艺来生产高质量的先进钛材也是人们一直关注的课题。本书的目的就是从理论上总结近年来在上述领域内取得的研究成果,以便进一步推动钛工业的发展。

本书是在收集、整理文献资料的基础上,总结作者本人的科研成果编写而成的。鉴于国内已有相关专著出版,作者在编写过程中尽量避免重复相关内容,而且,在选材上重点突出本领域近年来取得的最新成果。与此同时,尽量全面、深入地反映钛提取冶金和相关先进材料制备过程的基础物理化学规律。当然,脱离工程实践,单纯论述理论问题是不可能的。因此,在论述每部分基本理论的同时,均简要介绍相关的工艺过程。此外,为便于读者深入研

究,书中在每章后均注明了相关的原始文献。

由于采用 Hunter 法生产海绵钛的工厂已不存在,本书中没有详细介绍这部分内容。尽管目前生产中主要采用还原-蒸馏联合法生产海绵钛,但就冶金原理而言,联合法与非联合法的理论基础是一致的,而且,从冶金物理化学角度看,在还原过程中,体系内主要发生的是化学反应过程,而在真空蒸馏过程中,则主要发生的是物理过程。因此,本书中仍将还原与蒸馏过程分别讲述。第1章简要介绍了钛资源、钛及其合金的主要性质,以及现行钛工业的概况。在第2章至第6章中,沿着 Kroll 法生产海绵钛的工艺流程主线,系统地介绍了制取富钛料、氯化富钛料生产 TiCl_4 、粗 TiCl_4 的精制、镁热还原 TiCl_4 和还原产物真空蒸馏过程的基本物理化学规律。在第7章中除简要介绍了硫酸法和氯化法生产钛白的基本原理外,还介绍了 TiO_2 的光催化特性及其表面的超润湿性,以及制备纳米级 TiO_2 功能材料和在基体上制备 TiO_2 薄膜的基本方法和相关理论。第8章主要介绍了钛及其合金粉末的生产概况以及制取方法。第9章讲述了几种制取高纯钛的方法及相关理论问题。第10章总结、评述了除 Kroll 法和 Hunter 法外,其他制取金属钛的各种主要方法,旨在为读者在开发新工艺时提供参考与借鉴。

尽管在编写过程中曾几易草稿,但限于作者的水平,书中疏忽之处仍在所难免,请读者批评指正。

作者

2000年7月

目 录

1 绪论	1
1.1 钛冶金发展简史	1
1.1.1 元素钛的发现	1
1.1.2 钛冶金发展简史	1
1.2 钛资源与主要钛矿物	7
1.2.1 钛资源	7
1.2.2 主要钛矿物	8
1.3 钛及其合金的性质与应用	13
1.3.1 钛的性质	13
1.3.2 钛材的性质	15
1.3.3 钛合金的功能特性	16
1.3.4 钛及其合金的主要用途	18
1.4 现行钛冶金工业的生产流程	19
1.4.1 三大步骤	21
1.4.2 两个循环	22
参考文献	22
2 富钛料生产	24
2.1 概述	24
2.1.1 富集含钛物料的原因	24
2.1.2 富集含钛物料的方法	24
2.1.3 富集含钛物料的理论依据	25

2.1.4 富钛料的用途及对产品的要求	25
2.2 还原熔炼法生产钛渣	25
2.2.1 工艺简介	25
2.2.2 钛铁矿还原反应热力学	31
2.2.3 还原熔炼动力学	40
2.2.4 还原熔炼的工艺实践	48
2.3 选择性浸出法制取人造金红石	56
2.3.1 弱还原盐酸浸出法	57
2.3.2 弱还原硫酸浸出法	60
2.3.3 强还原锈蚀法	61
参考文献	64
3 粗四氯化钛生产	66
3.1 氯化冶金概况	66
3.1.1 采用氯化冶金的原因与氯化冶金特点	66
3.1.2 氯化工艺简介	69
3.2 富钛料氯化反应热力学	73
3.2.1 钛渣氯化反应热力学	73
3.2.2 钛铁矿氯化反应热力学	77
3.3 氯化反应动力学	78
3.3.1 气-固相氯化反应动力学	78
3.3.2 TiO_2 的融盐氯化反应动力学	85
3.4 沸腾氯化富钛料的工艺实践	90
3.4.1 原则工艺流程	90
3.4.2 物料及其特性	91
3.4.3 主要影响因素及工艺条件	93
3.4.4 判断流化状况的方法	96
3.4.5 高钙镁富钛料的氯化方法	96
3.5 氯化产物的冷凝问题	98
3.5.1 炉气组成	98
3.5.2 冷凝工艺实践	98
3.5.3 影响冷凝过程的因素	99

3.5.4 采用“阳极氯气”氯化对冷凝过程的影响	100
3.5.5 阳极氯气的增浓方法	100
3.6 “三废”治理	101
3.6.1 废气处理	101
3.6.2 废渣处理	102
参考文献	103
4 精制粗 TiCl_4	104
4.1 粗 TiCl_4 的组成及各组分的性质	104
4.1.1 粗 TiCl_4 的组成	104
4.1.2 杂质分类	104
4.1.3 各组分的性质	106
4.1.4 分离方法	107
4.2 粗 TiCl_4 精制原理	108
4.2.1 蒸馏法除高沸点杂质	108
4.2.2 精馏法除低沸点杂质	108
4.2.3 除钒原理	110
4.3 精制粗 TiCl_4 的工艺实践	114
4.3.1 工艺流程	114
4.3.2 主要影响因素及工艺条件	114
4.3.3 精 TiCl_4 标准	118
4.3.4 精制过程中的“三废”处理	119
参考文献	119
5 镁热还原法生产海绵钛	120
5.1 镁热还原 TiCl_4 反应概况	120
5.1.1 还原剂的选择	120
5.1.2 镁热还原过程的特点	120
5.1.3 镁热还原 TiCl_4 反应过程	122
5.2 镁热还原 TiCl_4 反应热力学分析	125
5.2.1 化学反应热力学趋势	125
5.2.2 分析讨论	127

5.2.3 相平衡关系	127
5.2.4 钛的低价氯化物的危害	130
5.2.5 还原反应热效应	131
5.3 镁热还原 TiCl_4 反应动力学	131
5.3.1 反应机理简介	131
5.3.2 温度对还原反应的影响	132
5.3.3 压力对还原反应的影响	134
5.3.4 反应界面对还原反应的影响	134
5.3.5 还原反应表观活化能	134
5.4 镁热还原 TiCl_4 的工艺实践	135
5.4.1 原料及其性质	135
5.4.2 生产工艺	135
5.4.3 主要技术条件	137
5.4.4 主体设备	138
5.5 关于镁循环问题	140
参考文献	141
6 还原产物的真空蒸馏	143
6.1 概述	143
6.1.1 还原产物的化学组成	143
6.1.2 除去镁和氯化镁的方法	143
6.1.3 真空蒸馏过程	144
6.1.4 真空蒸馏过程的特点	145
6.2 真空蒸馏热力学	145
6.2.1 蒸馏过程	145
6.2.2 冷凝过程	147
6.2.3 分析讨论	148
6.3 真空蒸馏过程动力学	148
6.3.1 蒸馏过程机理	148
6.3.2 温度的影响	149
6.3.3 真空度的影响	150
6.3.4 蒸馏时间	150

6.3.5 海绵钛的结构对蒸馏过程的影响	151
6.4 真空蒸馏的工艺实践	152
6.4.1 操作过程与工艺条件	152
6.4.2 蒸馏终点的判定	153
6.4.3 真空蒸馏设备	154
6.4.4 还原-蒸馏联合法	154
6.4.5 还原-蒸馏技术经济指标	157
6.5 关于海绵钛质量问题	157
6.5.1 我国海绵钛的质量标准	157
6.5.2 杂质来源与分布规律	157
6.5.3 提高海绵钛质量的措施	159
参考文献	160
7 二氧化钛生产	161
7.1 TiO_2 的主要性质与用途	161
7.1.1 晶型结构与主要性质	161
7.1.2 TiO_2 的光化学性质与光催化机理	164
7.1.3 TiO_2 表面的超润湿性	167
7.1.4 主要用途与消费结构	168
7.1.5 光催化 TiO_2 功能材料的应用	170
7.2 硫酸法生产钛白	173
7.2.1 工艺简介	173
7.2.2 生产原理与主要技术条件	175
7.2.3 硫酸法存在的问题	178
7.3 氯化法生产钛白	179
7.4 纳米 TiO_2 粉末的制备方法	181
7.4.1 气相法制备纳米级 TiO_2 粉末	182
7.4.2 液相法制备纳米级 TiO_2 粉末	183
7.4.3 溶胶-凝胶法制备 TiO_2 粉末	184
7.5 二氧化钛薄膜的制备方法	189
7.5.1 旋涂法	190
7.5.2 浸渍法	191

参考文献	232
10 钛冶金其他方法	234
10.1 研究现状与简要评述	234
10.2 制取钛及其合金的方法	234
10.2.1 融盐电解法	234
10.2.2 氟化物还原法	242
10.2.3 等离子冶金法	247
10.2.4 金属热还原法	248
10.2.5 碳热还原法	249
10.3 制备钛及其合金粉末的方法	250
10.3.1 Hurd 法	251
10.3.2 等离子冶金法	251
10.3.3 在融盐中还原法	251
10.3.4 融盐电解法	254
10.3.5 金属热还原法	254
10.3.6 闪速还原法	257
10.3.7 高能球磨法	257
参考文献	258

1 绪 论

1.1 钛冶金发展简史

1.1.1 元素钛的发现

钛是在 18 世纪末叶被发现的。1790 年,英国的一位牧师 Gregor W. 发现在 Menaccan 教区附近的黑色磁性砂矿中,含有一种新氧化物,当时他称这种氧化物为 menaccanite。5 年以后,德国的化学家 Klaproth M. H. 证明, Gregor W. 所谓的 menaccanite 与他从 Hungarian 地区的金红石中所分离出的氧化物具有相同的性质。Klaproth M. H. 确认这是一种新的元素的氧化物,并将古希腊传说中一位神的名字——Titan 赋予这一新发现的元素,并称之为钛(titanium)。

1.1.2 钛冶金发展简史

在 19 世纪中,许多学者都试图从含钛矿物中提取金属钛,但是,他们都无不以失败而告终。因为他们在提炼过程中,均未使体系与大气隔离,而金属钛在高温下的化学性质极其活泼,很容易与大气中的 O_2 、 N_2 等作用,因此,尽管有人曾声称获得了金属钛,但事实并非如此。他们真正得到的很可能是钛的碳化物(TiC)、氮化物(TiN)和低价氧化物(TiO)及其固溶体,因为这些物质的外观很像金属。自从 Klaproth M. H. 发现了元素钛,直到 1945 年克劳尔(Kroll W. A.)在美国的杜邦(du Pont)公司首次制造 2t 海绵钛经历了近 150 年的时间,终于实现了海绵钛的工业化生产^[1]。在实现工业化生产之前,钛提取冶金发展进程中几项重大发明见表 1-1。

表 1-1 钛冶金发展史上几项重大发明

时 间/a	发明者	方法概要
1875	克利洛夫	钠还原法
1876	伯齐厄斯	钾还原 K_2TiF_6
1887	厄尔森、彼得森	钠还原 $TiCl_4$
1910	亨特	在钢瓶内用钠还原 $TiCl_4$
1925	阿尔克尔、捷克尔	在热钨丝上分解 TiI_4
1932	克劳尔	钙还原 $TiCl_4$
1940	克劳尔	在氩气保护下,用镁还原 $TiCl_4$

1.1.2.1 Hunter 法

1910 年, Hunter M. A. 及其同事们,在美国的通用电气公司研究灯丝新材料时,首次制取了较纯的金属钛。

他们用一类似于弹式量热计的钢弹,在其中放入 Na 和 $TiCl_4$,然后,将其密封,升温至 $800^{\circ}C$ 恒温,使 Na 和 $TiCl_4$ 充分反应,然后骤冷,以防发生逆反应。当反应器冷却至室温时,打开反应器,用稀酸浸出还原产物,从而获得金属钛。Hunter 等人的工作奠定了 Hunter 法生产海绵钛的理论基础。

这一方法的基本反应为式(1-1)。



由于反应式(1-1)的放热量很大,为便于操作,工业生产中往往采用两段式还原。首先,使大部分 $TiCl_4$ 被 Na 主要还原为 $TiCl_2$ 并溶解在熔融的 NaCl 中,然后,在第二步反应过程中,再将这些 $TiCl_2$ 用 Na 进一步还原为金属钛。整个还原过程均在惰性气体 Ar 保护下完成。还原装置见图 1-1。

最终还原产物——含有 NaCl 的海绵钛坨,经破碎后用稀盐酸浸出,使 NaCl 溶解,从而实现 Ti 与 NaCl 相互分离。海绵钛再经水洗、干燥等处理即得最终产品海绵钛。

在全世界范围内,最后一家采用 Hunter 法生产海绵钛的工厂已于 1993 年关闭,现在海绵钛均采用 Kroll 法生产,因此,本书将不再介绍 Hunter 法生产海绵钛的工艺。

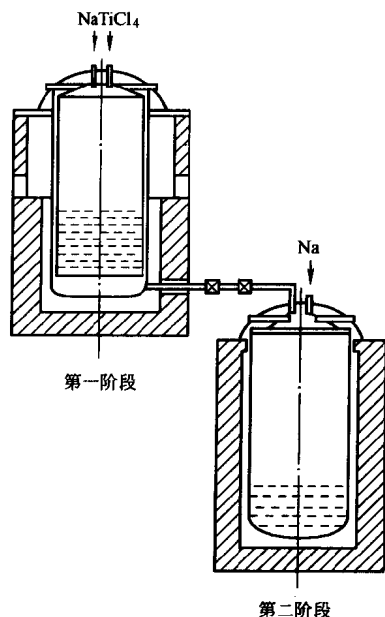
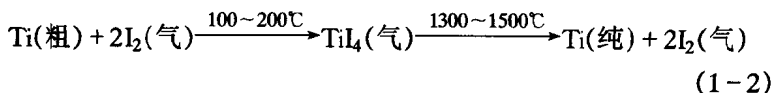


图 1-1 两段钠还原法制取金属钛装置示意图

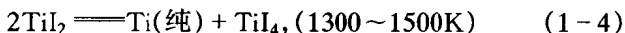
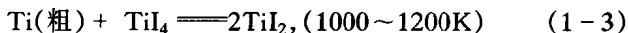
1.1.2.2 碘化法

1925 年, Van Arkl 和 de Boer 用他们发明的碘化分离法, 将用 Na 还原法制得的金属钛加以提纯, 获得了比较纯净的金属钛。

在预先抽真空的反应器内分别设置一低温区(100~200℃)和一高温区(1300~1500℃)。钛在低温区可与碘蒸气化合成 TiI_4 , 气态的 TiI_4 传输至高温区发生热分解, 生成金属钛和碘蒸气。新生成的纯金属钛沉积于高温区的基体上, 而碘蒸气则传输至低温区并与粗钛再次反应生成 TiI_4 。在操作过程中, 碘作为载体, 相当于把低温区的粗钛中的有价组分钛运输至高温区, 从而达到提纯分离的目的。主要反应示于式(1-2)。



最近有人提出利用 TiI_2 的歧化反应制取高纯钛的技术方案^[2]。主要反应可表示为反应式(1-3)和式(1-4)。关于用碘化法制取高纯钛的详细情况参见第9.1节。



1.1.2.3 Kroll 法

卢森堡化学家 Kroll W. A. 从 20 世纪初便致力于钛提取冶金的研究,终于在 1937 年发明了生产海绵钛的 Kroll 法,并于 1945 年在美国的杜邦公司用该法首次生产了 2t 海绵钛,从此,开创了工业化生产金属钛的新纪元。

Kroll 法生产海绵钛的基本概况是在惰性气体氩气保护下,用金属镁在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 下还原 TiCl_4 ,再用真空蒸馏法除去还原产物 MgCl_2 和过剩的还原剂 Mg 。关于 Kroll 法的细节,详见第 5、6 章。

1.1.2.4 融盐电解法

虽然 Kroll 法在工业生产中已获得了广泛的应用,但这一方法仍有其缺点,最主要的问题有两条:第一,不能实现连续化生产;第二,生产周期长而且能耗太高。

为了解决上述问题,有人提出了用融盐电解法制取金属钛^[3]。事实上,在 Kroll 法生产海绵钛的过程中,还原剂镁的再生也是用融盐电解法实现的。如果能实现 TiCl_4 融盐电解法直接制取金属钛,就无需镁还原、真空蒸馏、融盐电解 MgCl_2 再生金属镁等一系列步骤,这样一来,无疑可简化工艺过程。就连 Kroll 法的发明人 Kroll W. A. 也曾在 20 世纪 50 年代预言,大约需 15 年左右时间,融盐电解法有可能取代 Kroll 法生产金属钛。不过遗憾的是至今融盐电解法仍未能实现工业化生产。

采用融盐电解法制取金属钛,在技术上必须首先解决以下问题。

由于 TiCl_4 是共价键分子,在融盐中的溶解度比较低,难以满足工业化大规模生产的需要,而钛的低价氯化物在熔体中的溶解

度比较高,完全可以满足正常的电解作业要求,详见表 1-2^[4]。因此,要实现正常的融盐电解法制取金属钛,首先需将 TiCl_4 转变为钛的低价氯化物且使之溶解于熔体中。另据参考文献[3]介绍,表 1-2 中所列 TiCl_4 在某些熔体中的溶解量仍未达到平衡,以 TiCl_4 在 820°C 时在 NaCl 中的溶解情况为例,当 TiCl_4 与融盐作用时间分别为 0.5h、1h 和 1.5h 时, TiCl_4 在 NaCl 中的溶解量分别为 0.48% (质量分数)、0.84% (质量分数) 和 1.2% (质量分数)。但无论如何从表 1-2 中的数据可以得出结论,钛的低价氯化物在融盐中的溶解度远大于 TiCl_4 在其中的溶解度。

表 1-2 TiCl_4 和 TiCl_3 在某些氯化物融盐中的溶解度

融 盐	温度/ $^\circ\text{C}$	TiCl_4 (质量分数)/%	TiCl_3 (质量分数)/%
LiCl	800	1.4	22.0
NaCl	820	0.48	40.8
KCl	800	2.12	54.0
MgCl_2	800	0.64	7.4
$\text{NaCl}-\text{KCl}$	700	0.52	42.0

另外,由于钛是典型的过渡族金属元素,钛离子在阴极的不完全放电以及不同价态的钛离子在阴、阳极之间的迁移可降低电解过程的电流效率。为了获得较高的电流效率,必须将阴极区和阳极区隔开。

此外,为了创造良好的工作环境和降低钛的损耗,必须使电解槽密封。

综上所述,欲使融盐电解法能用于工业生产,电解槽的结构必须满足以上三点要求。几十年来,很多人一直在探索合理的电解槽结构,并提出了一系列的可行方案^[4]。这里仅介绍一下阴极篮筐式电解槽的结构,见图 1-2。

进入电解槽的 TiCl_4 首先在阴极上不完全放电,转变为钛的低价氯化物进入熔体。钛在融盐中通常以络离子的形态存在,为便于讨论,以下均简记为游离的简单钛离子。钛离子的平衡电极电位见表 1-3^[4]。