

金属钛的制备工艺

邓孝纯, 李慧, 王鹏程, 严红燕

(华北理工大学 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘要: 钛因其独特优良的性能, 在建筑结构、生物医用、航空航天、机械制造等方面应用广泛。介绍了金属钛热还原法和熔盐电解法, 对镁热还原法、钠热还原法、钙热还原法的研究进展进行阐述; 然后论述分析了FFC剑桥法、固体透氧膜法、USTB及导电体介入反应法等熔盐电解法的工艺过程和其优缺点。

关键词: 金属钛; 金属热还原法; 熔盐电解法

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.007

中图分类号: TD989;TG146.2+3 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2020)01-0039-04

钛及其合金具有密度低、耐高温、比强度高、抗腐蚀能力强、弹道和多目标性能好、具有可焊性和可切削加工性等优异性能^[1-2], 在建筑结构、生物医用、航空航天、机械制造等^[3-7]方面均有广阔的应用前景。钛是一种推动尖端科学技术发展的重要新型金属原材料。其含量非常丰富, 但由于钛的冶金工艺比较复杂, 导致钛及其产品生产成本过高, 使其应用范围受到很大的限制。目前国内外钛的制备工艺主要分为两类^[8-9]: 一类是热还原法, 包括镁热还原(Kroll)法、钠热还原(Hunter)法、钙热还原法(OS)法等; 另一类是熔盐电解法, 包括FFC剑桥法、固体透氧膜(SOM)法、USTB法和导电体介入反应法等。随着我国经济的发展, 钛及其合金的需求量日益增加, 因此, 金属钛制备方法的研究有十分重要的实际意义。

1 金属热还原法

1.1 镁热还原法

镁热还原(Kroll)法^[10]是目前国际上应用最广的生产钛的方法。在充满惰性气体的钢制反应器中加入纯金属镁, 并在800~900℃条件下加热使其熔化, 以一定的流速通入TiCl₄, 使之与熔

融的镁反应。反应式为:



在900~1000℃及一定真空条件下, 蒸馏去除残留的MgCl₂和Mg, 即可获得海绵钛。同时, 反应所生成的MgCl₂可进一步电解生成Mg和Cl₂。该方法的优点是TiCl₄易于处理, 产品纯度较高, 还原剂Mg实现循环再利用等^[11]。

宋建勋等^[12]将同质量的颜料级锐钛型TiO₂和CaCl₂充分混合后在2 MPa压力下制成Φ10 mm×5 mm的预成型块并放置在钼制筛板上, 还原剂金属镁置于自制反应坩埚底部, 将坩埚密封放入真空炉中。在900~1400℃条件下保温2~4 h, 使金属镁蒸气与TiO₂充分接触反应, 待还原物料降至室温后依次用4.48%的盐酸和蒸馏水洗涤, 过滤, 真空干燥, 最终得到还原产物。在环境压力为10~30 Pa、温度为900~1400℃的条件下, 低温利于钛粉的生成; 过程中CaCl₂的加入对镁热还原效果几乎没有影响; 延长反应时间可提高还原效率。

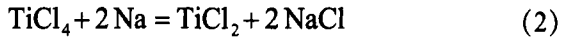
1.2 钠热还原法

钠热还原(Hunter)法流程与Kroll法类似^[13], 但使用Na为还原剂, 基本反应式为:

收稿日期: 2018-09-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51674120); 国家自然科学基金项目(51874141); 河北省自然科学基金资助项目(E2016209163); 河北省高等学校科学技术研究项目(BJ2017050)

作者简介: 邓孝纯(1995-), 男, 硕士生, 主要研究方向为物理化学。



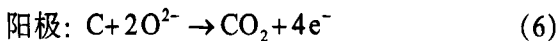
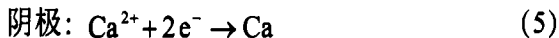
在充满氩气的反应容器中, Na 先将大部分 TiCl_4 还原为 TiCl_2 并溶解在熔融的 NaCl 中, 然后 TiCl_2 再被 Na 进一步还原即可得到海绵钛。该方法最大的问题是不能实现连续生产。美国芝加哥国际钛粉公司提出 Armstrong 法^[14-15], 实现了钛粉的连续化生产, 其反应式为:



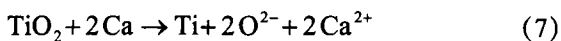
在熔融的钠中注入 TiCl_4 蒸气, 两者接触立即发生还原反应, 过量的钠冷却还原产物, 并将其送入分离工序, 除去钠和盐即可获得钛粉。与钠热还原相比, 该工艺反应温度较低, 且实现了连续化生产; 产品颗粒细, 纯度高; 氯化钠分解为钠和氯气, 可循环利用^[16]。

1.3 钙热还原法

Suzuki 和 Ono^[17] 提出了钙热还原 (OS) 法。阴极和阳极分别选用不锈钢坩埚和石墨, 将 CaCl_2 和 CaO 的混合物装入坩埚, 在反应槽上部加入 TiO_2 粉末, 在反应温度 1150 ~ 1190 K 条件下, 两极间加 3.0 V 电压进行恒压电解, 同时进行 CaO 电解和 TiO_2 还原反应, 生成的钛沉积到反应槽底部。 CaO 电解的电极反应为:



钙热还原反应为:



该方法大幅度降低了生产成本, 而且实现了连续化生产, 能量利用高, 节约能源^[18]。但 Ca 中的杂质通常会留在钛粉中, 使钛粉中的杂质含量难以得到控制^[19]。

雷现军等^[20] 将粒径小于 150 μm 的二氧化钛和不同造孔剂 (石墨、淀粉和柠檬酸) 粉末按不同比例混合均匀, 加压成型, 并烧结至设定温度后保温 3 h, 得到多孔钛氧化物烧结体。在真空度为 5 ~ 20 Pa, 反应温度为 1000℃ 的条件下, 多孔钛氧化物与钙蒸气进行充分还原反应, 10 h 后即可得到具有一定孔结构的金属钛。随着造孔剂含量的

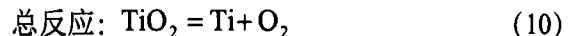
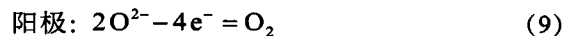
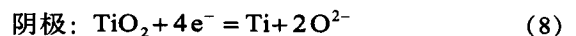
增加, 多孔 TiO_2 的孔隙率也随之增加, 所得多孔钛表面孔增多, 结构更加疏松; 不同种类造孔剂制备出的多孔 TiO_2 的孔隙率大小不同 (柠檬酸 > 淀粉 > 石墨); 烧结温度在 800 ~ 1100℃ 时, 样品的孔隙率先增大后减小; 淀粉为造孔剂时, 孔分布更加均匀。

Okabe^[5] 等提出预成型还原工艺 (PRP 法)。首先将搅拌均匀后的 TiO_2 粉、 CaCl_2 、 CaO 和粘结剂压制成型, 然后在 800℃ 下烧结成 TiO_2 预制品。金属钙在 800 ~ 1000℃ 条件下挥发成 Ca 蒸气与 TiO_2 预制品经过 6 h 的反应得到 Ti 和 CaO , 再通过浸出法即可得到高纯度的海绵钛。该方法所得产物粒径均匀, 热效率高, 可实现连续化生产。由于成本高, 尚未实现工业化生产。

2 熔盐电解法

2.1 FFC 剑桥法

FFC 剑桥法^[21-22] 是在熔融 CaCl_2 中以烧结的 TiO_2 电极板为阴极, 石墨为阳极, 电压为 2.8 ~ 3.2 V, 电解温度为 1073 ~ 1123 K 且在 Ar 条件下直接还原二氧化钛制取钛。电解反应为:



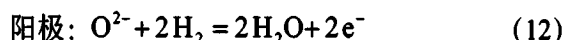
电解过程中, TiO_2 阴极中的氧离子化在阳极放电产生气体, 金属钛留在阴极, 氧含量随电解时间的增加而不断减少, 实现了 TiO_2 向 Ti 金属的转化^[23-24]。该工艺具有过程简单、污染少、成本低和可连续化生产等优点, 是一种新型具有极大优越性的绿色冶金工艺。

卢姣^[25] 以 FFC 剑桥法为基础, 在分析纯的 TiO_2 粉末中掺入 TiO 粉末, 经混匀、压制成型、烧结得到阴极, 分别用铜篮、钼篮、钛篮作为阴极载体, 石墨棒作阳极。先将空的钼棒和碳棒置于 900℃ 的 CaCl_2 熔盐中, 在电解电压为 3.2 V 的条件下预电解 2 h; 然后取出钼棒, 把制备好的阴极置入熔盐, 在 Ar 保护条件下于 3.2 V 时电解一定时间即可得到金属钛。 TiO 的掺入提高了阴极片

的导电率,缩短电解过程,有利于电解还原进行。当掺入TiO量约为9%时,电解还原效果最好。

2.2 固体透氧膜法

固体透氧膜(SOM)法是波士顿大学的Pal等提出的一种新型冶金方法^[26-28]。赵国志等^[29]将含钛氧化物矿熔于由MClx-MFx-TiOx(M可以为Na、Ca、K等)组成的熔盐体系中,石墨作阴极,多孔金属陶瓷作阳极,并在阳极表面覆盖具有选择性的氧渗透膜(只允许O²⁻单向传递到阳极),通过电解从TiOx中提取出Ti。电极反应如下:



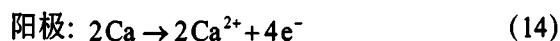
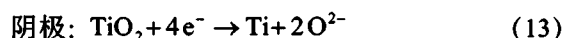
该方法实现了连续化生产,绿色环保,能耗低,大大提高生产率,降低生产成本;对原材料要求较低,提高对矿产资源的综合利用。

2.3 USTB法

北京科技大学研究组提出“USTB工艺”^[30-32]来提取金属钛。该工艺分为碳热还原和熔融盐电解两部分,以含钛的可溶性阳极材料为钛源,电解制取高纯钛。将TiO₂和石墨以一定比例混匀,压制成型,烧结制得可溶性阳极材料TiC_xO_y,以导电性良好的TiC和TiO的固溶体用作电解的电极材料,在熔融盐中进行长时间电解,钛离子溶解进入熔盐,并在阴极沉积得到金属钛。电解产物钛的碳和氧含量均低于 5×10^{-4} ,阴极电流效率可达到89%。USTB工艺简单,生产成本低,还原效率高,无阳极泥产生,且电解过程连续进行。但仍存在大型阳极加工困难,阴极沉积不稳定等问题。

2.4 导电体介入反应法

Park I^[33]等提出以无水熔融CaCl₂为熔盐体系,通过电子介导的反应直接由TiO₂制备钛粉末的工艺。该工艺以石墨碳棒为阳极,TiO₂成型预制品作阴极,且用电子隔离装置将阴极和阳极隔开,以Ca-Ni合金为还原剂,在1173 K有Ar保护的条件下,利用从还原剂合金中释放出来的电子,将TiO₂电化学还原,其电极反应为:



反应结束后,将不锈钢容器中的CaCl₂用蒸馏水溶解,经酸洗(醋酸、盐酸)、过滤、漂洗(蒸馏水、酒精和丙酮)、真空下干燥获得金属钛粉,所得Ti纯度为96.5%~99.9%。该工艺能很好避免Fe和C污染,且电解与还原过程独立进行,实现半连续化;但生成的金属钛与熔盐分离较困难。

3 结 语

钛作为一种用途广泛的新金属材料,具有许多金属不具备的优良特性。虽然目前Kroll法在工业生产中技术比较成熟,但实际生产还存在着生产不连续,周期长,能耗高,且常温下TiCl₄易挥发性,对环境有污染,成本高等问题,这都限制了钛在各行各业的应用。为了解决这些问题,人们一直在研究探讨制取钛的新工艺。FFC和SOM法实现了生产的连续性,且生产过程绿色环保,降低生产成本和能源消耗;USTB法不仅实现了连续化生产,而且无阳极泥产生,但其大型阳极加工困难;导电体介入反应法所得产品纯度较高,但金属钛与熔盐分离困难。因此,上述新型工艺真正要实现工业化生产,有待做进一步地研究和改善。

参考文献:

- [1] 孙康. 钛提取冶金物理化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [2] 莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金 [M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [3] 黄虹. 钛及其合金的非航空航天用途 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2001(3):46-49.
- [4] 陈福亮, 李松春, 陈利生, 等. 浅谈金属钛的应用 [J]. 云南冶金, 2010, 39(5):58-60.
- [5] 崔静涛. 电化学还原法生产金属钛的阴极制备及反应研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2008.
- [6] 贾金刚. 钙蒸气还原TiO₂法制备金属钛粉的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [7] 宋建勋. 二氧化钛热还原提取金属钛新工艺的试验研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
- [8] Fang S M, Lei T, Zhu C J, et al. Selection and Analysis of Titanium Sponge Production Processes and Technologies [J].

Light Metals, 2007.

[9] Cui C, Hu B M, Zhao L, et al. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development[J]. Materials & Design, 2011, 32(3):1684-1691.

[10] Kroll W. The Production of Ductile Titanium[J]. Trans. Electrochem. Soc., 1940, 78(1Pt1):L175.

[11] 王碧侠, 兰新哲, 赵西成, 等. 金属钛制备方法的研究进展[J]. 轻金属, 2005(12):44-49.

[12] 宋建勋, 徐宝强, 杨斌, 等. 镁热还原法制取金属钛的试验研究[J]. 轻金属, 2009(12):43-48.

[13] 唐冲冲. 热还原法制金属钛的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.

[14] Recent Developments in Low Cost Titanium Processing[J]. 2005 年西安国际钛会, 2005.

[15] Chen W, Yamamoto Y, Peter W H, et al. Cold compaction study of Armstrong Process[®]; Ti-6Al-4V powders[J]. Powder Technology, 2011, 214(2):194-199.

[16] 刘美凤, 郭占成. 金属钛制备方法的新进展[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5):1238-1245.

[17] Ono K, Suzuki R O. A new concept for producing Ti sponge: Calciothermic reduction[J]. JOM, 2002, 54(2):59-61.

[18] 杨守春. 钛冶炼的新方法[J]. 现代材料动态, 2002(9):9-10.

[19] 曾立英. 制备海绵钛的新方法 钙热还原法[J]. 中国材料进展, 2003(11):19-20.

[20] 雷现军, 徐宝强, 杨斌, 等. 多孔二氧化钛制备及其钙热还原的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(3):332-340.

[21] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. ChemInform Abstract: Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride[J]. Nature, 2001,

32(2):361.

[22] 唐玖珑, 白晨光, 董凌燕, 等. 电解 TiO₂ 提取钛的研究进展[J]. 钛工业进展, 2005, 22(5):44-48.

[23] 彭金辉, 范兴祥, 郭胜惠, 等. 二氧化钛直接电解提取钛短流程绿色新技术[J]. 稀有金属, 2002, 26(4):290-293.

[24] 王志, 袁章福, 郭占成. 金属钛生产工艺研究进展[J]. 过程工程学报, 2004, 4(1):90-96.

[25] 卢姣. FFC 法阴极 TiO₂ 中掺入 TiO 制备 Ti 的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.

[26] Pal U B, Woolley D E, Kenney G B. Emerging SOM technology for the green synthesis of metals from oxides[J]. JOM, 2001, 53(10):32-35.

[27] Woolley D E, Pal U B, Kenney G B. Electrowinning Magnesium Metal from MgCl₂-NdOCl Melt Using Solid-Oxide Oxygen-Ion-Conducting Membrane Technology[J]. High Temperature Materials & Processes, 2001, 20(3-4):209-218.

[28] Pal U B. Emerging technologies for metals production[J]. JOM, 2001, 53(10):27-27.

[29] 赵志国, 鲁雄刚, 丁伟中, 等. 利用固体透氧膜提取海绵钛的新技术[J]. 上海金属, 2005, 27(2):40-43.

[30] 朱鸿民, 焦树强, 顾学范. 一氧化钛 / 碳化钛可溶性固溶体阳极电解生产纯钛的方法: CN 1712571 A[P]. 2005.

[31] 朱鸿民, 焦树强, 宁晓辉. 钛金属新型冶金技术[J]. 中国材料进展, 2011, 30(6):37-43.

[32] 王向东, 朱鸿民, 逯福生, 等. 钛冶金工程学科发展报告[J]. 钛工业进展, 2011, 28(5):1-5.

[33] Park I, Abiko T, Okabe T H. Production of titanium powder directly from TiO₂, in CaCl₂, through an electronically mediated reaction (EMR)[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2005, 66(2):410-413.

Preparation Process of Metal Titanium

Deng Xiaochun, Li Hui, Wang Pengcheng, Yan Hongyan

(North China University of Science and Technology, Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology of Ministry of Education, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Titanium is widely used in building structures, biomedical, aerospace, and mechanical manufacturing due to its unique and excellent performance. The metal titanium thermal reduction method and molten salt electrolysis method are introduced. The research progress of magnesium thermal reduction method, sodium heat reduction method and calcium heat reduction method is expounded. Then the technological process of molten salt electrolysis such as FFC Cambridge method, solid oxygen permeable film method, USTB and conductive body intervention reaction method and their advantages and disadvantages are discussed and analyzed.

Keywords: Titanium; Metal thermal reduction; Molten salt electrolysis