

## Mini-review on the preparation of titanium metal by the thermochemical processes

Xiaofang ZHU<sup>1,2</sup>, Qing LI<sup>1</sup>, Ying ZHANG<sup>1\*</sup>, Zhigang ZHANG<sup>3</sup>, Shili ZHENG<sup>1</sup>, Pei SUN<sup>3</sup>, Yang XIA<sup>3</sup>

1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, USA

**Abstract:** Titanium metal and its alloys are popular structural and functional materials due to their excellent properties. Even though titanium element is abundant in the earth, its extraction is very difficult because of its strong chemical affinity to other metals and interstitial elements including O, N, H, C, especially oxygen. The plasticity of titanium metal is sensitive to even trace oxygen content. It has been well acknowledged that it is extremely challenging to produce titanium metal with low enough oxygen. The currently commercialized method to produce Ti metal is the Kroll process, which has been optimized for years and highly matured, but it is costly and energy-intensive. In order to reduce the product cost of titanium metal and thus widen its applications, many new methods have been proposed in recent decades, which can be categorized into two main groups, thermochemical methods and electrochemical methods. This article made a mini-review of the developed thermochemical methods from the aspects of technical features and research status, including the Kroll process, the Hunter process, the ADMA process, the TiRO process, the gas reduction process, the CSIR-Ti process, the ITP-Armstrong process, and the ARC process which using  $\text{TiCl}_4$  as the precursor, the preform reduction process (PRP), molten salt facilitated Ca reduction process, electronically mediated reaction (EMR) process, Mg reduction-Ca deoxygenation two-step process, and the hydrogen assisted magnesiothermic reduction (HAMR) process which using  $\text{TiO}_2$  as the precursor, and thermochemical reduction of fluorotitanate. The common reductants are reactive metals and their alloys, including Ca, Mg, Al, and Na. These processes are still at the laboratory or pilot-plant stage, and it is recognized that the potential of industrialization of these methods is different, thus an uncertain time is needed to verify if these methods have advantages over the Kroll process on quality and production cost.

### Key learning points:

- (1) Research progress on the preparation of titanium metal by thermochemical processes was reviewed.
- (2) A new process with both high-quality product and low cost can be competitive with the Kroll process.
- (3) HAMR process is a promising method for titanium metal production with low cost and high quality.

**Key words:** titanium metal;  $\text{TiCl}_4$ ;  $\text{TiO}_2$ ; fluorotitanate; thermochemical reduction

收稿: 2018-09-18, 修回: 2018-11-27, 网络发表: 2018-12-22, Received: 2018-09-18, Revised: 2018-11-27, Published online: 2018-12-22  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51771179)  
作者简介: 朱小芳(1995-), 女, 河南省商丘市人, 硕士研究生, 环境工程专业; 张盈, 通讯联系人, E-mail: zhangying@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 朱小芳, 李庆, 张盈, 等. 热化学还原法制备金属钛的技术研究进展. 过程工程学报, 2019, 19(3): 456-464.  
Zhu X F, Li Q, Zhang Y, et al. Mini-review on the preparation of titanium metal by the thermochemical processes (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(3): 456-464, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218279.

# 热化学还原法制备金属钛的技术研究进展

朱小芳<sup>1,2</sup>, 李庆<sup>1</sup>, 张盈<sup>1\*</sup>, 房志刚<sup>3</sup>, 郑诗礼<sup>1</sup>, 孙沛<sup>3</sup>, 夏阳<sup>3</sup>

1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

3. 犹他大学冶金工程系, 美国 犹他州 84112

**摘要:** 金属钛及其合金性能优异, 是重要的功能与结构材料。元素钛虽储量丰富, 但极易与其它金属及氧氮氢碳等间隙元素反应, 特别是与氧化学结合力强, 使金属钛的提取非常困难。目前金属钛的主流生产方法是 Kroll 法, 虽经多年优化且已高度成熟, 但生产成本及能耗较高。为降低金属钛的生产成本, 提出了诸多热化学与电化学新方法。本工作综述了近十余种不同热化学还原法, 包括以  $\text{TiCl}_4$  为前驱体的 Kroll 法、Hunter 法、ADMA 法、TiRO 法、气相还原法、CSIR-Ti 法、ITP-Armstrong 法及 ARC 法和以  $\text{TiO}_2$  为前驱体的预成型还原法 (PRP)、熔盐辅助的液钙还原法、导电体介入还原法 (EMR)、镁热还原-金属钙脱氧两步法及氢气协同镁热还原 (HAMR) 法, 还有以钛酸盐为原料的氟钛酸盐热还原法。常用的还原剂主要是活泼金属单质及其合金, 包括钙、镁、铝、钠。论述了这些方法的技术特点及研究现状。这些工艺大都处于实验室或中试研究阶段, 其工业化潜力也不尽相同, 最终在产品质量和经济成本上能否比 Kroll 法更具优越性尚需验证。

**要点:**

(1) 综述了热化学还原法制备金属钛的研究进展。

(2) 新工艺必须在产品质量及经济成本上优于 Kroll 法, 才能与之抗衡。

(3) HAMR 法有望制备低成本高品质金属钛。

**关键词:** 金属钛; 四氯化钛; 二氧化钛; 氟钛酸盐; 热化学还原

**中图分类号:** TG146.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2019)03-0456-09

## 1 前言

钛及其合金具有密度小、比强度高、耐腐蚀、生物相容性好等优良性能, 广泛应用于航空航天、海洋、医疗、化工等各领域<sup>[1]</sup>。中国、日本和韩国是工业用钛的主要需求国, 其中我国化工行业用钛占我国钛总消耗量的近 50%; 航空领域用钛主要集中在美国、俄罗斯、欧洲等国家和地区, 如波音 787 梦想客机上钛合金的使用量达 15%<sup>[2]</sup>。

传统钛及其合金主要基于 Kroll 法生产金属海绵钛, 但生产周期长、能耗高、成本较高; 且海绵钛的后续加工包括熔炼、锻造、冷/热加工、产品机加工等, 进

一步增加了成本。近年来, 对低成本钛的需求持续增长, 如飞机/汽车减重以提高燃油效率、钛生物医疗制品制备和钛民用品开发等。近几十年来, 金属钛制备工艺取得了长足进步, 但尚未达到甚至接近大规模工业化生产要求, 距取代 Kroll 法尚有不小差距。更重要的是, 很多方法在间隙元素(氧、氮、氢、碳等)及其它杂质含量控制方面还有待提高, 降低成本不能以牺牲金属钛产品的质量作为代价。例如, 金属钛中氧含量必须低于 0.2wt%, 这在一些钛粉生产方法中较难实现; 金属钛中 Mg/Ca 和 Cl 残留影响后续钛加工品的机械性能, 需高效脱除。为明晰金属钛新制备技术的基本原理与存在的问题, 本工作结合化学基础与技术流程简要介绍各种方法。

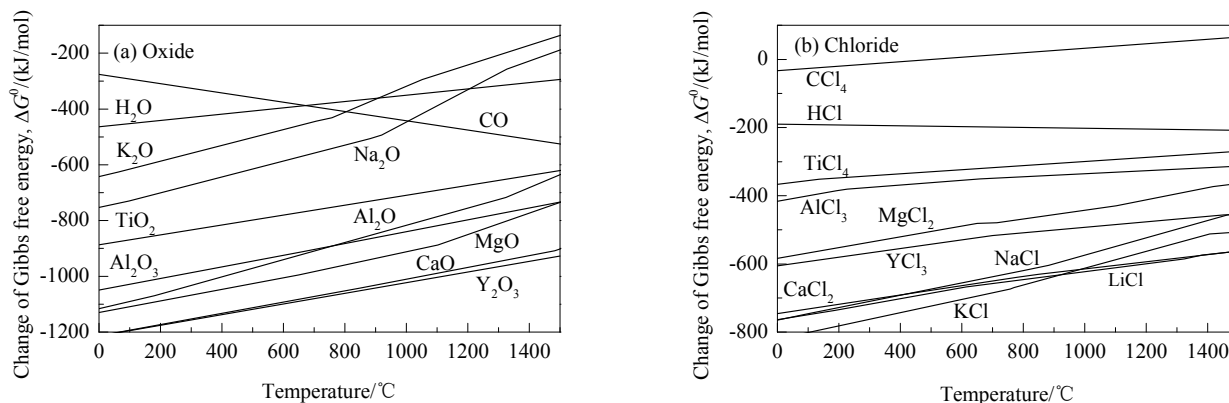


图1 氧势图与氯势图

Fig.1 Ellingham diagrams for the formation of oxides and chlorides

金属钛的提取可采用热化学法和电化学法。还原所用原料主要为高纯  $\text{TiCl}_4$ 、钛氧化物、钛碳氧化物等。热化学法还原剂的选择依据氯势图和氧势图(图 1, 数据源自文献<sup>[3]</sup>, 以  $\text{O}_2$  或  $\text{Cl}_2$  为基准)。还原剂 Na, Mg, Ca, K, Li, Y 和 Al 等可还原  $\text{TiCl}_4$ , 以 Mg 和 Na 为主; Mg, Ca, Y 和 Al 等可还原  $\text{TiO}_2$ , 其中 Mg 和 Ca 最受关注。这些还原剂中 Al 的电子数较多、也更廉价, 但易与 Ti 形成各种合金, 故铝热还原制备纯钛的研究不多。电化学法可根据电解过程中钛的电化学行为进行分类, 当阴极含 Ti 时, 电解过程中 Ti 不发生迁移而在阴极被还原; 当阳极含 Ti 时, 电解过程中 Ti 被氧化而溶解至电解质中, 并在电场作用下迁移至阴极而被还原沉积; 阴阳极也可不含钛, 能直接溶于电解质的钛化合物溶解的钛离子可迁移至阴极而还原沉积。

本工作综述热化学还原法制备金属钛研究进展, 包括热化学还原法的基本原理、技术方案及面临的挑战。

## 2 $\text{TiCl}_4$ 的热化学还原法

$\text{TiCl}_4$  是目前生产金属钛最主要的前驱体。以  $\text{TiCl}_4$  为前驱体优点在于: (1) 钛的氧化型矿物氯化后可脱除氧; (2)  $\text{TiCl}_4$  能与其它金属杂质氯化物分馏。因此, 高纯  $\text{TiCl}_4$  制备为金属热还原制备低氧高纯金属钛创造了有利条件。

高纯  $\text{TiCl}_4$  的制备包括钛渣(可视为低纯  $\text{TiO}_2$ )氯化 and 粗  $\text{TiCl}_4$  精制两个步骤。氯化工艺可分为沸腾氯化 and 熔盐氯化, 我国大部分工艺采用熔盐氯化, 以适应钛渣中 CaO 和 MgO 含量过高的现状, 而沸腾氯化在国外盛行。沸腾氯化工艺主要以高钛渣为原料, 用石油焦和氯气在流化床中于  $800\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  下氯化, 生成粗  $\text{TiCl}_4$ (掺杂  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{TiOCl}_2$  等杂质), 再根据  $\text{TiCl}_4$  与各种杂质沸点不同进行分离提纯, 蒸馏分离  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{TiOCl}_2$  等高沸点杂质, 精馏分离  $\text{SiCl}_4$  等低沸点杂质, 采用选择性化学还原法分离  $\text{VOCl}_3$  等沸点相近的杂质, 如铜法除钒、硫化氢法除钒等。

Kroll 法<sup>[4]</sup>和 Hunter 法<sup>[5]</sup>是金属热化学还原  $\text{TiCl}_4$  制备金属钛的经典方法, 两者分别以金属 Mg 和 Na 为还原剂, 反应方程式为  $2\text{Mg}/4\text{Na}+\text{TiCl}_4\rightarrow 2\text{MgCl}_2/4\text{NaCl}+\text{Ti}$ , 还原副产物  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{NaCl}$  分别通过蒸馏和洗涤与金属钛分离。

### 2.1 Kroll 法

Kroll 法是制备金属钛的主流方法, 根据文献<sup>[4-6]</sup>总结其具体过程如图 2 所示。液态镁在  $800\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$  下与高纯  $\text{TiCl}_4$  反应生成金属钛, 副产物为  $\text{MgCl}_2$ , 还原产物

中残留金属 Mg 及少量  $\text{TiCl}_3$  和  $\text{TiCl}_2$ ; 将还原产物在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  下真空( $0.1\sim 1\text{ Pa}$ )蒸馏, 脱除非钛组分获得海绵钛。因  $\text{TiCl}_4$  与金属镁的接触面积较小, 故还原速率较慢; 且金属钛导热性差, 随高温蒸馏进行, 多孔海绵钛中心部位夹杂的 Mg 和  $\text{MgCl}_2$  蒸馏变得困难, 使热量利用率明显降低, 故真空蒸馏能耗较高<sup>[7]</sup>。较长的还原及蒸馏时间使生产周期较长。迄今为止, 世界上最大的生产装置为每批次单炉生产 10 t 金属钛, 全流程需 10 d 以上, 即最大产能为  $1\text{ t/d}$ <sup>[7]</sup>。经半个多世纪的优化, Kroll 法已发展成为一个复杂的系统工程, 但其原料(高纯  $\text{TiCl}_4$ )具有强腐蚀性, 对设备要求极高, 且该工艺不能连续化生产, 成本较高。目前全世界对低成本大宗钛产品的需求日益增长, 传统 Kroll 法难以满足要求, 打破传统工艺、寻求新方法是顺势所趋。

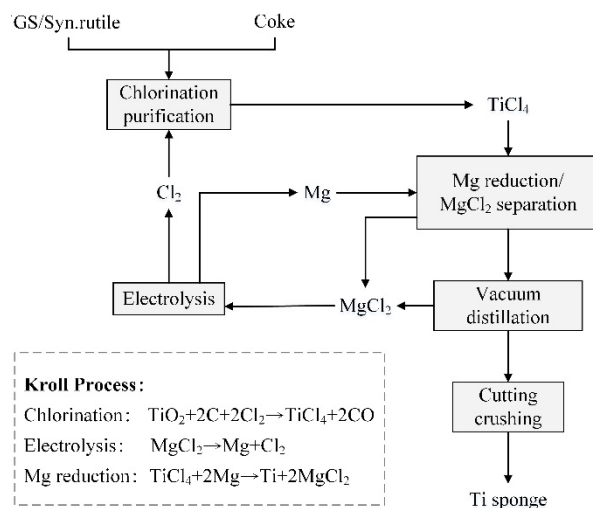


图 2 Kroll 法制备金属钛的原则流程

Fig.2 Flowsheet of Kroll process for preparation of Ti metal

### 2.2 Hunter 法

Hunter 法<sup>[5]</sup>在 20 世纪中叶实现商业化, 曾是金属钛工业化生产方法之一, 但最终因成本问题而逐渐被淘汰。Hunter 法的具体过程如图 3 所示。将  $\text{TiCl}_4$  和熔融金属 Na 加入反应器中, 或将  $\text{TiCl}_4$  逐渐加入盛有熔融 Na 的反应器中, 温度控制在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  以上以保证 Na 和产物 NaCl 在反应过程中均为熔融态。 $\text{TiCl}_4$  与 Na 接触时, 金属钛在熔池表面开始结晶并沉降, 反应完成后将金属钛和 NaCl 的混合物从反应器中取出, 在室温下破碎至粉状, 研磨后进行浸出、洗涤、干燥, 得到金属钛。生产 1 mol 钛 Hunter 法需消耗 4 mol 钠, 而 Kroll 法只需消耗 2 mol 镁, 即金属钠的消耗量是金属镁的 2 倍, 故 Hunter 法的还原剂成本更高。另外, 金属 Na 比 Mg 更活泼, 操作要求更严格。

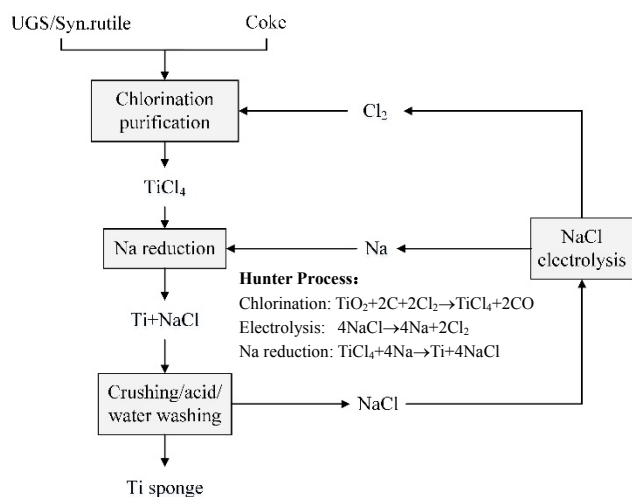


图3 Hunter法制备金属钛的原则流程

Fig.3 Flowsheet of Hunter process for preparation of Ti metal

### 2.3 ADMA法

ADMA法<sup>[8]</sup>是Kroll法的改进,其技术关键在于将氢气引入还原、相分离、冷却等工序,具体工艺流程为:在830~880℃下的 $\text{H}_2$ -Ar气氛中( $\text{H}_2$ 分压5%~10%)用液态镁还原 $\text{TiCl}_4$ ,形成中心具有开放空腔的金属钛块;还原后,将预热至980~1020℃的 $\text{H}_2$ 引入反应器中(注入热氢气有利于反应器温度均匀及后续蒸馏分离),在850~980℃及26~266 Pa条件下完成 $\text{Mg}/\text{MgCl}_2$ 与钛的真空分离;蒸馏完成后使冷 $\text{H}_2$ 在反应器中流通,实现金属钛可控吸氢并使钛金属本体的温度降至600℃以下;当温度降至450~600℃时,将多孔钛块在 $\text{H}_2$ 气氛中保温20~70 min使钛完全氢化;向反应器中通入冷惰性气体排净反应器中的氢气,并使温度降至150~200℃;从反应器中取出多孔氢化钛,破碎,磨至所需尺寸。ADMA法的特点在于将镁热还原和氢化过程整合,有望降低钛粉的生产成本和能耗。

### 2.4 TiRO法

为实现Kroll法的连续化生产,澳大利亚的CSIRO

(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization)<sup>[9]</sup>提出TiRO法,主要包括还原和蒸馏分离两个步骤。用金属镁粉在流化床中还原 $\text{TiCl}_4$ ,需严格控制流化床温度在镁熔点(650℃)与 $\text{MgCl}_2$ 熔点(714℃)之间。还原产物在镁颗粒周边不断沉积,形成由80wt%  $\text{MgCl}_2$ 和20wt% Ti组成的大球形颗粒,即直径仅约1.5 μm的钛颗粒分散在连续相 $\text{MgCl}_2$ 中。还原后,在750~850℃、压力低于20 Pa的条件下进行连续真空蒸馏,获得类球形产物,其在蒸馏过程中烧结成较大的团聚体。产物金属钛为多孔结构,氧含量控制较困难<sup>[9]</sup>。

### 2.5 气相还原法

Hansen等<sup>[10]</sup>提出的气相还原法也是一种连续镁热还原工艺。该法用氩气将液态 $\text{TiCl}_4$ 输送至反应区,与金属镁线气化产生的镁蒸汽反应。反应产物Ti、 $\text{MgCl}_2$ 及残留的Mg颗粒被氩气流带入静电除尘装置而与氩气分离并被收集,经真空蒸馏或湿法浸出将Mg和 $\text{MgCl}_2$ 与金属钛分离。该法所制金属钛颗粒为亚微米范围,但因颗粒细小而难以收集,且颗粒较大的比表面积导致表面氧含量较高,总氧含量高。

### 2.6 CSIR-Ti法

Vuuren等<sup>[11]</sup>提出了两步连续镁热还原的CSIR-Ti法。 $\text{TiCl}_4$ 被Ti或Mg部分预还原形成含 $\text{TiCl}_2$ 的 $\text{MgCl}_2$ 熔融盐, $\text{TiCl}_2$ 被分散于 $\text{MgCl}_2$ 熔融盐中的金属Mg进一步还原成金属钛。还原后部分产物回用于 $\text{TiCl}_4$ 预还原,剩余部分从反应器中分离出来,进行沉降分层和蒸馏处理。该法所制金属钛颗粒过细,氧含量难控制。

### 2.7 ITP-Armstrong法

ITP(International Titanium Powder)-Armstrong法<sup>[12]</sup>是连续钠热还原 $\text{TiCl}_4$ 的典型方法,曾备受关注并获得大量投资。该工艺的反应示意图如图4所示,具体过程为:熔融Na泵入反应器与气态 $\text{TiCl}_4$ 相遇并连续反应,生成的金属钛和NaCl被流动的熔融Na带出反应区;产物中未参与反应的熔融Na经高温过滤、蒸馏分离返

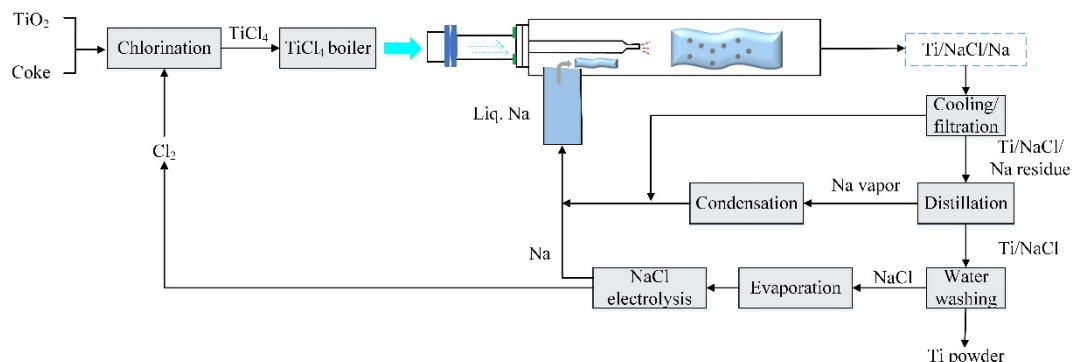


图4 ITP-Armstrong法的反应示意图

Fig.4 Schematic diagram of ITP-Armstrong process

回,产物经水洗等获得金属钛。该产品为具有微孔的小海绵状。文献<sup>[13]</sup>采用该法制备的金属钛成分为O 0.12wt%~0.23wt%, N 0.009wt%~0.026wt%, C 0.013wt%, Fe 0.012wt%。与Hunter法相比, ITP-Armstrong法实现了连续化生产,且产品不需进一步提纯,适用领域较广,已接近工业化生产,但其氧含量进一步降低及产品成本问题还需关注。

2.8 ARC法

美国能源部 Albany Research Center (ARC)提出的 ARC 法<sup>[14]</sup>是连续两步钠还原法,该法的原理与 CSIR-Ti

法有相通之处。为控制反应速度和放热强度,将 TiCl<sub>4</sub> 与含熔融 Na 的 NaCl 熔盐逆流接触并完成还原,获得含 TiCl<sub>2</sub> 的 NaCl 熔盐流;将熔盐流加入连续搅拌的反应器中, TiCl<sub>2</sub> 进一步被 Na 还原成金属钛,所得产品为直径约 5 μm 的小聚集体。

2.9 TiCl<sub>4</sub>热化学还原法的综合对比

表 1 从还原剂种类、产品尺寸和形貌、化学成分、生产方式及化学反应等方面对各种方法进行了对比。成熟的 Kroll 法的产品质量和成本特别是产品氧含量和还原剂成本(金属镁的综合成本低于钠)仍占明显优势。

表 1 TiCl<sub>4</sub>热化学还原法制金属 Ti 对比  
Table 1 Comparison of TiCl<sub>4</sub> thermochemical reduction method of Ti preparation

Method	Reductant	Size and morphology of product	Chemical composition of product	Batch or continuous, chemical reaction	Ref.
Kroll (mature process)	Liquid Mg	Spongy	O content about 0.06wt%	Batch, 2Mg+TiCl <sub>4</sub> →Ti+2MgCl <sub>2</sub>	[6]
Hunter	Na	Sponge and powder of <60 mesh (250 μm) or <100 mesh (150 μm)	Purer than that produced by the Kroll process	Batch, 4Na+TiCl <sub>4</sub> →Ti+4NaCl	[5]
ADMA	Liquid Mg	Porous TiH <sub>2</sub> powder	—	Batch, 2Mg+H <sub>2</sub> +TiCl <sub>4</sub> →TiH <sub>2</sub> +2MgCl <sub>2</sub>	[8]
TiRO	Mg powder	Near spherical but sintered into big chunks, porous particles with D <sub>50</sub> =200 μm	O≥0.3wt%, Cl<0.03wt%, mainly depends on the purity of the material	Continuous, 2Mg+TiCl <sub>4</sub> →Ti+2MgCl <sub>2</sub> (s)	[9]
Vapor-phase reduction	Mg vapor	Submicron particles which are too fine to be captured	Low Mg and Cl contents, high O content (≥0.82wt%)	Continuous, 2Mg+TiCl <sub>4</sub> →Ti+2MgCl <sub>2</sub>	[10]
CSIR-Ti	Mg	Irregular, size of 1~330 μm, average size of 15~20 μm	Cl<50×10 <sup>-6</sup> , N<50×10 <sup>-6</sup> , O>0.2wt%	Continuous, Mg+TiCl <sub>4</sub> →TiCl <sub>2</sub> +MgCl <sub>2</sub> , TiCl <sub>2</sub> +Mg→Ti+MgCl <sub>2</sub>	[11]
ITP-Armstrong	Na	Mini-sponges, particulates with micro-porosity	O 0.12wt%~0.23wt%, N 0.009wt%~0.026wt%, C 0.013wt%, Fe 0.012wt%	Continuous, 4Na+TiCl <sub>4</sub> →Ti+4NaCl	[12]
ARC	Na	Small aggregates with a particle size of around 5 μm	High surface area leads to high oxygen content	Continuous, 2Na+TiCl <sub>4</sub> →TiCl <sub>2</sub> +2NaCl, TiCl <sub>2</sub> +2Na→Ti+2NaCl	[14]

3 TiO<sub>2</sub>的热化学还原法

前驱体纯 TiCl<sub>4</sub> 的制备涉及一系列高能耗、高成本的工序<sup>[15]</sup>,且 TiCl<sub>4</sub> 具有强腐蚀性,操作不安全。处理 TiO<sub>2</sub> 则简易安全,且 TiO<sub>2</sub> 是钛行业最易得的大宗产品。因此,直接还原 TiO<sub>2</sub> 制备金属钛的方法也层出不穷。

热力学上,金属 Ca 和 Mg 可用作 TiO<sub>2</sub> 的热还原剂,其反应方程式为 Mg/Ca+TiO<sub>2</sub>→MgO/CaO+Ti(或 Ti-O 固溶体),一般经酸浸代替高温蒸馏除去反应副产物 CaO 或 MgO。但根据图 5 氧势图(数据源自文献<sup>[16,17]</sup>,以 O 为基准),Ca 和 Mg 均有一定的还原极限,且 Ca 还原能力更强,还原极限更低。温度高于 780℃时, Ti-2wt% O 固溶体比 MgO 更稳定,温度高于 600℃时, MgO 不如 Ti-1wt% O 固溶体稳定。在图 5 的温度范围内, Ti-0.5wt% O 固溶体比 MgO 稳定,表明钛氧化物不能被 Mg 还原成氧含量低于 0.5wt% 的 Ti-O 固溶体,即使用强还原剂 Ca,在 700℃下也只能将氧含量降至

0.02wt%,而不是无限低。需要注意的是,上述讨论基于 CaO 和 MgO 的活度为 1.0,活度降低时,相应的氧势线也会下移,还原热力学极限改变。

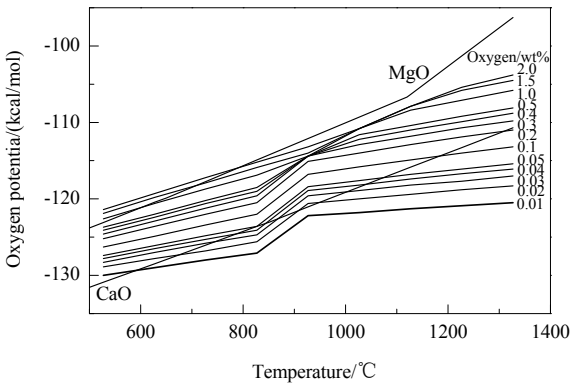


图 5 氧化镁、氧化钙及不同氧含量的钛氧固溶体的氧势图  
Fig.5 Oxygen potential diagrams of MgO, CaO and Ti-O compounds with different oxygen contents



### 3.1 预成型还原法

预成型还原(PRP)法由日本研究者 Okabe 等<sup>[18]</sup>提出。该法先将  $\text{TiO}_2$  与  $\text{CaO}$  或  $\text{CaCl}_2$  等混合预成型, 再将还原剂  $\text{Ca}$  放置在成型块下, 与  $\text{TiO}_2$  不直接接触, 在不锈钢反应器底部放置海绵钛, 利用其对氧和氮的强化学结合力, 将氧和氮固定于海绵钛中。体系在  $800\sim 1000^\circ\text{C}$  下保温, 产生的钙蒸汽与  $\text{TiO}_2$  反应生成金属钛和  $\text{CaO}$ , 还原产物经酸浸可获得金属钛粉。该工艺通过控制预成型品的形状可获得粒径均匀的钛粉, 所制金属钛含氧约  $0.3\text{wt}\%$ , 钙含量也需关注<sup>[18]</sup>。

万贺利<sup>[19]</sup>在 PRP 法的基础上进行了工艺改造, 在密闭体系中用钙蒸汽还原  $\text{TiO}_2$  制备钛粉, 得到了纯度高于  $97\text{wt}\%$  的金属钛粉。该法与 PRP 法技术原理相同; 操作上将  $\text{CaCl}_2$  与  $\text{TiO}_2$  混合压块后直接还原, 不进行常

压烧结, 采用自制反应器, 无需气体保护焊, 不用海绵钛吸附密闭体系中的氮和氧, 操作过程简化。

### 3.2 熔盐辅助的液钙还原法

熔盐辅助的液钙还原法由 Suzuki 等<sup>[20]</sup>提出, 在  $\text{CaCl}_2$  熔盐中发生, 其反应示意图如图 6 所示, 基本原理是将  $\text{TiO}_2$  置于熔融的  $\text{CaCl}_2$  盐浴中, 而熔融的液钙因密度小浮于  $\text{CaCl}_2$  熔盐上层,  $\text{CaCl}_2$  熔盐可通过溶解效应有效传输还原剂  $\text{Ca}$ , 使沉于熔盐下层的  $\text{TiO}_2$  充分还原, 熔盐还可溶解还原副产物  $\text{CaO}$ , 从而促进还原反应进行。将  $\text{TiO}_2$  置于含  $5\text{mol}\%\sim 7\text{mol}\%$   $\text{Ca}$  的  $\text{CaCl}_2$  介质中, 于  $900^\circ\text{C}$  下还原, 反应  $6\text{h}$  后获得了氧含量为  $0.1\text{wt}\%$  的金属钛<sup>[20]</sup>。该法采用昂贵的金属  $\text{Ca}$  为还原剂, 成本较高; 为获得金属钛的还原产物, 反应过程中添加大量熔盐, 副产物需水洗/酸洗, 无水  $\text{CaCl}_2$  盐循环成本较高。

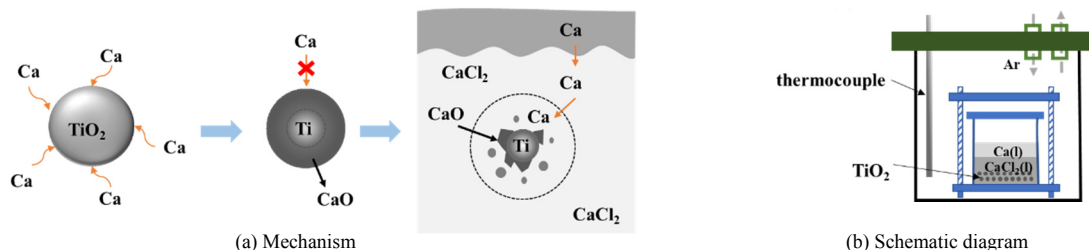


图 6 熔盐辅助的液钙还原法的反应机理及示意图<sup>[20]</sup>

Fig.6 Mechanisms and schematic diagram of molten salt facilitated Ca reduction process<sup>[20]</sup>

### 3.3 导体介入还原法

Park 等<sup>[21]</sup>发现金属热还原过程中不仅发生传质控制的化学反应, 还伴有电子转移的电化学反应, 因此提出导体介入还原法(Electronically Mediated Reaction, EMR 法)。EMR 法是基于熔盐化学和电化学原理的热化学还原法, 原料  $\text{TiO}_2$  和还原剂均放入  $\text{CaCl}_2$  熔盐介质中, 但两者并不直接接触, 升温后仍可检测到还原反应发生。检测方法为将原料与还原剂用导线连接, 但不施加外加电源, 可检测到电流和电压。其反应示意图如图 7 所示。 $\text{TiO}_2$  被还原剂金属合金释放的电子还原, 但二者不直接接触, 因此产物钛免于被污染。利用导电的熔盐介质通过可控原位沉积反应可获得纯度  $99.5\%$  的金属钛粉末<sup>[21]</sup>, 为连续化生产金属钛或钛粉提供了一条新思路, 但生成的金属钛与熔盐分离较困难, 且整个工艺过程较复杂。

### 3.4 镁热还原-金属钙脱氧两步法

相比于金属  $\text{Ca}$ , 金属  $\text{Mg}$  较经济、安全。镁热还原  $\text{TiO}_2$  始于 1964 年 Henrie 等<sup>[22]</sup>申请的一项美国专利, 在氢气气氛和  $\text{MgCl}_2$  熔盐介质中, 于  $750^\circ\text{C}$  下用金属  $\text{Mg}$  还原金红石, 还原产物经酸洗后得到氧含量  $1.7\text{wt}\%$  的金属钛粉。文献<sup>[23-25]</sup>也有镁热还原的报道, 包括自蔓延还

原及  $\text{Mg}$  蒸汽还原等。

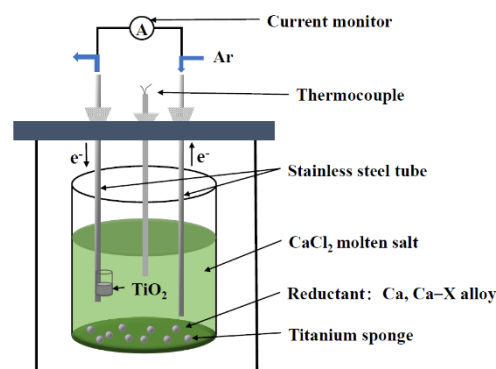
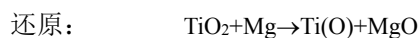


图 7 导体介入还原法反应示意图

Fig.7 Schematic diagram of EMR process

一步镁热还原  $\text{TiO}_2$  仅能获得氧含量高于  $1\text{wt}\%$  的  $\text{Ti-O}$  固溶体  $\text{Ti(O)}$ 。为达到行业标准, 须进一步脱除其中的晶格氧(脱氧)。根据图 5, 通常采用强还原剂金属  $\text{Ca}$  脱氧<sup>[26]</sup>。还原和脱氧反应如下:



用金属  $\text{Ca}$  脱除钛及钛合金中晶格氧的方法很多。

Ca 的赋存状态可分为液态、蒸汽、金属的饱和熔盐及固体等。用液钙脱氧的典型方法为 DOSS 法<sup>[27]</sup>, 该法不添加  $\text{CaCl}_2$  熔盐介质, 直接将金属 Ca 与待脱氧物质混合, 在金属 Ca 的熔点温度以上完成脱氧。与 DOSS 法类似, 还可在脱氧原料中配入  $\text{CaCl}_2$  辅助熔盐以强化传质<sup>[28]</sup>。为避免金属 Ca 中杂质污染物料, 利用 Ca 在  $\text{CaCl}_2$  熔盐中的高溶解度将 Ca 蒸汽溶解于  $\text{CaCl}_2$  熔盐中形成 Ca 饱和的  $\text{CaCl}_2$  熔盐, 在  $1000\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$  下完成脱氧<sup>[29]</sup>。为降低脱氧温度, 还有研究者<sup>[30]</sup>探索了低温( $500\sim 830\text{ }^\circ\text{C}$ )真空钙蒸气脱氧。而反应温度低于金属 Ca 熔点的固体 Ca 脱氧则在含  $\text{CaCl}_2$  的低温共熔盐中完成, 熔盐通过溶解金属 Ca 有效地强化了反应传质, 因而强化了固体 Ca 脱氧动力学<sup>[31]</sup>。

3.5 氢气协同镁热还原TiO<sub>2</sub>制备金属钛新方法

氢气协同镁热还原 (Hydrogen Assisted Magnesiothermic Reduction, HAMR)法由 Zhang 等<sup>[32]</sup>提出。与常规氩气氛镁热还原不同, HAMR 法的还原原

理明显创新。 $\text{Ti-O}$  固溶体进一步固溶 H 原子后,  $\text{Ti-O-H}$  固溶体在热力学上比  $\text{Ti-O}$  固溶体更不稳定, 且随固溶的 H 增加, 热力学稳定性降低更强烈; 当比  $\text{MgO}$  更稳定的  $\text{Ti-O}$  固溶体固溶的 H 量超过临界值时,  $\text{Ti-O-H}$  固溶体比  $\text{MgO}$  更不稳定, 为金属 Mg 从中夺取 O 创造了有利的热力学条件。该热力学原理是 HAMR 法降低金属钛中晶格氧的理论基础, 热力学平衡计算和实验结果均证实晶格氧可由  $1\text{wt}\%\sim 2\text{wt}\%$  降至  $0.1\text{wt}\%$  以下<sup>[32]</sup>。

实际工艺设计过程中, HAMR 法具有关键三要素, 即氢气气氛、 $\text{MgCl}_2$  熔盐介质及还原-脱氧两步联合<sup>[33]</sup>。氢气用于降低热力学还原极限<sup>[32]</sup>, 其作用至关重要;  $\text{MgCl}_2$  盐强化传质, 加快还原<sup>[31,34]</sup>; 还原-脱氧两步联合则是为了保证金属钛粉产品的晶格氧与表面氧都足够低<sup>[26,35]</sup>。根据已发表的研究成果<sup>[32-35]</sup>, HAMR 法过程可用如下 4 个方程式说明, 其中,  $\text{O}_s$  表示钛表面氧(Surface oxygen),  $\text{O}_b$  表示钛晶格氧(Bulk oxygen), 氢气的作用亦可理解为一种特殊的催化剂。

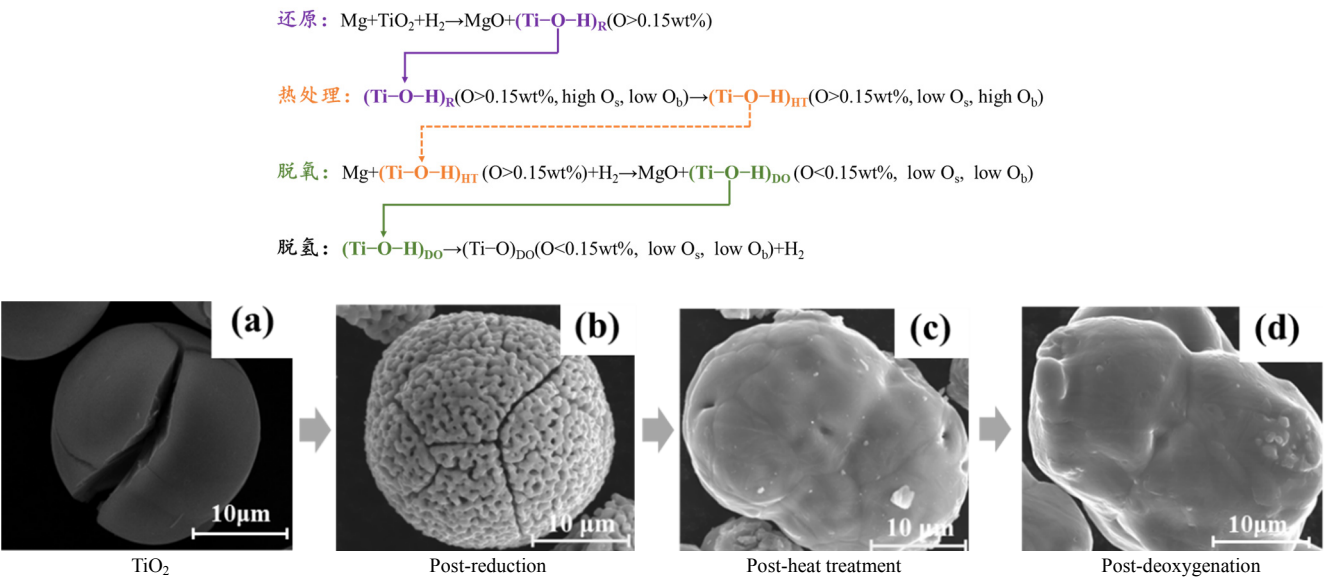


图 8 氢气协同镁热还原法从原料 TiO<sub>2</sub> 到产品金属钛的形貌变化<sup>[35]</sup>  
Fig.8 Morphology changes from raw material TiO<sub>2</sub> to Ti product by HAMR process<sup>[35]</sup>

表 2 TiO<sub>2</sub> 热化学还原法制 Ti 对比  
Table 2 Comparison of TiO<sub>2</sub> thermochemical reduction method of Ti preparation

Method	Reductant	Morphology of product	Chemical composition of product/wt%	Auxiliary medium	Temperature / $^\circ\text{C}$	Ref.
Preform reduction process (PRP)	Ca	Irregular, spongy	0.2~0.3 O	$\text{CaCl}_2$	$>900$	[18]
Molten salt facilitated Ca reduction	Ca	Irregular, spongy	$\text{O}<0.2, \text{Ca}>0.1$	$\text{CaCl}_2$	$900\sim 1200$	[20]
Electronically mediated reaction (EMR)	Ca	Irregular, spongy	0.15~0.2 O	$\text{CaCl}_2$ or $\text{CaCl}_2+\text{CaO}$	$>900$	[21]
Mg reduction-Ca deoxygenation	Mg+Ca	Irregular, porous	0.2~0.3 O	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$850\sim 1000$	[25]
Hydrogen assisted magnesiothermic reduction (HAMR)	Mg	Dense and globular powder	$\text{O}<0.12$	$\text{MgCl}_2$ -bearing salt	$<800$	[33,35]

HAMR法从原料TiO<sub>2</sub>到产品金属钛的形貌变化如图8<sup>[35]</sup>所示。采用HAMR法首次发现固溶H对Ti-O固溶

体的热力学稳定性的调控机制, 突破了镁热还原TiO<sub>2</sub>的热力学瓶颈, 从化学原理上解决了镁热还原钛氧化合物

脱氧难的难题,为低氧高纯金属钛的制备提供了理论基础。HAMR法生产的金属钛中金属杂质和间隙元素含量达到行业标准ASTM-B299-13。

### 3.6 $\text{TiO}_2$ 热化学还原法的综合对比

表2从还原剂种类、产品形貌、化学成分、辅助物质、还原温度等方面对 $\text{TiO}_2$ 热化学还原法进行了对比。由于镁热还原钛氧化物制备低氧含量的Ti-O固溶体在热力学上不可行的观点被广泛接受且一直未能突破,因此 $\text{TiO}_2$ 的还原剂以金属Ca为主,或是金属Mg与金属Ca的组合;但因还原过程难以有效控制还原产物比表面积,导致产品氧含量未能控制在理想范围,且金属Ca为还原剂成本明显比Mg高。HAMR法不仅突破了对常规镁热还原工艺的认识,且产品质量较常规钙热法有明显提高、还原温度更低。

## 4 氟钛酸盐的热化学还原法

除采用 $\text{TiCl}_4$ 和 $\text{TiO}_2$ 两种常见的前驱体外,金属钛也可通过热化学还原钛酸盐制得,以氟钛酸盐为主。早在1907年就提出了铝热还原氟钛酸钾,并制得了含钛9.4wt%的Ti-Al合金,此后Jonas等<sup>[36]</sup>采用该方法制得了钛含量0.1wt%~95wt%的钛铝合金;王武育<sup>[37]</sup>以铝锌合金为还原剂还原 $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,得到钛含量97wt%的海绵钛。近来冯乃祥等<sup>[38,39]</sup>提出真空条件下两步铝热还原制备金属钛及钛合金的方法,流程如图9所示。该法用 $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ 为含钛前驱体,经第一段氩气氛铝热还原后,

生成钛/钛铝合金及含钛冰晶石;还原产物再经真空蒸馏分离出含钛冰晶石,得钛/钛铝合金;含钛冰晶石进入第二段铝热还原,生成无钛冰晶石及钛铝合金,两者分离后钛铝合金返回第一段还原,无钛冰晶石作为副产品。与氯化法相比,氟盐法制取金属钛具有工艺简便及氟盐中的钛不易被氧等杂质污染的特点,但产品纯度不高导致金属钛性能下降,杂质分离是该工艺面临的挑战。

## 5 结语与展望

为扩大金属钛的使用范围,降低金属钛的生产成本一直是钛行业关注的重点。除以上介绍的热化学还原法外,FFC剑桥工艺、OS方法(Ono和Suzuki提出)和QIT方法(Quebec Iron & Titanium, QIT公司提出)等电化学提钛技术的研究也非常活跃。其中,FFC剑桥工艺直接将 $\text{TiO}_2$ 块作为阴极,以消耗性石墨为阳极,经电解后阴极获得金属钛,阳极释放出 $\text{CO}/\text{CO}_2$ 气体,制备过程不涉及 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{TiCl}_4$ 等强腐蚀性化学物质,是一种新型的无污染绿色冶金方法,但尚需解决电流效率低及惰性阳极替代以避免产品碳污染等问题。虽然制备金属钛的理论和已有许多,但尚处于实验室或中试阶段,迄今为止尚无大规模商业化生产的方法。新方法一方面必须能制备出与Kroll法的产品质量相同或更优的金属钛;另一方面,在保证质量的前提下,新方法的制备成本还需低于Kroll法。只有质量和成本两方面同时具备优势,才能突破目前金属钛成本居高不下的现状。

除HAMR法外,各种热化学还原法对金属钛产品成分报道非常有限,故评价可能有失准确客观。但基于文献数据可知,TiRO法、气相还原法、CSIR-Ti法及ARC法所制金属钛颗粒细小,产品氧含量高;基于金属Na和金属Ca还原的ITP-Armstrong法、PRP法、熔盐辅助液钙还原法、EMR法等因还原剂成本较金属Mg高而不利于降低成本;ADMA法基于Kroll法,通过在还原过程中引入氢气,理论上有望直接制备具有成本优势的氢化钛粉末;近年来提出的HAMR法与镁热还原-钙脱氧两步法虽然工艺类似,但理论上有显著突破,建立了金属Mg深度脱氧的新技术,可制备合格的金属钛粉。

金属钛产品不论是海绵钛还是钛粉末,都需再经一系列复杂的加工工序才能成为最终的钛制品。短流程的钛粉末冶金近净成形加工较熔炼-锻造-冷热加工-机加工等传统加工方法更能降低钛制品的生产成本,是钛产业的重要发展方向。因此,当高品质的金属钛粉末能通过HAMR法或ADMA法等新方法低成本制备并实现大规模产业化时,才能真正客观评价这些新方法是否具有取代Kroll法的能力。

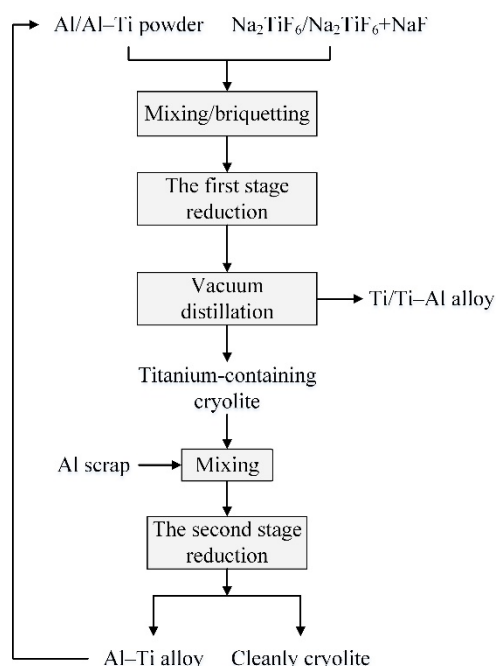


图9 两段铝热还原法制备金属钛/钛铝合金流程

Fig.9 Flowsheet of a two-stage aluminothermic reduction process for Ti/Ti-Al alloy production



## 参考文献

- [1] Lütjering G, Williams J C. Titanium [M]. Berlin: Springer, 2007: 4–8.
- [2] Lu K. The future of metals [J]. Science, 2010, 328(5976): 319–320.
- [3] Reed T B. Free energy of formation of binary compounds: an atlas of charts for high-temperature chemical calculations [M]. Cambridge: The MIT Press, 1971: 193–197.
- [4] Kroll W. The production of ductile titanium [J]. Transactions Electrochemical Society, 1940, 78(35): 35–47.
- [5] Hunter M A. Metallic titanium [J]. Journal of the American Chemical Society, 1910, 32(3): 330–336.
- [6] Mo W. Titanium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 50–55.
- [7] Seetharaman S. Treatise on process metallurgy [M]. Newnes: Elsevier, 2013: 1024–1027.
- [8] Kasparov S A, Klevtsov A G, Cheprasov A I, et al. Semi-continuous magnesium–hydrogen reduction process for manufacturing of hydrogenated, purified titanium powder: US 8007562 B2 [P]. 2011–08–30.
- [9] Doblin C, Chryss A, Monch A. Titanium powder from the TiRO™ process [J]. Key Engineering Materials, 2012, 520: 95–100.
- [10] Hansen D A, Gerdemann S J. Producing titanium powder by continuous vapor-phase reduction [J]. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 1998, 50(11): 56–58.
- [11] Vuuren D V, Oosthuizen S J, Heydenrych M D. Titanium production via metallothermic reduction of  $\text{TiCl}_4$  in molten salt: problems and products [J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2011, 111: 141–148.
- [12] Crowley G. How to extract low-cost titanium: a new process for titanium extraction and production promises to cut costs and expand applications [J]. Advanced Materials & Process, 2003, 161(11): 25–27.
- [13] Chen W, Yamamoto Y, Peter W H. Investigation of pressing and sintering processes of CP-Ti powder made by armstrong process [J]. Key Engineering Materials, 2010, 436: 123–130.
- [14] Gerdemann S J, Oden L L, White J C. Continuous production of titanium powder [J]. Titanium Extraction and Processing, Indianapolis, 1997, 50(9): 49–54.
- [15] Bordbar H, Yousefi A A, Abedini H. Production of titanium tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) from titanium ores: a review [J]. Polyolefins Journal, 2017, 4(2): 149–173.
- [16] Coughlin J P. Contributions to the data on theoretical metallurgy: XII. heats and free energies of formation of inorganic oxides [M]. Burbank: US Government Printing Office, 1954: 857–990.
- [17] Mah A D. Thermodynamic properties of titanium–oxygen solutions and compounds [J]. Bureau of Mines, 1957, 53(16): 33–37.
- [18] Okabe T H, Oda T, Mitsuda Y. Titanium powder production by preform reduction process (PRP) [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2004, 364(1): 156–163.
- [19] 万贺利. 钙热还原  $\text{TiO}_2$  法制备金属钛粉的实验研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012: 20–25.
- Wan H L. Experimental study on preparation of titanium powder by calcium-thermal reduction of  $\text{TiO}_2$  method [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012: 20–25.
- [20] Suzuki R O, Inoue S. Calciothermic reduction of titanium oxide in molten  $\text{CaCl}_2$  [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2003, 34(3): 277–285.
- [21] Park I, Abiko T, Okabe T H. Production of titanium powder directly from  $\text{TiO}_2$  in  $\text{CaCl}_2$  through an electronically mediated reaction (EMR) [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(2): 410–413.
- [22] Henrie T A, Henry D, Kleespies E K. Magnesium reduction of titanium oxides in a hydrogen atmosphere: US 3140170 A [P]. 1964–07–07.
- [23] Nersisyan H H, Lee J H, Won C W. Combustion of  $\text{TiO}_2$ –Mg and  $\text{TiO}_2$ –Mg–C systems in the presence of NaCl to synthesize nanocrystalline Ti and TiC powders [J]. Materials Research Bulletin, 2003, 38(7): 1135–1146.
- [24] Eshed M, Irzh A, Gedanken A. Reduction of titanium dioxide to metallic titanium conducted under the autogenic pressure of the reactants [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(15): 7066–7069.
- [25] Won C W, Nersisyan H H, Won H I. Titanium powder prepared by a rapid exothermic reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157(1): 270–275.
- [26] Zhang Y, Fang Z Z, Xia Y, et al. A novel chemical pathway for energy efficient production of Ti metal from upgraded titanium slag [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 517–527.
- [27] Fisher R L. Deoxidation of titanium and similar metals using a deoxidant in a molten metal carrier: US 4923531 [P]. 1990–05–08.
- [28] Suzuki R O, Saguchi A, Takahashi W, et al. Recycling and high performance waste processing: recycling of rare earth magnet scraps: Part II. oxygen removal by calcium [J]. Materials Transactions, JIM, 2001, 42(12): 2492–2498.
- [29] Okabe T H, Oishi T, Ono K. Preparation and characterization of extra-low-oxygen titanium [J]. Journal of Alloys & Compounds, 1992, 184(1): 43–56.
- [30] Oh J M, Lee B K, Suh C Y, et al. Deoxidation of Ti powder and preparation of Ti ingot with low oxygen concentration [J]. Materials Transactions, 2012, 53(6): 1075–1077.
- [31] Xia Y, Fang Z Z, Sun P, et al. The effect of molten salt on oxygen removal from titanium and its alloys using calcium [J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(7): 4120–4128.
- [32] Zhang Y, Fang Z Z, Sun P, et al. Thermodynamic destabilization of Ti–O solid solution by  $\text{H}_2$  and deoxygenation of Ti using Mg [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(22): 6916–6919.
- [33] Xia Y, Fang Z Z, Zhang Y, et al. Hydrogen assisted magnesiothermic reduction (HAMR) of commercial  $\text{TiO}_2$  to produce titanium powder with controlled morphology and particle size [J]. Materials Transactions, 2017, 58(3): 355–360.
- [34] Zhang Y, Fang Z Z, Sun P, et al. Kinetically enhanced metallothermic redox of  $\text{TiO}_2$  by Mg in molten salt [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 169–182.
- [35] Zhang Y, Fang Z Z, Xia Y, et al. Hydrogen assisted magnesiothermic reduction of  $\text{TiO}_2$  [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 299–310.
- [36] Jonas K. Cyclic process for the manufacture of titanium–aluminum alloys and regeneration of intermediates thereof: US 2837426 [P]. 1958–06–03.
- [37] 王武育. 氟盐铝热还原法制取海绵钛的研究 [J]. 稀有金属, 1996, 20(3): 169–171.
- [38] 冯乃祥, 赵坤, 王耀武, 等. 两段铝热还原制取钛或钛铝合金并副产无钛冰晶石的方法: WO 2017012185 A1 [P]. 2017–01–26.
- [39] Zhao K, Feng N X, Wang Y W. Fabrication of Ti–Al intermetallics by a two-stage aluminothermic reduction process using  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  [J]. Intermetallics, 2017, 85: 156–162.