

文章编号: 1004-0609(2003)05-1238-08

金属钛制备方法的新进展^①

刘美凤, 郭占成

(中国科学院 过程工程研究所, 北京 100080)

摘 要: 简要分析了金属钛的生产方法, 指出: 由于传统的 Kroll 法生产成本低, 限制了钛的应用, 只有开发新的、连续化的生产工艺, 才能从根本上达到降低生产成本的目的。系统地总结了目前国内外正在开发或改进的钛生产工艺, 其中包括二氧化钛的直接电化学还原法、钙热还原法、ITP 法、导电体介入反应法、熔盐电解法以及金属氢化物还原法, 指出了二氧化钛的直接电化学还原法是一种低能耗、无污染的绿色生产新工艺, 最有希望取代传统的 Kroll 法。

关键词: 钛; 直接电化学还原法; 提炼技术

中图分类号: TF 823

文献标识码: A

钛是地壳中含量最丰富的元素之一, 在结构金属中占第 4 位, 仅次于铝、铁、镁。钛及其合金具有密度低、耐腐蚀、耐高温等优异性能^[1-4]。除了适合作为航天零组件以外, 在石油工业、能源、交通、化工、生化、医药等民用领域也得到了一定应用^[1-12]。世界钛工业正经历着以航空航天(民用和军用)为主要市场的单一模式, 向化工冶金、能源、汽车等领域为重点发展的多元模式过渡^[1, 12]。

图 1^[1]给出了近年世界主要产钛国家的钛产量。依据钛的重大战略价值和在国民经济中的地位估算钛的产量, 若生产成本不是过高, 合乎逻辑的世界年产量应是 100 万 t, 因而钛将成为继铁、铝

之后崛起的“第三金属”, 21 世纪将是“钛的世纪”。实际上目前世界上能进行钛工业化生产的国家只有美国、日本、俄罗斯、中国等几个国家, 并且钛的世界年总产量仅几万 t。钛提取过程复杂, 导致生产成本偏高, 限制了钛的应用。我国拥有全球 60% 的钛资源, 而产量仅占世界产量的 5% 左右, 我国钛工业大有发展潜力。

Hall-Heroult 炼铝法的出现, 大大降低了铝的生产成本, 使铝成为应用最广泛的有色金属。为了使钛也成为广泛应用的金属, 国内外都在进行钛还原工艺的开发研究, 特别是近年来在钛提取工艺以及基础理论方面的研究都取得了一定的成果。本文就金属钛的冶炼过程的研究现状和新动向进行总结。

1 钛的生产方法

金属热还原法^[2, 13]是指利用金属还原剂(R)与金属氧化物或氯化物(MX)的反应制备金属 M。因为 R 与 X 的化学亲和力大于 M 与 X 的化学亲和力, 使反应得以进行。反应式为



对于钛化合物 MX, 可供选择的金属 R 有 Na, Mg, Li, Ca, Mn, Ba, Al 等。已经实现工业化生产的钛冶金方法为镁热还原法(Kroll 法)和钠热还原法(Hunter 法), 反应分别为

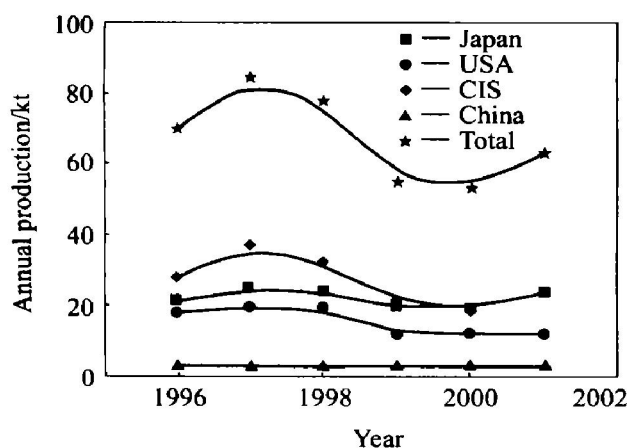
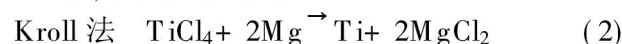


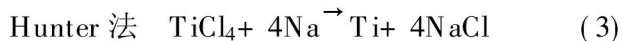
图 1 世界主要国家近年钛产量

Fig. 1 Titanium production of world main producer since 1996

① 收稿日期: 2002-11-28; 修订日期: 2002-12-31

作者简介: 刘美凤(1976-), 女, 博士研究生。

通讯联系人: 郭占成, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; E-mail: guozc@home.ipe.ac.cn



因为 Hunter 法比 Kroll 法生产成本低, 所以目前在工业中广泛应用的方法只有 Kroll 法。其工艺一般如下^[2, 13, 14]: 在惰性气体氩气的保护下, 精制 TiCl_4 与 Mg 在钢制容器内反应数天, 反应温度为 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 。大部分副产物 MgCl_2 以及过量的 Mg 从反应器中分离出, 但还原产物中仍含有少量 Mg 和 MgCl_2 , 用真空蒸馏法或酸浸法除去, 反应产物 MgCl_2 电解再生 Mg 和 Cl_2 , 循环利用。但 Kroll 法自 1948 年开发以来就因其成本高、还原效率低而不尽人意。半个世纪过去了, 该工艺并没有根本改变, 仍然是间歇式生产, 未能实现生产的连续化。

2 金属钛生产方法的新动向

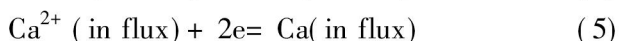
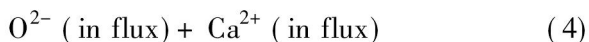
世界钛工业经过几十年的发展, 尽管对 Kroll 法和 Hunter 法进行了一系列的改进, 但它们均是间歇操作, 小的改进并不能大幅度降低钛的价格。因此应开发新的、低成本的、连续化工艺才能从根本上解决高生产成本这一问题。为此, 研究人员进行了大量的实验和研究。作者介绍几种具有应用潜力的方法。

2.1 电化学还原法(FFC 法)

虽然过去对 TiO_2 直接电解进行过许多研究, 但除去以氧为主的杂质很困难, 因此没有进行实用化的研究。因为钛与氧有很强的亲和力, 如果通过电解还原 TiO_2 制取金属钛, 用以前的方法与 Kroll 法想得到氧含量相同的钛几乎是不可能的。

为了解决这个难题, 人们对金属钛直接除氧进行了研究。Okabe^[15] 等改进了钙-卤化物熔剂脱氧法^[16, 17], 用电化学的方法使钛中固溶氧的浓度降低到检出界限 (5×10^{-4}) 以下。他们认为在电化学除氧的过程中, 除氧剂钙在电解氯化钙熔盐时产生, O^{2-} 在阳极以 CO_2 或 CO 的形式析出, 反应式如下:

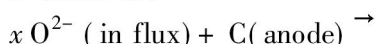
阴极反应为



阴极总反应为



阳极反应为



反应机理见图 2。

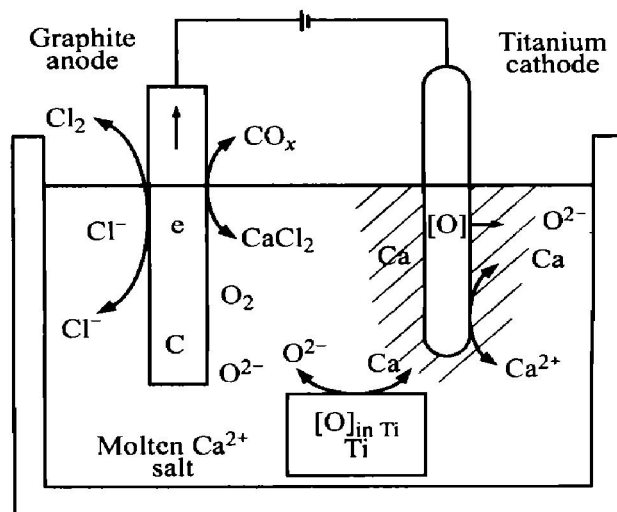


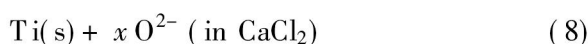
图 2 钛的电化学脱氧机理

Fig. 2 Electrochemical deoxidation mechanism of titanium

这种新型高纯化方法, 不仅用于钛的脱氧, 而且适用于钕、钆等稀土金属, 并且可使氧含量降低到 10^{-5} [18~21]。

电化学除氧的另一重要的应用是除去 α 钛^[22]。Chen^[23] 等用循环伏安法研究阴极反应时发现, 在阴极电位较低时, 钛中的氧先形成离子, 先于钙析出, 证明电化学除氧的过程中, 钙的生成并不是必须的。电化学方法也可用于除去钛废屑中的氧, 提高钛的循环利用率。Fray^[23~25] 等的研究着眼于这种脱氧方法, 把现存过程的脱氧目的变为电解 TiO_2 原料直接制备金属钛的工业化实验, 这种方法称为 FFC 法, 工艺流程见图 3^[26]。二氧化钛粉末用浇注或压力成形, 烧结后作阴极, 以石墨为阳极, 以 Ca-Cl_2 为熔盐, 在石墨或钛坩埚中进行电解。所加电压为 $2.8 \sim 3.2\text{ V}$, 低于 CaCl_2 的分解电压 ($3.2 \sim 3.3\text{ V}$)。

主反应为



电解一定时间后, 阴极由白色变为灰色, 在 SEM 下观察, $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 的 TiO_2 转变为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的海绵钛。以 CaCl_2 为熔盐, 最主要的原因是其价格低, 并且对 O^{2-} 具有一定的溶解度, 使析出的钛不易被氧化; 另外, CaCl_2 无毒, 对环境无污染。目前 FFC 法的开发人员正进行放大实验, 其中英国国防论证和研究局(DERA)的部分产品氧含量低于 6×10^{-5} , 力学性能优于 Kroll 法生产的海绵钛^[27]。

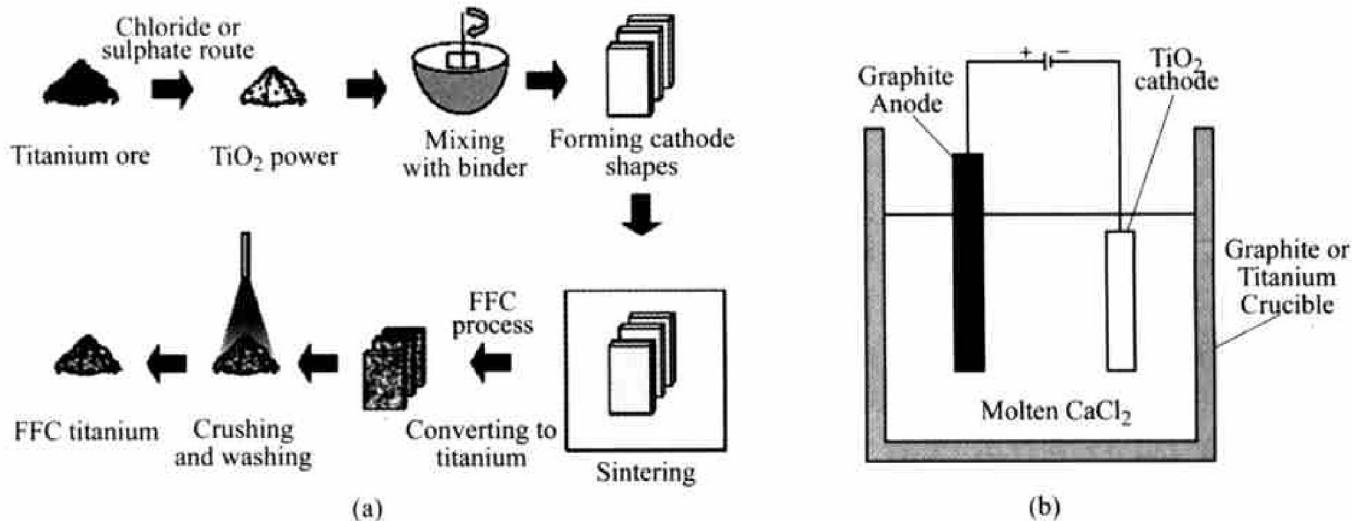


图 3 FFC 法

Fig. 3 FFC Process

(a) —Schematic description of FFC-Cambridge process;
 (b) —Schematic description of FFC-Cambridge process reduction step

与 TiCl_4 熔盐电解相比, 此方法具有以下优点^[26-30]: 所用原料是氧化物而不是易挥发的氯化物, 所以制备过程简化, 产品质量高; 不会发生钛的各价离子间的氧化还原反应; 阳极析出气体为纯氧气(惰性阳极)或 CO 和 CO_2 的混合气体(石墨阳极), 易于控制, 无污染。

此方法不仅促进了阴极附近的还原反应, 同时还使还原得到的钛脱氧。这种方法将氧化物的直接电解还原和电化学脱氧法相结合, 是制备钛的一种新型方法, 是钛提取工艺中最引人注目的方法, 对该方法的研究还刚刚起步, 无论在深度和广度方面还需进一步探索。

2.2 钙热还原法

Ono^[31, 32]等经过多年的研究, 提出了一种新的钙热还原电解槽, 如图 4 所示。

以可溶性石墨为阳极, 器壁为阴极, 钙和氯化钙共同组成介质。 TiO_2 粉末从反应槽顶部加入, 被钙还原后生成的钛沉积到反应槽底部。在两极之间加 3.0 V (高于 CaO 而低于 CaCl_2 的分解电压) 的电压, 反应生成的副产物 CaO 被电解还原再生钙, 还原反应和电解在同一设备中同时完成, 实现了工艺的连续化。与 Kroll 法相比, 其节能效果明显, 经计算, 理论上电解所需的能量是 Kroll 法的一半(见表 1)。但目前也存在一些问题, 实现工业化生产还需进一步改进。

2.3 ITP(Armstrong) 法

Armstrong^[26, 33, 34]对 Hunter 法进行改进, 使之

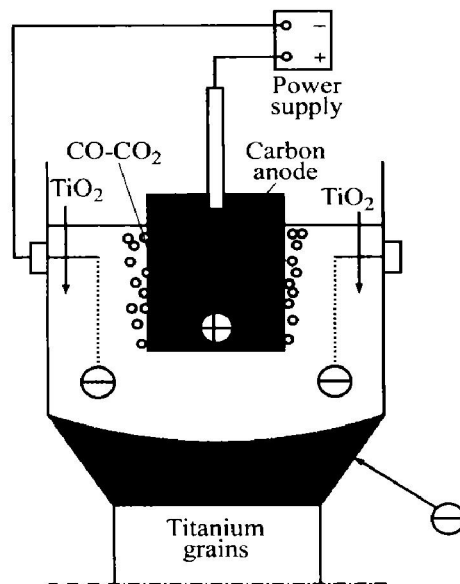


图 4 钙热还原电解槽示意图

Fig. 4 Electrolytic cells for calciothermic reduction of TiO_2

成为连续化生产工艺, 反应式同式(3), 反应流程见图 5^[26]。 TiCl_4 气体注入熔融的钠中, 钠是过量的, 过量的钠起冷却还原产物并携带产物进入分离工序的作用。除去钠和盐即可得到产品钛粉, 产品中氧含量最低为 0.2%, 达到二级钛的标准。对工艺略加改进, 可生产 VTi 和 AlTi 合金。

与 Hunter 法相比, 该方法的优点为:

- 1) ITP 法为连续化生产工艺, 且温度较低, 因而减少了投资。
- 2) 产品不需要进一步提纯。

表 1 钛生产工艺的理论耗电量

Table 1 Theoretical electric energy consumption in the titanium production processes

Item	Kroll process	Calciothermic reduction process
Electrolytic reaction and enthalpy change	$\text{MgCl}_2 = \text{Mg} + \text{Cl}_2$ $\Delta H^\ominus = + 598.8 \text{ kJ}$ (1 000 K, endothermic)	$\text{CaO} + 1/2\text{C} = \text{Ca} + 1/2\text{CO}_2$ $\Delta H^\ominus = + 445.1 \text{ kJ}$ (1 200 K, endothermic)
Reduction reaction and enthalpy change	$\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$ $\Delta H^\ominus = - 420.0 \text{ kJ}$ (1 200 K, exothermic)	$\text{TiO}_2 + 2\text{Ca} = \text{Ti} + 2\text{CaO}$ $\Delta H^\ominus = - 340.3 \text{ kJ}$ (1 200 K, exothermic)
Remark	Heat generated by the reduction reaction is all discarded because the electrolysis and reduction are operated separately	Heat generated by the reduction reaction is used in the electrolytic reaction
Theoretical electric power consumption to produce Ti	6 945 kW·h/t	3 189 kW·h/t

- 3) 所生产的钛粉适用于各种应用, 如粉末冶金、喷射成型以及其它快速制造工艺。
- 4) 副产物分解为钠和氯气, 可循环利用。

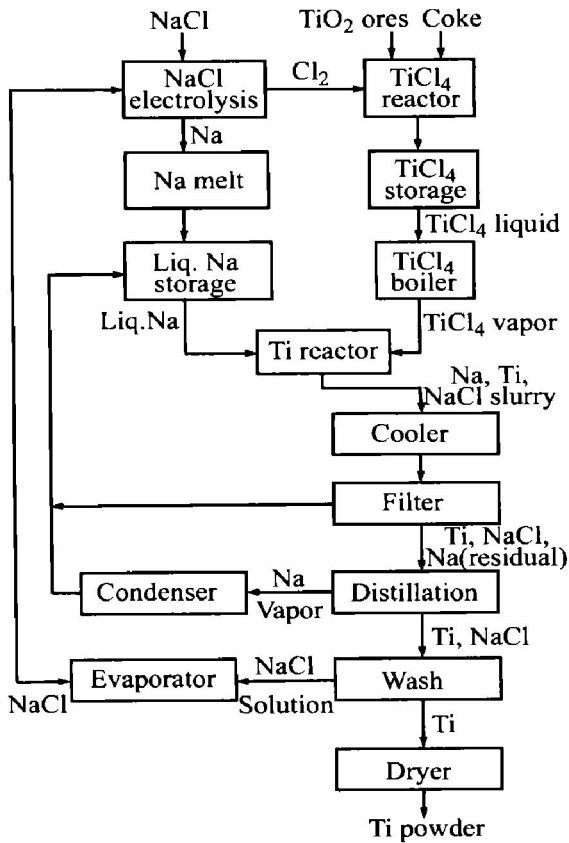


图 5 ITP 法工艺流程图

Fig. 5 Schematic description of ITP process

该方法已经接近了工业化生产, 但仍然存在几个问题: 如何进一步降低氧含量; 产品成本如何等。

2.4 导体介入反应法(EMR)

Okabe^[14, 35-40] 等对金属热还原反应的电子转移路径和钛的析出机理进行了剖析。图 6 所示是以

金属钛生产反应为例, 表示金属热还原反应中的各种反应机理。过去一般认为金属热还原反应是按图 6(a) 所示的反应进行。电中性的化学原料和还原剂通过扩散、物理接触发生还原反应, 而反应生成物 Ti 和 MgCl₂ 对原料 TiCl₄ 和还原剂 Mg 的扩散过程起阻碍作用。但按图 6(b) ~ (c) 所示的机理, 传递离子和电子的物质存在于体系的情况下, 原料和还原剂必定不是物理接触, 而是通过电化学的氧化还原反应来进行金属热还原反应的。在以 Kroll 法为代表的金属热还原法中, 金属(电子导体, 例如钛)生成的同时, 生成熔融盐(离子导体, 例如 MgCl₂), 进行如图 6(b) 所示的电化学反应。图 6(b) ~ (c) 所示的导体介入反应法(EMR) 的总反应与以往的金属热还原反应在表观上相同。但金属热还原反应中的 EMR 法不仅能解释还原反应, 还能用于控制析出物的形态。表 2^[37] 对 EMR 法与 Kroll 法进行了比较。

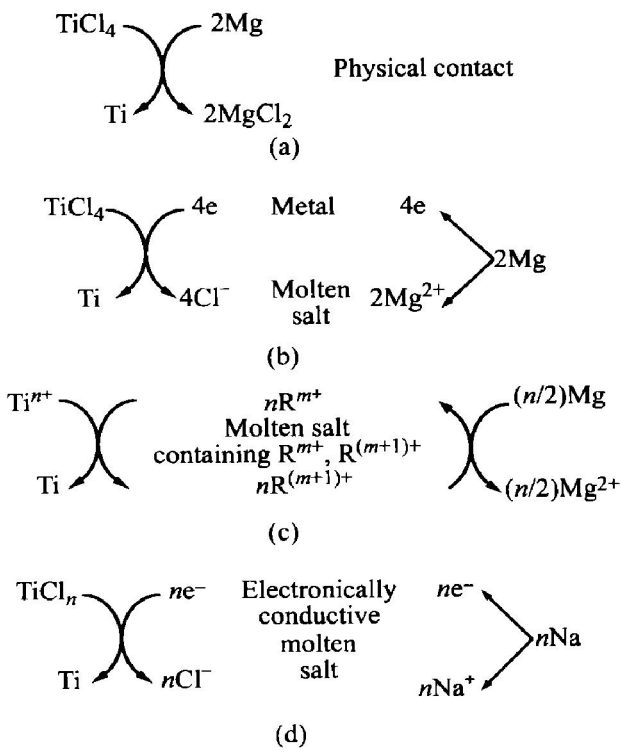


图 6 金属热还原法的各种还原反应机理

Fig. 6 Various mechanisms of metallothermic reduction

- (a) —Popular explanation for metallothermic reduction process;
- (b) —Metal mediated reaction;
- (c) — $\text{R}^{m+} / \text{R}^{(m+1)+}$ redox mediated reaction;
- (d) —Electronically conductive molten salt mediated reaction

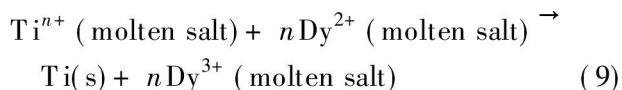
以 EMR 法的概念为基础, 通过有效控制介入金属导体的反应, 可以使熔盐中产生均一的还原

表 2 EMR 法与 Kroll 法的比较

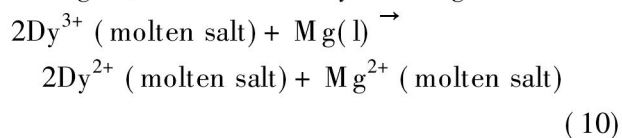
Table 2 Comparison of process between EMR and Kroll

Process	EMR	Kroll process
Basic principle	Thermochemical & electrochemical uniform reaction in molten salt aiming continuous process	Thermochemical reaction based on physical contact between feed and reductant batch process
Feed materials	TiCl ₄ (g) + Mg(s, l) + molten salt	TiCl ₄ (g) + Mg(s, l)
Overall reaction	TiCl ₄ + 2Mg = Ti + 2MgCl ₂	TiCl ₄ + 2Mg = Ti + 2MgCl ₂
Reaction rate	Fast	Slow
Product titanium	Uniform powder	Irregular lump(sponge)
Heat evolved during process	Reusable	Not reusable

反应,从而可以制造粉末状钛。Udo^[38]等按照图 6(c)所示的模式,利用具有还原能力的 Dy²⁺的熔融盐还原钛的氯化物。



这种反应适合制备粉末钛。还原剂本身是熔融盐,并且还原反应在熔盐中进行。另外,当熔融盐中共存金属 Mg 时,反应生成物 Dy³⁺与 Mg 发生反应:



实现还原剂的再生。利用成为反应媒介的熔融盐是控制生成物析出形态的一种重要手段。因为使用 Dyⁿ⁺从反应盐浴中回收镁很困难,在工业应用上必须解决的问题不少。但从熔盐本身被赋予还原能力的方案来讲,可以认为是今后钛的快速还原的有效方法之一。以熔融盐作为反应媒介应用于稀有金属冶炼方面的研究还刚刚开始。

2.5 熔盐电解还原法

从降低能耗与简化工艺过程角度看,采用熔盐电解法比 Kroll 法和 Hunter 法均具有优越性。因此,从 Kroll 开始开发热还原法就有将钛的冶炼过程转变为电解法的想法,采用熔盐电解至今已进行许多研究。如按原料分,可分为 TiCl₄ 电解、TiO₂ 电解、K₂TiF₆ 电解等。

TiCl₄ 电解还原法是唯一一种被认为是可能取代 Kroll 工艺的方法,美国、日本、前苏联、意大利、法国、中国等都对其进行了长期和深入的研究^[3, 41~43],也建立了几家小型工厂,但后来由于实际生产中出现的问题,如钛的各价离子间的氧化还原反应、隔膜破坏、枝晶生成等,未达到预计的技术经济指标,被迫停产关闭。

采用 TiCl₄ 电解还原法在技术上必须解决以下问题^[3]:

1) 由于 TiCl₄ 在熔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。因此,要实现正常的熔盐电解法制取金属钛,首先需要将 TiCl₄ 转变为钛的低价氯化物且使之溶解于熔体中。

2) 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,因此,必须将阴极区和阳极区隔开。

3) 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。

意大利的 Ginatta^[26, 44~47]一直致力于 TiCl₄ 电解法的研究,通过对氯化法电解数据的分析,发现温度在 900 °C 以上,电解液中不存在 Ti²⁺ 或 Ti³⁺,只有 Ti⁴⁺ 和 Ti。Ginatta 在意大利建立了一家实验工厂,电解工艺为:TiCl₄ 气体注入多相层电解质中并被吸收。这个多相层由钾、钙、钛、氯、氟的离子以及钾、钙等组成,并且把钛阴极以及石墨阳极分开,在最底层生成的液体钛沉到熔池底部,并进入带有水冷的铜坩埚中,形成铸锭。目前工厂生产直径为 130 mm 的铸锭,该工艺复杂,可以实现半连续化生产。

Larson^[48]等提出一条电解法生产钛的新思路,即电解钛酸盐熔渣(含 70% TiO₂),用该工艺可直接得到弥散在液态氧化物熔渣相中的固态钛。目前,证实此思路的试验研究已获得成功。据 Larson 估计,与传统工艺相比,用新工艺生产钛将可使价格降低 2/3 左右。但是,用此工艺生产的钛中氧含量较高,降低了产品的延伸率,所以,必须对产品进行提纯,否则无法与目前市场上现有的高质量钛相匹敌。

日本 Takenaka^[49]等人开发了利用直流电渣熔炼法(DC-ESR)直接从氧化钛制备钛的新冶炼过程,该法具有在还原 TiO₂ 的同时可以直接取出熔体中钛的优点,因为熔融盐与钛的分离容易,是一个有可能实现连续化的工艺,但是得到的钛的纯度和电流效率等方面还不能满足要求。

2.6 金属氢化物还原法(MHR)

前苏联的 Borok 于 20 世纪 60 年代提出了用金属氢化物还原法生产钛粉这一技术构想,并进行了试验研究。俄罗斯图拉化工冶金厂以 TiO₂ 为原料,采用氢化钙还原生产钛粉的方法,即

用。为了寻求新的低成本钛生产方法,从金属钛的冶炼过程原理入手进行全面研究,开发新技术是必要的。

目前正在研究、开发或改进的钛生产工艺很多,但得到实际应用的却很少。从目前的研究情况来看, TiO_2 的直接电化学还原法是一种最有前途的方法。该方法简便、快捷,生产成本较低,经初步推算,如果改由该电化学方法生产,按 2000 年 Nature 杂志发表论文的数据估算,1 t 海绵钛降低生产成本 13 000 美元左右,目前全球 $(5 \sim 6) \times 10^4$ t 的总产量每年将节省 7.7 亿美元的生产费用。如果中国的金属钛生产量与其资源拥有量相符,测算将来生产 50 万 t 金属钛,每年生产成本可降低 65 亿美元,因此应加快对该方法的开发和研究。

我国是世界上钛资源最丰富的国家之一,但与美国、俄罗斯和日本等工业大国相比,钛材产量并不高,且在新技术、新工艺的开发利用方面也较落后。为彻底改变这种状况,研究人员和生产企业应从改进旧的生产工艺,建立新的生产工艺,降低产品成本和扩大生产规模等方面入手,积极进行钛材的研究开发工作。

REFERENCES

- [1] 杨遇春. 钛—跨入新千年的金属巨人[J]. 中国工程科学, 2002, 4(3): 21-31.
- [2] 杨遇春. 钛—跨入新千年的金属巨人[J]. 中国工程科学, 2002, 4(3): 21-31.
- [3] 杨遇春. 钛—跨入新千年的金属巨人[J]. 中国工程科学, 2002, 4(3): 21-31.
- [4] 杨遇春. 钛—跨入新千年的金属巨人[J]. 中国工程科学, 2002, 4(3): 21-31.
- [5] 杨遇春. 钛—跨入新千年的金属巨人[J]. 中国工程科学, 2002, 4(3): 21-31.
- [6] 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(9): 46-48.
HUANG Hong. The use of titanium and its alloys in non-aerospace industries[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2001(9): 46-48.
- [7] Froes F H. The titanium image: Bouncing back[J]. JOM, 2001, 53(4): 26.
- [8] Froes F H. The titanium image: Facing the realities of life[J]. JOM, 2000, 52(5): 12.
- [9] Faller K, Froes F H. The use of titanium in family automobiles: Current trends[J]. JOM, 2001, 53(4): 27-28.
- [10] Froes F H, Jones R H. The 14th international Ti applications conference and exhibition[J]. JOM, 1999, 51(6): 40-41.
- [11] Froes F H. Titanium and other light metals: Let's do something about cost[J]. JOM, 1998, 50(9): 15.
- [12] 邓国珠. 钛冶金的发展方向和探讨[J]. 稀有金属, 2002, 26(5): 391-396.
DENG Guo-Zhu. Discussion of the achievement and the developing trend in titanium metallurgy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2002, 26(5): 391-396.
- [13] Okabe T H, Nikami K, Ono K. Recent topics on titanium refining process[J]. Bulletin of the Iron and Steel Institute of Japan, 2002, 7(1): 39-45.
- [14] Poulsen E R, Hall J A. Extractive metallurgy of titanium: A review of the state of the art and evolving pro-

- duction techniques[J]. JOM, 1983, 35(6): 60-65.
- [15] Okabe T H, Nakamura M, Oishi T, et al. Electrochemical deoxidation of titanium[J]. Met Trans B, 1993, 24B: 449-455.
- [16] Fisher, Richard L. Deoxidation of titanium and similar metals using a deoxidant in a molten metal carrier[P]. US4923531, 1990-03-08.
- [17] Okabe T H, Oishi T, Ono K. Preparation and characterization of extra-low-oxygen titanium[J]. J Alloys and Compounds, 1992, 184: 43-56.
- [18] Okabe T H, Deura T N, Oishi T, et al. Electrochemical deoxidation of yttrium-oxygen solid solutions[J]. J Alloys and compounds, 1996, 237: 150-154.
- [19] Okabe T H, Deura T N, Oishi T, et al. Thermodynamic properties of oxygen in yttrium-oxygen solid solutions[J]. J Alloys and compounds, 1996, 237: 841-847.
- [20] Okabe T H, Hirota K, Waseda Y, et al. Thermodynamic properties of oxygen in Ln_2O_3 (Ln= La, Pr, Nd) solid solutions and their deoxidation by molten salt electrolysis[J]. J Mining and Materials Processing Institute of Japan, 1998, 114: 813-818.
- [21] Hirota K, Okabe T H, Saito F, et al. Electrochemical deoxidation of RE-O (RE= Gd, Tb, Dy, Er) solid solution[J]. J Alloys and Compounds, 1999, 282: 101-108.
- [22] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Cathodic deoxygenation of the alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 32B: 1041-1052.
- [23] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten Calcium Chloride[J]. Nature, 2000, 407: 361-364.
- [24] Fray D J, Farthing T W, Chen G Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salt[P]. International Patent: WO99/64638, 1999-12-16.
- [25] Michael F. Titanium extracted directly from TiO_2 [J]. Chemical & Engineering News, 2000, 78 (39): 12-13.
- [26] Technologies E H K. Opportunities for low cost titanium in reduced fuel consumption, improved emissions, and enhanced durability heavy-duty vehicles[EB/OL]. <http://www.ms.ornl.gov/programs/energyeff/HVPM/Kraft-Titanium.pdf>, 2002-07.
- [27] Fray D J. Emerging molten salt technologies for metals production[J]. JOM, 2001, 53(10): 26-31.
- [28] 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.
- PENG Jin-hui, FAN Xing-xiang, GUO Sheng-hui, et al. New and non-pollutant technique of direct electrolysis reduction of titanium dioxide to titanium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2002, 26(4): 290-293.
- [29] 郭胜惠, 彭金辉, 张利波, 等. 海绵钛生产过程的能耗分析及新技术的提出[J]. 云南冶金, 2002, 31(3): 114-117.
- GUO Sheng-hui, PENG Jin-hui, ZHANG Li-bo, et al. An analysis on energy consumption in sponge titanium production and a suggested new technology[J]. Yunnan Metallurgy, 2002, 31(3): 114-117.
- [30] Flower H M. A moving oxygen story[J]. Nature, 2000, 407(9): 305-306.
- [31] Ono K, Suzuki R O. A new concept for producing Ti sponge: calciothermic reduction[J]. JOM, 2002, 54(2): 59-61.
- [32] 杨守春. 钛冶炼的新方法[J]. 现代材料动态, 2002(9): 9-10.
- YANG Shou-chun. New process for extractive titanium[J]. Information of Advanced Materials, 2002(9): 9-10.
- [33] Gerdemann S J. Titanium process technologies[J]. Advances Materials & Processes, 2001, 159(7): 41-43.
- [34] 葛鹏, 孙洪志. 钛的生产技术[J]. 稀有金属快报, 2002(5): 1-4.
- GE Peng, SUN Hong-zhi. Titanium process technologies[J]. Rare Metals Letters, 2002(5): 1-4.
- [35] Okabe T H, Sadoway D R. Metallothermic reduction as an electronically mediated reaction[J]. Journal of Materials Research, 1998, 13: 3372-3377.
- [36] Okabe T H, Waseda Y. Producing titanium through an electronically mediated reaction[J]. JOM, 1997, 49(6): 28-32.
- [37] Tanaka J, Okabe T H, Sakai N, et al. New titanium production process with molten salt mediator[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2001, 65(8): 659-667.
- [38] Udo T, Okabe T H, Waseda Y. Titanium powder production by halido-thermic reduction[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1998, 62: 796-802.
- [39] Uda T, Okabe T H, Waseda Y, et al. Contactless electrochemical reduction of titanium (II) chloride by aluminum[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 31B: 713-720.
- [40] Suzuki R O, Harada T N, Matsunaga T, et al. Titanium powder prepared by magnesiothermic reduction of Ti^{2+} in molten salt[J]. Metallurgical and Materials

- Transactions B, 1999, 30B: 403 - 410.
- [41] Cobel G, Fisher J, Synder L E. Electrowinning of titanium from titanium tetrachloride: pilot plant experience and production plant projections[A]. Kimura H, Izumi O. Titanium'80 Science and Technology: Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium, Kyoto 1980[C]. Warrendale: Metallurgical Society of AIME, 1980. 1967 - 1976.
- [42] 金 红. 低成本金属钛生产方法的研究与开发[J]. 稀有金属, 2000, 24(4): 296 - 300.
- JIN Hong. Research and development of technologies for producing low-cost titanium metal[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2000, 24(4): 296 - 300.
- [43] Hartman A D, Gerdemann S J, Hansen J S. Producing lower cost titanium for automotive applications [J]. JOM, 1998, 50(9): 16 - 19.
- [44] Ginatta M V. Process for the electrolytic production of metals[P]. US6074545, 2000 - 06 - 13.
- [45] Ginatta M V, Orsello G. Plant for the electrolytic production of reactive metals in molten salt baths[P]. US4670121, 1987 - 06 - 02.
- [46] Ginatta M V, Orsello G, Berruti R. Method and cell for the electrolytic production of a polyvalent metal[P]. US5015342, 1991 - 03 - 14.
- [47] Ginatta M V. Why produce titanium by EW[J]. JOM, 2000, 52(5): 18 - 20.
- [48] Larson H R, Eagar T W. The plasma-enabled recovery of titanium by the electrolysis of titanate slags [J]. JOM, 1998, 50(9): 56 - 57.
- [49] Takenaka T, Suzuki T, Fukasawa E, et al. New concept for electrowinning process of liquid titanium metal in molten salt[J]. Electrochemistry, 1999, 67(6): 661 - 668.
- [50] Moxson V S, Senkov O N, Froes F H. Innovations in titanium powder processing[J]. JOM, 2000, 52(5): 24 - 26.
- [51] Froes F H. The production of low-cost titanium powders [J]. JOM, 1998, 50(9): 41 - 43.

New development of technologies for producing titanium metal

LIU Meifeng, GUO Zhan-cheng

(Institute of Process Engineering, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The use of titanium is restricted because of its high processing cost. The conventional process for producing titanium metal was analyzed briefly. It indicates that only exploring new continuous process could significantly decrease the produce cost of titanium. The researching and developing of new technologies are introduced, including direct electrochemical reduction of TiO_2 , calciothermic reaction, ITP process, electronically mediated reaction, molten salt electrolytic process and metal hydride reduction. It points that direct electrochemical reduction of TiO_2 is a new green process with low energy consumption and non-pollution, and can replace the conventional Kroll process.

Key words: titanium; direct electrochemical reduction; extractive technology

(编辑 李艳红)