

钛金属冶炼的生产成本以及新型钛冶金工艺的可能性

朱鸿民^{1,2}, 肖九三¹, 焦树强¹, 卢 鑫²

(1. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083; 2. 东北大学工学研究科, 日本 仙台 980-8579)

摘 要: 金属钛由于其优异的性能而被用作高端结构材料。然而, 在我们的日常生活中金属钛的利用却非常有限。全球金属钛年产量仅为钛白粉的 1/30, 从金属钛的性能和其丰富资源储量来看是极其不自然的。制约金属钛广泛使用的主要因素是其昂贵的价格。比较了金属钛、铝以及钢铁从矿石原料到金属的生产过程, 并分析了现行金属钛生产过程的成本构成。在此基础上, 分析了迄今为止已开发的新型钛冶炼工艺, 从缩短生产流程, 尤其是减少化学反应步骤的角度出发, 探讨简化冶金流程、降低生产成本的可能性。指出, 比较而言, 以钛铁矿 FeTiO_3 作为起始原料, 经过碳热还原制备碳氧化钛 $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$, 进而熔盐电解制备金属钛的冶金流程, 有望大幅度降低能耗和生产成本。有待解决的问题是碳氧化钛阳极的规模化加工, 以及在实际电解过程的连续运行等。

关键词: 金属钛; 生产成本; 二氧化钛; 钛铁矿; 碳氧化钛; 熔盐电解

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)03-0010-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.002

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者
聊科研

Production cost of current titanium metallurgical process and possibility of new alternative process

Zhu Hongmin^{1,2}, Xiao Jiusan¹, Jiao Shuqiang¹, Lu Xin²

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai, Miyagi, 980-8579, Japan)

Abstract: Titanium is currently used as an advanced structural material for its high strength, low density, and excellent corrosion resistance. However, in our daily lives, people are not familiar with titanium metal because we rarely use it. The worldwide annual production of titanium metal is less than 1/30 of that of titanium oxide (TiO_2). This is very unnatural considering the excellent properties and abundant reserves of titanium. The limitation of titanium application derives from its high cost. In this paper, the metallurgical process of titanium was analyzed, and compared with the processes of iron and aluminum. The details of the production cost of the current metallurgical process were analyzed. New titanium metallurgical processes were reviewed, and the possibility of reducing the production cost was discussed. The energy consumption and operation cost of titanium metallurgical process will be remarkably reduced through the combination of the carbon thermoreduction and molten salt electrolysis, using ilmenite (FeTiO_3) as the raw material. The main challenges for scaling up of the USTB process are preparation of large size anode $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ and continuous operation of large size electrolysis cell.

Key words: titanium, production cost, TiO_2 , ilmenite, $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$, molten salt electrolysis

0 引言

金属钛强度高、比重低, 具有出色的耐腐蚀性能, 因而被用作高端结构材料。然而, 在我们的日常生活中金属钛却并不常见, 仅仅是用于眼镜架和高尔夫球头等很有限的范围, 人们对金属钛并不那么熟悉。全球金属钛的年产量仅为用于染料等的二氧化钛的 1/30。从钛金属的优异性能和其在地球上的丰富资源来看, 这是极其不自然的。

制约金属钛大量、广泛使用的主要因素是其昂贵的价格。在本文中, 我们比较、评估了金属钛、铝以及钢铁从矿石原料到金属的冶炼生产过程, 并分析了现行金属钛生产过程的成本构成。在此基础上, 我们分析了迄今为止已研究、开发的新型钛冶炼工艺, 从缩短生产流程, 尤其是减少化学反应步骤的角度出发, 探讨简化冶金流程、降低生产成本的可能性。

1 现行金属钛冶炼工艺的成本结构

金属的生产量与其价格密切相关, 如图 1 所示。就钛而言, 其高昂的价格严重地限制了其应用领域和生产总量。全球金属钛的年产量约为 20 万 t, 这个年产量与钢铁(Fe)相差 4 位数, 与铝(Al)和铜(Cu)也相差 2 位数以上。因此, 钛往往被归类为“稀有金属”。但是, 就在地球上的资源而言, 钛绝对不是稀有元素。图 2 显示了地壳中金属元素的丰度(克拉克数)与金属价格之间的关系。金(Au)、铂(Pt)和银(Ag)等贵金属资源稀缺, 采选矿的成本高, 自然价格昂贵。而铁(Fe)的资源丰富, 冶金过程简单, 价格最便宜。同样资源丰富的铝(Al)相对比铁的价格稍高, 是因为在生产过程中会消耗大量的电能。在这里极其异常的是钛, 其资源极其丰富, 接近铁和铝, 但价格却是铝的 4 倍。

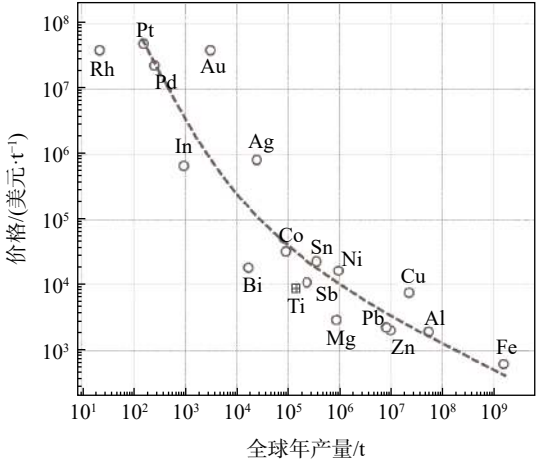


图 1 金属价格与全球年产量的关系

Fig. 1 The relationship between metal price and its production

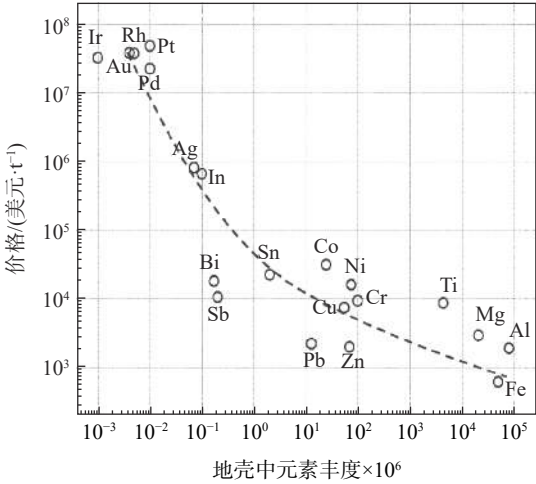


图 2 金属价格与地壳中元素丰度的关系

Fig. 2 The relationship between metal price and its reserves

表 1 列出了常用主要金属在地壳中的含量、世界年产量、矿石价格和金属价格。从表 1 可以看出, 钛金属的高价格主要来自生产过程, 而不是矿石价格。

表 1 金属含量、世界年产量、矿石价格和金属价格

Table 1 Reserves (Clarke number, CN), world annual production (WAP), mining cost (MC), and price of metals

元素	金属含量(CN)×10 ⁶	世界年产量/万t	矿石价格/(美元·t ⁻¹)	金属价格/(美元·t ⁻¹)
Al	81 300	5 800	260	2 000
Fe	50 000	162 800	150	325
Mg	20 900	101	245	2 180
Ti	4 400	20	460	8 150
Zn	70	1 400	2 400	2 860
Cu	55	2 350	5 090	5 870
Pb	13	1 110	2 370	2 720

地球上的钛矿石资源同铁和铝等金属一样是以氧化物的形式存在的。由于难以通过直接电解二氧化钛(TiO_2)生产金属钛,现行的金属钛生产是通过如图3所示的工艺(Kroll工艺),用更为活泼的金属镁(Mg)还原四氯化钛(TiCl_4)来生产。在这个流程里,首先通过氯化反应将原料二氧化钛(TiO_2)转化为氯化物(TiCl_4),然后用金属镁将 TiCl_4 还原以获得金属钛,而还原过程的副产物氯化镁(MgCl_2)再通过电解分解为金属镁(Mg)和氯气(Cl_2)。也就是说,将二氧化钛(TiO_2)转化为金属钛(Ti)的过程中经历了三个化学反应:氯化、热还原和熔融盐电解。在这里,用作原料的二氧化钛(TiO_2)是人造金红石或者品位较高的高钛渣,通常是用自然界广泛存在的矿石原料即钛铁矿(FeTiO_3)经电炉冶炼的碳热还原生产而得。因此,实际上从钛铁矿原料出发的冶金过程中还包含另一个碳热还原的化学反应。各个化学反应可以如图4中反应式(1)~(4)所示。其中,除了原料 FeTiO_3 和 C 以及最终产品 Ti、Fe 和副产品 CO(实际上还包括 CO_2 ,但在本文中为简化起见仅考虑 CO)之外,以彩色区分表示的 TiO_2 、 Cl_2 、 TiCl_4 、Mg 和 MgCl_2 均为中间产物,并且这些中间产物都分别在两个反应中出现,在一个反应中为产物,在另一个反应中则为原料,在四个反应中完成循环。如果将反应(1)~(4)综合相加,则得到从原料 FeTiO_3 和还原剂 C 到金属产品 Ti、Fe 和副产物一氧化碳(CO)的总反应(5),非常简单。其实这样的综合总反应,不仅限于钛,对其他氧化物为原料的冶金过程也几乎都适用。即,从氧化物原料开始的金属冶金过程的总反应可以表示为如下的反应。

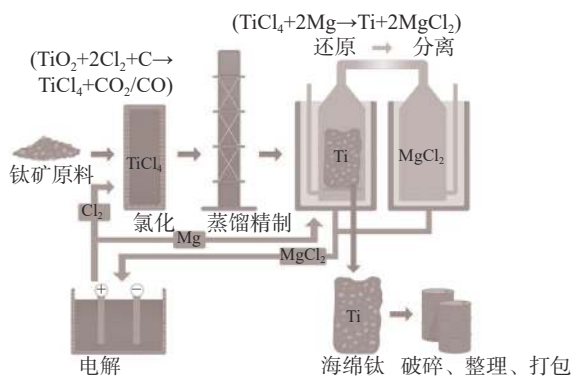


图3 现行金属钛冶炼工艺(Kroll法)^[1]

Fig. 3 The current titanium production process (Kroll process)^[1]

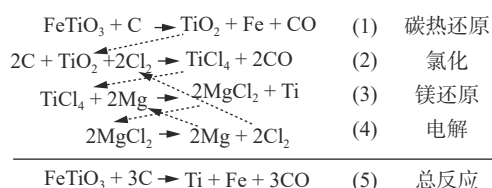
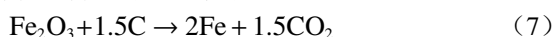


图4 从钛铁矿(FeTiO_3)出发的现行金属钛冶炼工艺的反应过程

Fig. 4 The chemical reactions in the current process of titanium production from ilmenite (FeTiO_3)



就铁而言,在高炉中用碳(焦炭)将其从铁矿石直接还原为金属铁(生铁)。不难想象,这是最简洁、最高效和低成本的生产方法。



在铝冶金中,它是通过熔融盐电解直接从氧化物(Al_2O_3)转变成金属铝(Al)的。电解反应(电池反应)如反应方程式(8)所示。与铁一样,只需一步化学反应(电解)步骤即可将氧化物转化为金属。



由于该过程是高温熔融盐电解,因此消耗较大的电能。另外,以 Al_2O_3 为主要成分的矿石(铝土矿)由于含有 SiO_2 等杂质成分不能用于直接电解,在实际的工业生产过程中,需要通过拜耳法将其制成高纯度的 Al_2O_3 ,然后用作电解原料。也就是说,实际的生成过程中还包含了另一个化学反应步骤。

与铁和铝相比,钛的冶炼过程显然要复杂的多,它涉及了图4所示的四个化学反应的工序,过程非常繁杂,整个流程耗能大,并且生产效率低。图4所示的过程是到海绵钛的生产过程,之后仍需要额外的能量消耗来制造铸锭。这样的结果,钛金属铸锭的价格就变得更高了。

图5将钛、铝和典型的不锈钢锭的价格与相应矿石的成本进行了比较。钛锭的价格是铝和不锈钢的数倍。然而,令人惊讶的是,如果比较其中所含的矿石原料的成本,钛仅比铝略高一点,但却要比不锈钢低。

图6表示了生产每吨铸锭的钛、铝和不锈钢过程的能量消耗。它们之间的相对关系几乎与其生产成本相一致。显然,到钛锭为止需要有多段复杂的过程,并且消耗了大量的能量,这也是金属钛高成本的根源。

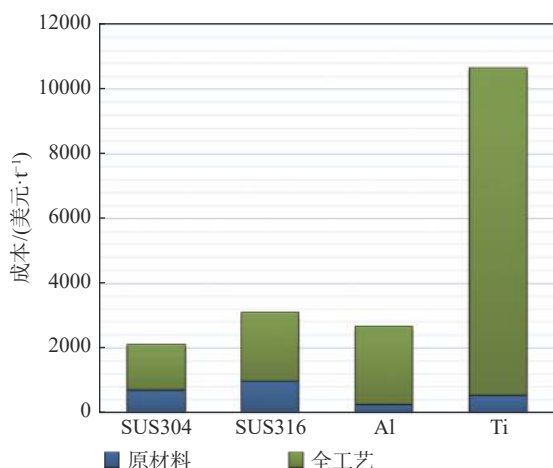


图5 钛锭、铝锭、不锈钢的分项成本对比

Fig. 5 Comparison of subdivisional cost on ingot of titanium, aluminum, and stainless steel

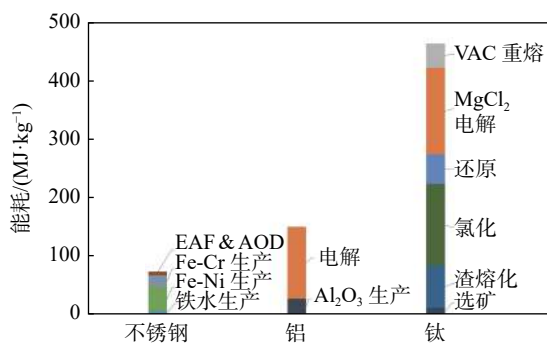


图6 钛、铝、不锈钢铸锭的生产能耗对比

Fig. 6 The energy consumption for ingot production of titanium, aluminum, and stainless steel

2 新型金属钛冶炼工艺以及降低生产成本的前景

金属钛性能优异,其资源又几乎是取之不竭,然而要使其成为常用金属材料得到广泛的应用,还有待开发出一种生产成本低且环境友好的新型冶金技术。针对于此,全世界各地的相关研究人员长期以来进行了各种尝试,尤其是近20年取得了较为显著的进步。到目前为止,所提出的各种新型钛提取冶金方法都有其各自的特点,详细细节请参考相关的文献,本文不对其进行具体介绍和讨论。这里,我们仅从降低生产成本的角度讨论其可能性。

如上所述,在克劳尔(Kroll)工艺中,将氧化物原料(TiO_2)首先转化成氯化物(TiCl_4),然后用金属镁(Mg)还原,这使得生产过程变得非常复杂。简化生产流程的基本原则自然是减少这些中间环节。例如图7所示的不经历Mg还原的 TiCl_4 电解过程。在这个工艺中,去除了Mg还原过程。但是,由于

TiCl_4 是分子性化合物,因此在熔融盐电解质中溶解度很低,难以设计连续性添加原料并高效运转的电解池,此工艺迄今尚未实现实际使用^[2-4]。

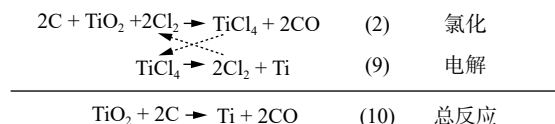


图7 四氯化钛电解工艺中的化学反应

Fig. 7 The chemical reactions in the titanium production process through TiCl_4 electrolysis

TiCl_4 电解除了电解过程本身在技术上存在工程上的困难外,整个过程仍然涉及将氧化物转化为氯化物的过程,在本质上还是难以期望有明显的简化。因此,更多的方案自然是不经过氯化而直接将 TiO_2 还原或者电解的方案。尤其是 TiO_2 直接电解,也先后有多种不同形式的方案被提出。大致可分为两种类型,一种是 TiO_2 的熔体电解,另一种是固态 TiO_2 的直接电解。属于前者的有使用氟化物熔融盐的DC-ESR法^[5]和QIT法^[6],以及纯氧化物熔体电解法(MOE)^[7],它们的共同点是高温熔体电解获得液态的金属钛。而后者固体 TiO_2 电解的典型例子是以熔融 CaCl_2 为主要电解质的FFC法^[8-9],OS方法^[10-11]也同样采用熔融的 CaCl_2 为主电解质,通过电解所获得的金属Ca将 TiO_2 还原,也可以理解为同一类型。这些 TiO_2 电解的工艺方式的细节有所不同,但是电解过程的总反应而言,基本是一样的。当用碳电极作阳极时,电解的电池反应可以表示为以下的反应式。



除了上述电解的方式之外,还提出了一些使用金属Ca作为还原剂的热还原方法^[12-13]和用Ca或者Mg作为还原剂通过氢辅助的热还原方法^[14-15]。在这种情况下,尽管省去了氯化过程,但是仍然需要有一个生产还原剂的Ca或者Mg的电解过程,而这些碱土金属的电解又往往还是在氯化物熔融盐中进行的。因此,从缩短工艺的角度来看,金属热还原的方法显然不如 TiO_2 的直接电解更为有利。

如上面的反应式(10)所示,如果可以通过直接电解 TiO_2 来生产金属Ti,整个过程可以大幅度缩短,理论上讲可与铝电解相类似了。但是,这些工艺要真正的实现实用化仍然存在不少挑战性的瓶颈。就熔体电解而言,需要解决达1700℃超高温的电解装置在工程上是很不容易的。另一方面,在固态 TiO_2 电解中,需要做到产物金属钛中含氧浓度的稳

定控制也是一个难题。在 TiO_2 直接电解中, 产品氧浓度几乎是一个普遍的问题, 这是由于氧和钛具有很强的亲和力, 而且氧在金属钛中具有连续的固溶度所造成的。

在上述 TiCl_4 电解和 TiO_2 电解的介绍中, 起始出发原料为 TiO_2 。但是, 和 Kroll 法的 TiO_2 原料一样, 这里的 TiO_2 并不是矿石原料, 而应理解为由钛铁矿(FeTiO_3)经过碳热还原反应(1)的产物。因此, 当考虑整个生产过程时, 都需要添加反应(1)的过程。也就是说, 即使是 TiO_2 的直接电解能够应用, 从矿石出发的化学冶金步骤也至少包括两步, 即反应(1)和反应(10)。此外, 在 TiO_2 直接电解中, 对原料 TiO_2 的纯度要求更高, 即使是纯度达 95% 的高钛渣也难以被直接使用。而高纯度的 TiO_2 的生产并非是一个简单的过程。这也可能成为直接电解 TiO_2 的另一个障碍。

除了 TiO_2 直接电解的工艺之外, 另一个有望简化钛冶金流程的路径是利用碳氧化钛熔融盐电解的方式(USTB 工艺)。由 Ti-O 相图^[16]可知, 钛和氧可以形成一系列化合物, 含氧量最高的二氧化钛(TiO_2)为典型的半导体。随着氧含量的降低, 氧化钛的电导率逐渐增加, 当含氧量降到一氧化钛(TiO)时, 其电导率达到和金属钛相近的水平(图 8)。一氧化钛(TiO)与碳化钛(TiC)具有相同的晶体结构, 并且形成以 $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ 表示的全率固溶体, 在整个成分范围内具有与金属相似的电导率。因此可以将其用作阳极在熔融盐中电解, 钛成分以离子的形式溶出, 在适当的条件下在阴极可以获得金属钛。

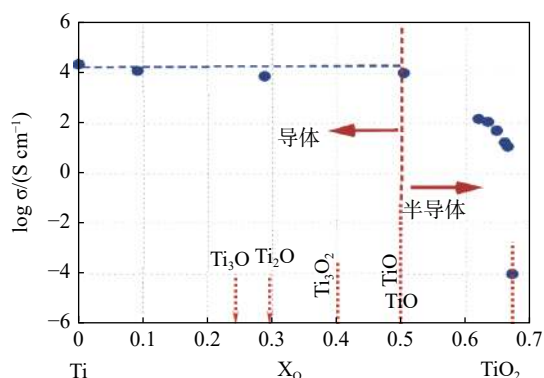


图 8 Ti-O 二元系的电导率
Fig. 8 Electronic conductivity of Ti-O system

这个工艺方案在 20 世纪的 50 年代就已经被提出了^[17-18], 之后在 60 年代到 70 年代^[19-22]也有相应的跟踪研究。但是, 该工艺的一些核心难题, 诸如碳

氧化钛阳极原料的有效合成和成分控制, 以及阳极的溶解效率等等都一直没有得到解决。此工艺在近年又被重新关注, 并取得了较为实质性的进展^[23-29], 其中, 笔者所在的研究团队在过去的十多年中一直围绕碳氧化钛的晶体结构、热力学性质、碳热还原合成、碳氧化钛阳极溶解, 以及阴极金属钛沉积等开展了较为广泛、深入的研究。结果表明, 当适当调节 $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ 的组成和电解条件时, 可以维持连续稳定电解溶出, 并且在阴极得到氧和碳含量低的金属钛。此工艺已经完成了中试规模的试验。

有关此工艺的详细信息, 请参考文献。在这里我们仅介绍基本原理并探讨简化整个冶炼过程的可能性。如图 9 所示, 当以 $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ 为阳极在熔融盐电解质中电解时, 其中的 Ti 成分以钛离子的形式溶出, 而 C 和 O 成分则以 CO 和 CO_2 气体的形式释出。如果事先将钛盐添加到电解质中, 则在阴极上会沉积出金属钛。 $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ 的溶解效率取决于其阳极组成(C/O 比)^[28], 在 $x = 0.5$ (即 $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$) 时, 它几乎可以 100% 地溶解。溶解的钛离子的价态取决于电解质成分和电极电势, 在氯化物电解质中, 主要以 Ti^{2+} 的形式溶出。电解的阳极反应、阴极反应以及电解的电池反应如图 10 中式 (11)、(12) 和 (13) 所示。整个反应就如同钛的电解精炼, 在适当的电解条件下在阴极可以有效地获得金属钛(见图 11)。这个工艺在流程上非常简洁, 由于溶解反应和沉积反应分别发生在原料阳极和产品阴极两个不同位置, 因此对阳极原料的纯度的要求并不高, 并且阴极产品的质量相对容易控制。

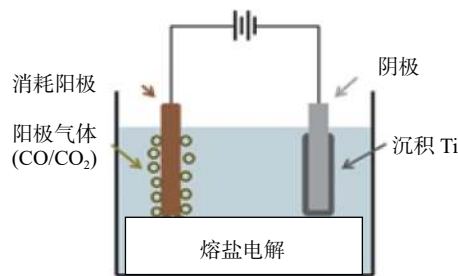


图 9 可溶阳极熔盐电解工艺(USTB 法)示意^[23-25]
Fig. 9 Schematic diagram of electrolysis process with consumable anode for titanium production, the USTB process^[23-25]

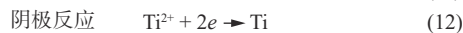


图 10 $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ 在氯化物熔体中电解的电极反应和电池反应
Fig. 10 Electrode reactions and cell reaction during the electrolysis of $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ in chloride melt

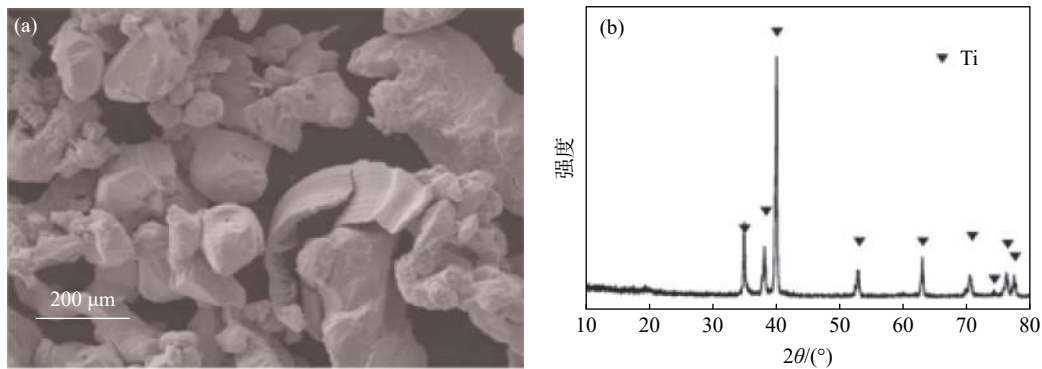


图 11 碳氧化钛在 NaCl-KCl 熔体中电解的阴极沉积产物的(a)扫描电镜照片,(b)X 射线衍射图谱^[24]

Fig. 11 Titanium metal deposited on the cathode after electrolysis in NaCl-KCl melt: (a) scanning electron microscope (SEM) image of the product powder and (b) X-ray diffraction pattern of the product titanium^[24]

此工艺的另一个优势是整体流程有可能进一步缩短。上述的 $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ 阳极材料是从 TiO_2 出发通过碳热还原制成的, 如果使用人造金红石或高钛渣作为原料, 则意味着从钛精矿(FeTiO_3)出发经过了电炉碳热还原反应(1)之后, 再一次进行碳热还原过程, 显然这是一个浪费。由于将 TiO_2 转化为 $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ 的碳热还原所需的温度并不高($1\,400\,^\circ\text{C}$), 这个温度远低于电炉生产高钛渣时的温度。因此, 可以将这两个碳热还原过程合二为一。即, 如图 12 的式(14)所示, 从钛铁矿(FeTiO_3)原料出发直接还原为 Fe 和 $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ 。碳热还原之后经过分离之后的产物如图 13 所示, 钛铁矿 FeTiO_3 (图 13a)碳还原

后, 经过分离提取出 Fe 粉(图 13c), 剩余的成分用酸洗涤, 可以得到粉末状的 $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ (图 13b)。如此获得的 $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ 和 Fe 的纯度在 92% 以上, 可以分别用作熔融盐电解的阳极原料和直接还原铁(DRI)。在还原和分离过程中, 原料钛铁矿中 Fe 和 Ti 的产率均在 90% 以上。

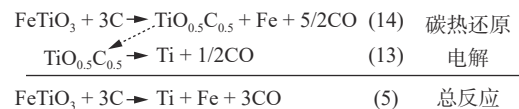


图 12 从钛铁矿到金属钛的新冶炼工艺流程

Fig. 12 The chemical reactions in the proposed new metallurgical process through titanium oxycarbide electrolysis from ilmenite (FeTiO_3)

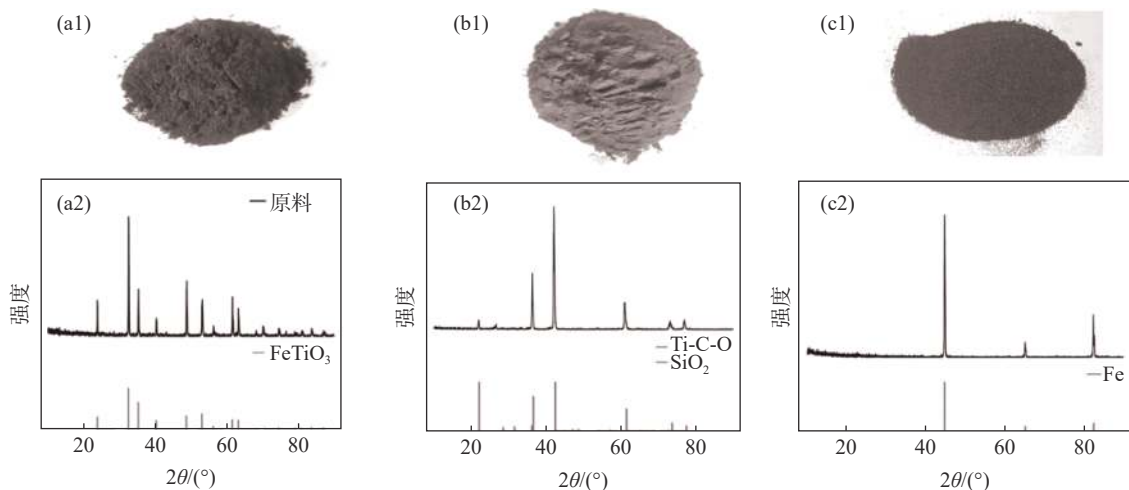


图 13 (a) 钛铁矿原料和经碳热还原和分离工序得到的(b) $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ 粉末、(c) 副产品: 铁粉的光学照片和 X 射线衍射图谱

Fig. 13 Photo images and X-ray diffraction patterns of (a): ilmenite ore used for the carbon reduction, (b): $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ product powders after reduction and separation, and (c): by-product iron (Fe) powders

通过这种碳氧化钛电解的工艺, 钛铁矿 FeTiO_3 作为起始原料, 仅通过两个化学反应过程, 即热还原反应(14)和熔融盐电解(15)即可以获得金属钛。与

当前过程(图 4)相比, 可以缩短两个涉及化学反应的步骤。如果此工艺投入实际使用, 将大幅度降低能耗和生产成本。当然, 要实现真正的工业生产, 此

工艺也同样存在未解决的问题,例如高熔点(2 000 ℃以上)的 $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ 阳极的加工,以及在实际电解过程的连续运行等。

3 结论及展望

金属钛的现行冶金生产过程与铁、铝等其他金属相比要复杂得多。金属钛的大部分价格来自冶炼生产过程的能耗和操作成本。这种异常高的生产成本限制了钛的更为广泛的应用。

在新型冶金流程中,通过缩减整体冶金流程中的化学反应步骤,可望减少能源消耗和操作成本。尤其是利用碳氧化钛电解(USTB)的工艺,可以采用钛铁矿作起始原料,从而大幅度简化总体流程。如果新型金属钛冶金工艺能够实际应用,将有望大幅度降低生产成本,钛金属可望在很大的范围里代替不锈钢。从金属钛的优异性能和钛的丰富资源储量来看,这并不是无法实现的梦想。也正因为此,我们对金属钛的未来充满希望。

参考文献

- [1] 東邦チタニウム株式会社: <https://www.toho-titanium.co.jp/products/sponge.html>
(东邦钛业有限公司[DB/OL]. <https://www.toho-titanium.co.jp/products/sponge.html>.)
- [2] Marco V. Ginatta, Gianmichele Orsello. Plant for the electrolytic production of reactive metals in molten salt baths, US Patent: 4670121[P]. 1987.
- [3] Marco V. Ginatta, Gianmichele Orsello, Riccardo Berruti. Method and cell for the electrolytic production of a polyvalent metal, US Patent: 5015342[P]. 1991.
- [4] Marco V. Ginatta. Economics and production of primary titanium by electrolytic winning[C]//EPD Congress, 2001: 13–41.
- [5] Toshihide Takenaka, Takayuki Suzuki, Masahiro Ishikawa, *et al.* The new concept for electrowinning process of liquid titanium metal in molten salt[J]. *Electrochemistry*, 1999, 67(6): 661–668.
- [6] Cardarelli Francois. A method for electrowinning of titanium or alloy from titanium oxide containing compound in the liquid state, International Pat: WO 03046258[P]. 2003.
- [7] Donald R Sadoway. Electrochemical processing of refractory metal[J]. *JOM*, 1991, 43(7): 15–19.
- [8] George Zheng Chen, Derek J Fray, Tom W Farthing. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride[J]. *Nature*, 2000, 407(6802): 361–364.
- [9] Derek J Fray. Emerging molten salt technologies for metals production[J]. *JOM*, 2001, 53(10): 27–31.
- [10] Katsutoshi Ono, Ryosuke O Suzuki. A new concept for producing Ti sponge: calciothermic reduction[J]. *JOM*, 2002, 54(2): 59–61.
- [11] Ryosuke O Suzuki, Shuichi Inoue. Calciothermic reduction of titanium oxide in molten CaCl_2 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2003, 34(3): 277–285.
- [12] Toru H Okabe, Takashi Oda, Yoshitake Mitsuda. Titanium powder production by preform reduction process (PRP)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 364(1–2): 156–163.
- [13] Toru H Okabe, Takashi Oda, Yoshitake Mitsuda. Titanium powder production by preform reduction process[C]//Ti-2003 Science and Technology. In Lhutjering G, Albrecht J eds. Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 261–268.
- [14] Fang Zhigang Zak, Xia Yang, Sun Pei, *et al.* Molten salt de-oxygenation of metal powders, International Pat: WO 2016090052[P]. 2016.
- [15] Zhang Ying, Fang Zhigang Zak, Xia Yang, *et al.* Hydrogen assisted magnesiothermic reduction of TiO_2 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 299–310.
- [16] Hiroaki Okamoto, Mark Schlesinger. Binary alloy phase diagrams[M]. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1990.
- [17] Eugene Wainer. Cleveland Heights. Production of titanium, US Patent: 2722509[P]. 1955.
- [18] Eugene Wainer. Cell feed material for the production of titanium, US Patent: 2868703[P]. 1959.
- [19] Takeuchi S, Watanabe H. Studies on the electrolytic extraction of Ti from TiO , TiC and TiCO alloy as anode[J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1964, 28(10): 627–632.
(竹内栄, 渡辺治. 从 TiO 、 TiC 和 TiCO 合金阳极中电解提取Ti的研究[J]. *日本金属学院学报*, 1964, 28(10): 627–632.)
- [20] Yasuhiko Hashimoto. Molten salt electrolysis of TiCO alloy or TiC as anode[J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1968, 32(12): 1327–1334.
(桥本雍彦. 以 TiCO 合金或 TiC 为阳极的熔盐电解制备钛金属[J]. *日本金属学院学报*, 1968, 32(12): 1327–1334.)

(下转第 36 页)