等离子体技术与攀枝花钒钛磁铁矿的综合利用

郑国梁

（中国科学院化工冶金研究所）

（一）前　言

攀枝花钒钛磁铁矿是我国最大的多金属共生铁矿。多年来许多研究单位在矿物结构、选矿、高炉冶炼和转炉吹钒等方面作了一系列有价值的研究工作，为攀钢现流程生产奠定了基础。但目前的流程也还存在着许多问题，首先是占原矿一半以上的钛资源经高炉冶炼后仅能得到含25% TiO_2的高炉渣，这在经济性上是很难加以有效利用的；其次是工艺流程长，钒的最终收率仅30%左右，这也是不能令人满意的。此外，从当地能源结构出发，高炉—转炉流程也不是唯一理想的方案。

为了充分、合理利用攀枝花资源，近年来国内开展了许多结合当地能源结构，旨在进一步提高钒、钛综合回收率的非高炉冶炼新流程的研究，例如回转窑、竖炉、流态化等各种直接还原法和电炉熔化分离等试验研究。这些新流程的共同特点是以煤或气代替焦炭，部分使用了电能。其结果是渣中TiO_2普遍能富集到45—50%，钒收率也有所提高；但缺点是总能耗一般高于高炉法，而且生产工艺没有明显简化，劳动生产率一般也低于高炉。

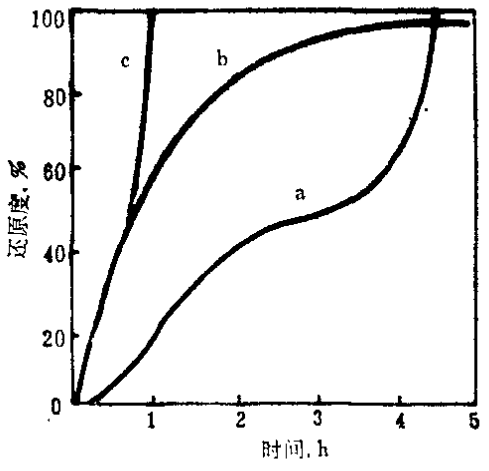
鉴于上述情况和我国西南地区水电资源的极大潜力，本文将重点从技术上讨论今后在攀枝花地区广泛采用等离子体技术建立特殊钢铁冶金—化工联合工业基地的可能性与前景。

（二）等离子体技术新工艺研究的现状及其远景

1．铁

在我所用流态化床还原钒钛磁铁矿和等离子法制取钛白研究工作的基础上，针对攀枝花地区资源特点，于1980年提出了开展以煤、电为能源的“流态化预还原—等离子竖炉熔化还原”炼铁新工艺的研究方案[1]与报告[2]。众所周知，现有的高炉法或任何其它的直接还原法，都无法从根本上改善由于热力学和动力学的限制而产生的弊病。即：（1）无论原料的还原性能如何改进，煤气的利用率本质上都要受经典的$CO—CO_2—FeO—Fe_3O_4$化学平衡图的限制。高炉的煤气利用率只能达到40%左右，流态化床则更低。为了充分利用煤气的化学能，高炉附设了投资将占总投资一半的三座巨型热风炉，而流态化床则必须建设煤气重整、煤气循环系统和设计多层或多段流态化床系统，使设备和操作复杂化。（2）如图1所示，无论是高炉的块矿或是流态化床的粉矿，其还原终了所需的时间都是比较长的。高炉主要受炉身和炉腹的传热、传质控制，而流态化还原主要受后期的传质控制，对难还原的攀枝花铁精矿尤其如此。正如郭慕孙所长提出的流态化还原攀枝花铁精矿的数学模

型[3]：



a—高　炉　b—流态化床
c—流态化-等离子竖炉法

图 1　还原度随时间的变化

$$x = (x_0 - \beta)e^{-k_1 t} + \beta e^{-k_2 t}$$

式中，t ——时间

k_1，k_2——反应速度常数

x_0——剩氧分数

β——最终脱氧程度

它的还原过程是由快速的前期—动力学控制以及缓慢的后期—传输控制所组成，因此限制了该工艺在冶金工业中的开发性应用。

为了突破现有工艺流程中由上述热力学和动力学的限制而引起的弊病，必须在新的炼铁概念基础上开发新的工艺过程。流态化—等离子竖炉法就是其中之一。该法在本质上是属于熔化还原范畴，取两段还原(即预还原和终还原)的方式，其最大特点是把流态化技术与高温等离子竖炉技术从反应工程角度上各取其长，最佳地结合起来。竖炉既是终还原反应器和渣铁分离器，又是造气炉。竖炉用来完成在流态化床中受传输现象控制的后期还原部分，因而能大大缩短反应时间；同时又将高炉内炉身部分的间接还原由高效的流态化床来进行。二者相结合，既可使煤气得到充分利用，又可缩短总的还原时间（图1），并可得到熔融的生铁。这种炼铁方法将为流态化技术、等离子体技术用于冶金过程开辟理想的前景，亦为电力丰富地区的中小型高炉的改造提供了一种可能性。如果能从现在开始着手进行实验研究，有可能在九十年代实现工业规模的试验或生产。

2.钛

（1）TiO_2

国外钛资源的85%用于生产钛白，而我国钛白工业很落后。因此根据等离子体技术应用的可能性[4]，1974年由我所首先开始了“高频等离子气相氧化法生产钛白”的实验研究，其基本反应为：

$$TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2$$

$$\Delta H^\circ = -43.4 kcal/mol$$

在该研究的基础上[5]，1975—1980年又与科学院力学所、天津化工厂和有色金属研究总院等单位合作，共同开展了30kw的中间扩大试验[6]。试验设备装置如图 2 所示。它由$TiCl_4$蒸发供料、高频感应等离子体发生器、氧化炉、机械刮刀与产品收集、废气循环等五个部分组成。氧气首先由高频感应加热产生10000K左右的氧等离子体，然后与二次氧（即边氧）混合，得到1800K左右的高温氧气流进入反应器，与预热到200～400℃的$TiCl_4$混合完成气相氧化反应，得到TiO_2产品。高频等离子体的电热转换效率为30%左右，试验的主要结果列于表 1 。通过长期试验，确定了氧化炉炉型、反应停留时间、反应温度、晶型转化剂$AlCl_3$的加入量、$TiCl_4$的蒸发温度等工艺参数与产品粒度、粒度分布以及色相之间的关系，产品最后达到的指标如下：粒度0.19—0.22μm，吸油量18.05%，着色力≥100（日本R820），色相兰，达到了

国内优质金红石型钛白的技术指标。最终产品的成本主要决定原料费（占70%），等离子体部分的电费仅占成本的1.7%，而氧化部分的辅助用电费却达6.8%。试验还存在以下四个问题：（1）等离子体的电热转换效率低，仅30%，因此单位产品电耗仍旧较高；（2）$TiCl_4$蒸发及管路加热用电太多；（3）机械刮刀对工艺、产品质量及收率都是不利的；（4）高频设备和等离子发生器在放大规律上都还有许多理论与技术问题，需要进一步研究。

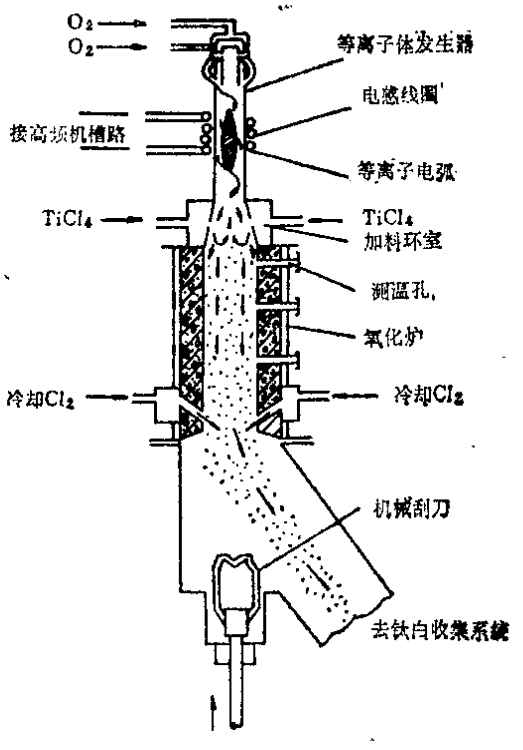


图2 高频等离子体加热法制取钛白示意图

为有效解决这些问题，最近化冶所与力学所正在共同研究用直流电弧等离子体代替高频感应等离子体的可能性，因为电弧等离子体显然具有效率高(60—80%)、射流速度大（>100m/s）、工业放大容易和设备投资低等优点，它最主要的问题是选择合适的电极材料和发生器的合理设计，以达到长期运转的要求。试验的初步结果列于表2[7]。由表2可见，电热转换

30kw高频等离子气相氧化法制钛白连续运转试验的主要结果 表1

项目名称		连续时间		
		24 h (1976年)	15 d (1977年)	15 d (1980年)
日产量，kg		767	840	1037
电耗，度/t钛白		1200	1230	1194.83
$TiCl_4$单耗，t/t钛白		2.37	2.48	2.47
产品质量	粒度，%	0.2～0.26	0.25	0.19
	吸油量，%	16 ～18	25.4	18.05
	色相	红	黄	兰
	着色力	100	≥100	≥100
高频机开机率，%		83	86.6	93.97

直流电弧等离子体代替高频感应等离子体试验主要结果 表2

加热方法	U V	I A	$P_{入}$ kw	O_2 m^3/h	η %	P kw/m^3O_2
高频	11000	3.2	35.2	10.0	24.7	3.52
	11000	3.5	38.55	12.5	24.7	3.08
	11000	3.22	35.4	13.45	28.0	2.00
	11000	3.4	37.4	13.7	26.2	2.73
	11000	3.7	40.7	15.0	27.0	2.71
	11000	3.35	36.9	15.8	31.4	2.34
电弧	152	125	19.4	11.2	58.8	1.73
	160	130	20.8	13.2	61.5	1.58
	160	135	21.6	14.2	63.0	1.52
	170	135	22.95	15.2	65.2	1.51
	175	135	23.63	16.2	66.1	1.46
	180	135	24.30	17.2	67.0	1.41
	185	135	25.0	18.0	68.0	1.39
	190	135	25.65	19.1	68.8	1.34
	195	130	25.35	20.0	68	1.27
	195	130	25.35	21.0	68	1.21

效率比高频法高一倍，射流速度则为150～200m/s，而高频法仅为10m/s左右。较高的氧气射流速度是有利于$TiCl_4$与O_2的混合，并有可能消除或大大减少$TiCl_4$出口处以及反应器中的结疤现象。

总之，实践表明，等离子加热气相氧化法是制取优质钛白的一种非常有效的方法，需要加快其开发研究速度，以尽早达到工业生产的目的。

（2）TiC

采用同样的高频等离子体技术，还研制了TiC超细粉末材料[8]。TiC因具有高熔点、高硬度、比重小和价廉等优点，是今后颇有发展前途的切削工具材料之一。用高频等离子法制取TiC的基本反应为：

$$TiCl_4 + CH_4 + nH_2 = TiC + 4HCl + nH_2$$

$$\Delta H^\circ = 66.5 kcal/mol$$

该反应是强吸热反应，因此反应的转换率随温度变化很大，H_2在反应过程中起催化作用。试验的条件：输入功率40～43kw，阳极效率52～58%，气体流量13.2m^3/h（$H_2$85%，Ar15%）。试验结果列于表3。由表3可见，由于装置的漏气、氢气没净化以及$TiCl_4$和CH_4仅从等离子体的尾焰加入、反应温度偏低等原因，产品中出现了较高的游离碳、TiN和TiOn。这些问题大多数是能够克服的，关键是游离碳。从反应机理来看，应该从等离子体的顶部加入$TiCl_4$或CH_4，提高其反应温度与停留时间。这样进一步提高TiC含量，降低游离碳是完全可能的。

高频等离子制TiC超细粉末材料试验结果　　表3

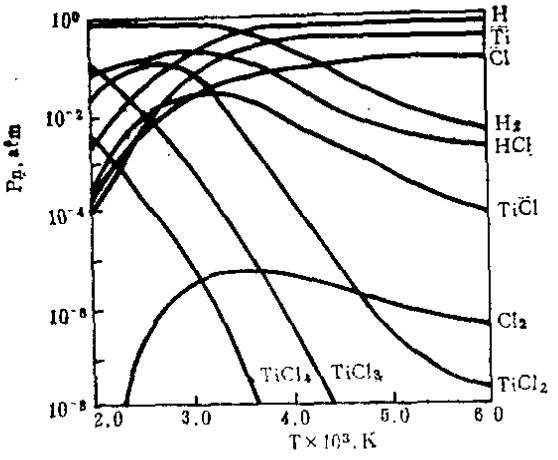
名称	等离子发生器型式	功率 kw	原料	产品成份，%					粒度 μm
				TiC	$C_{自}$	O_2	TiN	Cl_2	
瑞士日内瓦研究中心	直流	30	$TiCl_4$ CH_4Hi	79.0	13.5	6	—	—	0.03
日本三谷裕康	直流	30	CH_4Hi	97.85	0.92	0.98	—	—	—
化冶所	高频	40	CH_4Hi	70.5	7.0	4.00	14.5	2.24	0.03—0.05

（3）金属钛

用等离子法制取金属钛一直是自等离子体技术发展以来的一项重要的探索项目[9]。热力学计算表明[10]，等离子法H_2还原$TiCl_4$是可能的（图3、4）。

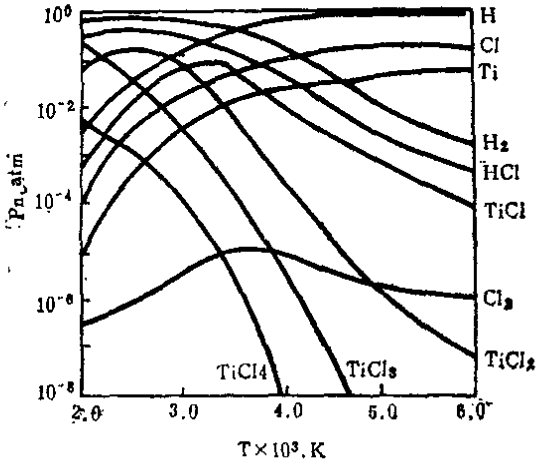
在温度为4000K时，$TiCl_4$的还原率可以达到30%以上。由于现有的钠或镁还原法能耗都很高，因此等离子法生产金属钛很受重视，自六十年代以来已发表了若干研究报告，虽然能够得到金属钛，但转换率和热效率都很低。根据美国矿务局的报告[11]认为，直接生产可成锭的液态金属钛是今后的一个主要研究方向。因为从海绵钛到金属钛锭，能耗就占了总能耗的25%，而欲生产液体钛的任何方法都必然是高温过程，因此等离子法还可能成为今后制取金属钛锭的主要方法之一。等离子法制取金属钛的研究主要有两条途径：

其一是将H_2等离子体同时作为热源与化学源，一步得到金属钛。这对目前要求设计一个工作在平均温度＞4000K、焓值＞200MJ/kgH_2的等离子发生器来说还是可能的，但对于反应与反应器还必须研究包括等离子化学和传输等基础理论问题。



(Ti : Cl : H_2 = 1 : 4 : 40)

图3 温度与分压的关系



(Ti : Cl : H_2 = 1 : 4 : 20)

图4 温度与分压的关系

此外还要解决H_2的循环使用及低焓的废热回收利用等问题。

其二是仅将H_2等离子体作为热源，而还原剂则采用活泼金属，如Na、Mg等。显然它在热力学上和技术上都要有利和容易得多，在反应器设计上要保证反应物的有效混合和活泼金属氯化物的排出。这条途径尽管使用了活泼金属作还原剂，但由于工艺上的简化，有可能在经济上与现有生产钛的方法相匹敌。

另外，直接使用$TiCl_4$与H_2的混合物作为等离子体的工质气体，也是值得研究的课题。

（4）钛精矿富集

关于攀枝花钛精矿的富集问题，这些年来确已取得了一些进展，如选择氯化、还原—酸浸法等，但从经济与合理运输来看，选矿与富集都应建在原料产地，而将富集了的高钛渣（或人造金红石）运出来，运输量可减少一半，然后再与有氯的化工厂（烧碱工厂）结合生产钛白，这样总体上是比较合理的。在原料产地（攀西地区）任何湿法富集法恐怕都不是一个最佳的方案，而应考虑火法（首先是电冶），因此以下的两个等离子富集法是可以考虑的：

①钛精矿球团氧化焙烧—等离子竖炉还原和熔化分离。化冶所已对钛铁矿的氧化焙烧和竖炉H_2还原作了基础研究[12]认为，进一步用等离子竖炉H_2还原和熔化是可行的。采用这种方法有可能获得无碳纯铁。

②等离子流态化床气体还原—稀盐酸浸渍。用这样的方法有可能降低产品中的CaO、MgO含量，有利于下一步的沸腾氯化。

3.钒

采用等离子体技术生产难还原、高熔点的铁合金（如钒铁、钼铁、铬铁等），代替现有的电炉法或金属热还原法是今后开发等离子冶金技术的一个重要方向。其原因在于：由于等离子体技术达到的更高温度与气氛的可控，强的还原势能就可以达到更高的热效率、收率和产率，还可以减轻或免除杂质对产品的污染。

例如，美国伯利恒钢铁公司Homer

实验室在500kw半工业规模的等离子炉上生产了钒铁[13]，首先用H_2将原料V_2O_5还原成V_2O_3，然后与粉碎到小于150μm的焦粉混合，从切向加至Ar—H_2等离子反应器的阳极部分，等离子体在高达260MJ/kgH_2的焓值下有很高的热传递速度，使V_2O_3熔融后沿着反应器壁与焦粉形成一个薄膜，边往下流，边被还原，反应物在高温的阳极区可以有几分钟的停留时间，足以被还原成金属钒而流入底部铁熔池，生成钒铁。由于薄膜的绝热作用，减少了阳极的热损失，而达到高的热效率(85%以上)。钒铁的最终成份为：V42%，Fe52.9%，C3%，S0.4%，Si0.3%，$O_2$1.0%，钒的收率80—90%，电耗2520kwh/t钒铁，比我国锦州铁合金厂硅热还原法的电耗低30%。用500kw的等离子发生器—反应器装置可生产钒铁1000t/Y。

(三) 结　语

近十几年来，国内外对将等离子体技术用于提取冶金和材料制取方面都已进行了许多应用研究，到七十年代末业已取得了显著的进展。本文结合国内攀枝花资源的特点，扼要地综述了化冶所几年来的工作，并提出了今后的研究方向的设想。但这些设想都必须通过更为详尽的技术上与经济上的计算、论证与分析，通过科学实验，更需要通过比较长期的开发应用研究阶段，才能最终转化为社会生产力。我们可以大胆地设想，在现有工作的基础上继续努力，争取在九十年代以水电、煤为能源，采用低温等离子体、高温竖炉与流态化等技术相结合的新工艺，在攀西地区建立综合回收铁、钛、钒的、先进的冶金化工联合生产基地是有可能实现的。

参　考　文　献

〔1〕郑国梁，关于开展“流态化—等离子还原攀枝花铁矿直接炼铁”研究的建议，1980.11.
〔2〕郑国梁，钢铁钒钛，4（1981），1.
〔3〕郭慕孙，攀枝花太和铁精矿流态化氢还原反应器设计，1976.3.
〔4〕郑国梁，国外等离子法制取钛白简况，1974.5.
〔5〕郑国梁，8kw高频等离子气相氧化法制取钛白试验小结，1975.5.
〔6〕等离子钛白试验协作组，30kw高频等离子氧化法制取金红石型涂料钛白中间试验技术总结，1980.3.
〔7〕郑国梁、纪重甲等，氧电弧等离子体的特性及其应用（简讯），1981.11.
〔8〕郑国梁、李晋林，30kw氢高频等离子制取超细粉末碳化钛（简讯），1977.12.
〔9〕Production of Titanium by a Plasma Process 5th International Symposium on Plasma Chemistry, 1981.
〔10〕郑国梁，等离子体氢还原四氯化钛的热力学计算，1981.7.
〔11〕PB—A232545 (1974).
〔12〕戚大光等，钢铁钒钛，3（1981），18—23.
〔13〕Donatd, R.Mac, Rae, R.G.etal, Ferrovanadium Production by Plasma Carbothermic reduction of Vanadium Oxide, Proceeding of 3rd International Symposium on Plasma Chemistry, 1977, S.5.1.