预氧化电炉钛渣的还原试验

路 辉[1],谢红艳[2],蒙 钧[1],安建国[1],谢 刚[3]

(1. 贵阳铝镁设计研究院有限公司,贵州 贵阳 550081; 2 贵州大学材料与冶金工程学院,贵州 贵阳 550025; 3. 昆明冶金研究院,云南 昆明 650031)

摘 要: 以云南地区生产的预氧化渣为原料,采用深度还原-高压酸浸的新方法,制备高品位富钛料,探讨气氛、时间、温度、冷却体系对还原结果的影响。试验结果表明,在通入空气流量 700 L/h、温度 1 000 ℃、还原时间 2.5 h、降温冷却速度 5 ℃/h 条件下,进行预氧化渣的还原,则铁氧化物的还原率较高,渣物相局部结构破坏,杂质浸出率明显提高,能够制备满足氯化法钛白生产的富钛料。

关键词: 富钛料; 预氧化钛渣; 还原; 高压酸浸
中图分类号: TF823 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-7638(2015)06-0006-07
DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2015.06.002

Research on Reduction of Pre-oxidized Titanium Slag

Lu Hui[1], Xie Hongyan[2], Meng Jun[1], An Jianguo[1], Xie Gang[3]

(1. Guiyang Aluminum Magnesium Design & Research Institute Co., Ltd., Guiyang 550081, Guizhou, China; 2. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 3. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650031, Yunnan, China)

Abstract: A new method of deep-reduction and high pressure acid leaching was introduced to prepare rich titanium material with the pre-oxidized titanium slag from Yunnan as raw material, and the effects of atmosphere, temperature, time and cooling system on the reduction were discussed. The results show that with 700 L/h of air flow rate, 1 000 ℃ of temperature for 2.5 h and 5 ℃/h of cooling rate for the reduction of pre-oxidized titanium slag, a relatively higher reduction rate of iron oxides can be obtained and the slag phase is partially damaged, with significantly high leaching rate of impurities satisfying requirements of rich titanium material for titanium dioxide production by chlorination process.

Key words: rich titanium material, pre-oxidized titanium slag, reduction, high pressure acid leaching

0 引言

我国钛资源储量十分丰富,约占世界钛资源储量的 40%[1],其中有 92.4% 是以钒钛磁铁矿的形态分布在我国西部的攀西地区[2],所以这是发展我国钛工业得天独厚的有利条件,但基于钒钛磁铁矿独特的矿物特征,这又是制约我国钛工业发展的瓶颈。目前,世界上 90% 以上的钛矿用于生产钛白,约 4%~5% 用于生产金属钛,其余的钛矿则用于制造电焊条、合金、碳化物、玻璃和化学品等[3]。二氧化钛是一种重要的有机化学材料,特别是优质的钛白,在油漆、涂料、焊接、陶瓷、造纸与其它化工领域具有广泛的用途[4-5]。另外由于二氧化钛独特的物化性能,其在环境净化器、气体传感器与光伏元件的制备方面具有广泛的应用前景[6]。生产钛白的方法主要有硫酸法与氯化法,硫酸法生产钛白会产生大量的

收稿日期: 2015-06-09
作者简介: 路 辉(1982—),男,河南淮阳人,硕士,主要从事镁钛合金工程设计及研究,E-mail: luhuixhgami@126.com。

副产品绿矾与废酸,环保成本大幅提升,所以这是其劣势所在; 而氯化法工艺无论从环保角度或是产品质量角度来看都是较为理想的工艺方法[7]。由于目前世界上适合氯化法技术的天然金红石供应十分有限,每年约 4.1×10^5 t,因此,如何有效合理地利用现有的资源,制备适合氯化法生产钛白的富钛料就成为了一项十分重要的研究工作。

目前用于氯化法钛白原料的富钛料主要是高钛渣、UGS 渣与人造金红石[8]。氯化法生产钛白的原料一方面要求较高的 TiO_2 品位,另一方面严格限制 Ca、Mg 的含量。为适应市场变化,加拿大 QIT 公司将生产线上生产的酸溶性钛渣深度加工,生产出品位 95% 的 UGS 渣,并形成了 250 kt/a 的生产能力,QIT 公司的发展方向代表了世界范围内钛渣的发展趋势[9]。国内攀枝花钢铁研究院模拟 QIT 公司的工艺路线,采用攀枝花与云南地区的钛矿做了相关研究,也取得了一定的进展[10-12]。但是在流态化氧化-还原,高压浸出方面存在一定的问题,所以该工艺尚未在工业生产实践方面得以应用。因此,笔者以云南地区生产的钛渣为原料,采用碱浸除杂-预氧化-深度还原-高压酸浸的工艺路线,生产满足氯化法生产钛白的富钛料-人造金红石,文章着重探讨还原过程的机理与影响还原过程的相关因素。

1　试验方法与条件

1.1　试验原理

电炉钛渣经过碱浸,除去了相当一部分的 Si、Al 杂质; 钛渣经过预氧化,钛渣中的部分低价钛氧化为高价钛,除去部分易挥发的杂质元素,部分铁元素向矿粒表面迁移,黑钛石固溶体出现局部结构破坏,以硅酸盐体系存在的玻璃质相发生一定程度的分解,但是氧化过程中,部分低价铁氧化为高价铁,甚至部分铁元素以 $Fe\text{-}Fe_2O_3\text{-}TiO_2$ 等一系列复杂的多元结构存在于预氧化渣里,以至于在酸浸工序中铁等杂质无法有效去除。通过还原过程,使部分高价铁还原为易溶于酸液而除去的亚铁或单质铁; 还可以不同程度地改变钛渣的物相结构,提高部分杂质的活性,使其易溶于酸性溶液得以除去,从而提高 TiO_2 品位,适于氯化法生产钛白的原料。可能发生的主要反应见表 1。由表 1 可知,在 1 000 ℃时除式(8)外,其余反应都能不同程度进行。

表 1　预氧化钛渣还原过程可能发生的化学反应

Table 1　The possible chemical reactions in reduction process of pre-oxidized titanium slag

序号	方程式	吉布斯等式	ΔG^{Φ}(1 073 K)	K_p(1 073 K)
1	$C+O_2=CO_2$	$\Delta G^{\Phi}=-394\ 133-0.84T$	-3.95×10^5	1.70×10^{19}
2	$2C(s)+O_2(g)=2CO(g)$	$\Delta G^{\Phi}=-223\ 426-175.31T$	-4.12×10^5	1.12×10^{20}
3	$2CO(g)+O_2(g)=2CO_2(g)$	$\Delta G^{\Phi}=-564\ 840+173.64T$	-3.79×10^5	2.80×10^{18}
4	$C(s)+CO_2(g)=2CO(g)$	$\Delta G^{\Phi}=-170\ 707-174.47T$	-3.58×10^5	2.66×10^{17}
5	$3Fe_2O_3(s)+CO(g)=2Fe_3O_4(s)+CO_2(g)$	$\Delta G^{\Phi}=-52\ 130-41.0T$	-9.61×10^4	4.76×10^4
6	$Fe_3O_4(s)+CO(g)=3FeO(s)+CO_2(g)$	$\Delta G^{\Phi}=35\ 380-40.16T$	-7.71×10^3	2.37
7	$FeO(s)+CO(g)=Fe(S)+CO_2(g)$	$\Delta G^{\Phi}=-13\ 160+17.2T$	-5.3×10^3	0.553
8	$FeTiO_3(s)+CO(g)=TiO_2(s)+Fe(s)+CO_2(g)$	$\Delta G^{\Phi}=18\ 680+15.7T$	3.56×10^4	0.00185

1.2　试验原料

表 2 为预氧化钛渣的化学成分，由表 2 可以看出，预氧化渣中的 TiO_2 含量仍然偏低，三种杂质 $\sum Fe+SiO_2+Al_2O_3$ 大于 16%，钙、镁含量相对较低。

表 2　预氧化钛渣的化学成分

Table 2　Chemical compositions of pre-oxidized titanium slag　　%

TiO_2	$\sum Fe$	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	MnO	V_2O_3
79.41	9.02	6.99	1.53	1.67	0.55	0.41	0.56

注: 其余组分含 S、P、C、As 等混合物。

图 1 为预氧化渣的能谱分析。由图 1 的微区成分分析可知,通过质量与面积组分分析结果断定区域 1 内的白色物质为游离态的二氧化硅,其主要为碱浸阶段没有完全除去的二氧化硅; 区域 2 内主要是板钛铁矿,无论质量组分,还是面积组分,较高的都是 O、Ti、Fe,所以断定主要的赋存形态应该是板钛铁矿; 区域 3 主要是铁的氧化物,大部分为氧化铁,包括少量的氧化亚铁与四氧化三铁,主要以花簇形状存在,并且含有少许的针状结构; 区域 4 内为金红石 TiO_2,因为含有少量铁和其它杂质,所以颜色呈暗褐色。

图 2 为预氧化渣的 XRD 衍射图谱。可以看出，预氧化渣中有大量的金红石型 TiO_2，但是铁是以复合钛酸盐多元结构存在，其它杂质元素相互间形成复杂的硅酸盐结构，给钛的富集带来一定困难。

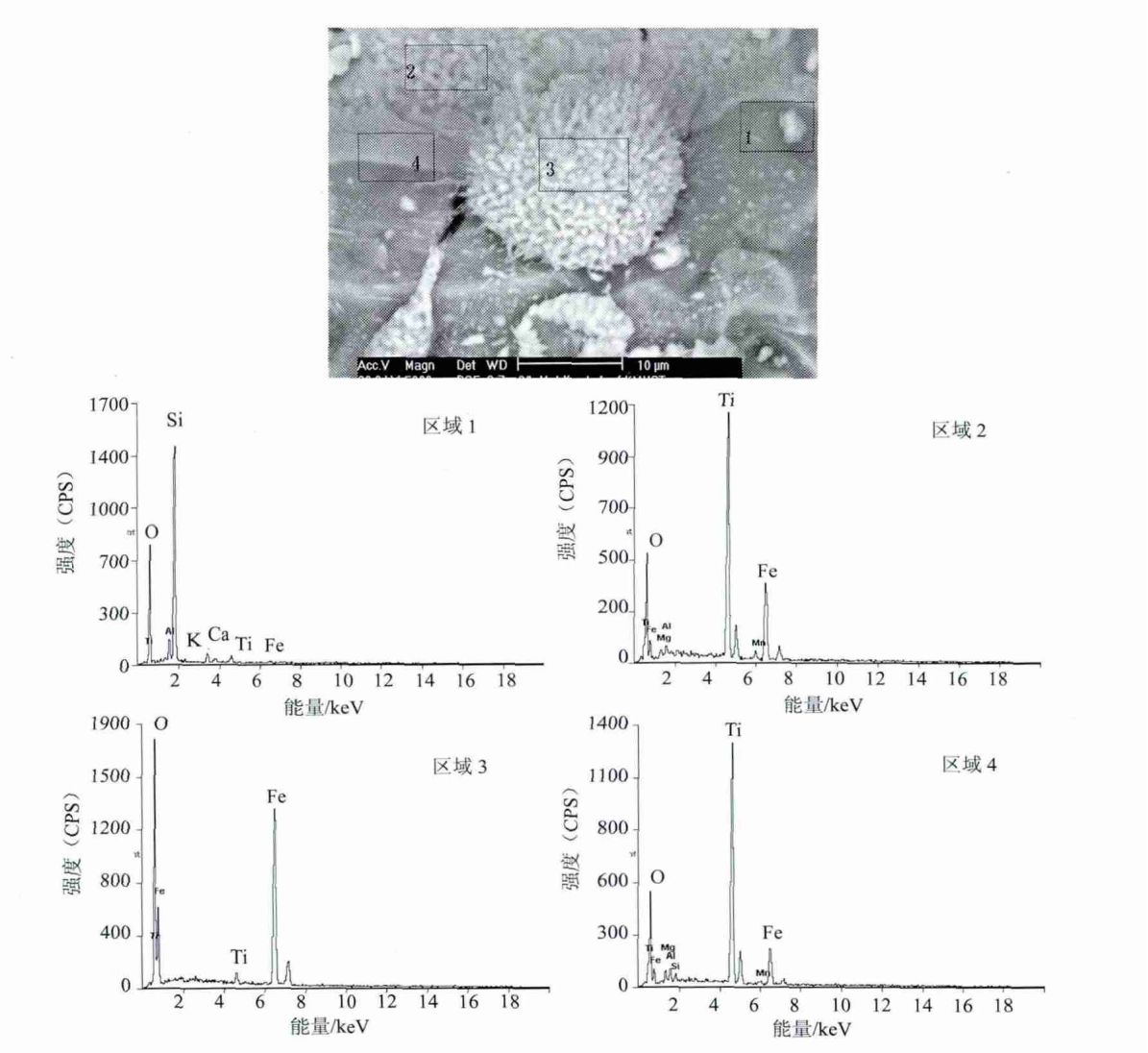


图 1 预氧化渣的能谱分析

Fig. 1 The EDS of pre-oxidized titanium slag

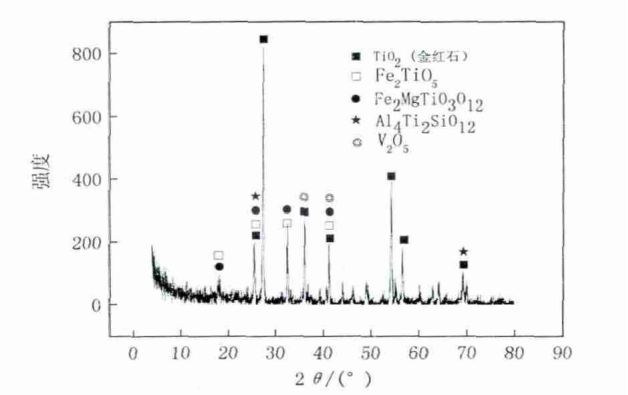


图 2 预氧化渣的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of pre-oxidized titanium slag

1.3 试验装置、流程及试验步骤

根据图 3，称取一定量的预氧化钛渣在 90 ℃条件下干燥 8 h，称取干燥后的预氧化钛渣 100 g，分别放入 4 个舟形坩埚在管式炉中进行还原，然后将还原渣冷却；称取 50 g 还原钛渣，和盐酸溶液一起置入高压釜，控制试验条件：氧压 0.4 MPa，盐酸溶液浓度为 150 g/L，浸出温度为 135 ℃，液固比为 5∶1，搅拌速率为 400 r/min，浸出时间为 120 min，而后将浸出渣洗涤干燥进行化学分析，以此来考察不同条件下的还原效果。

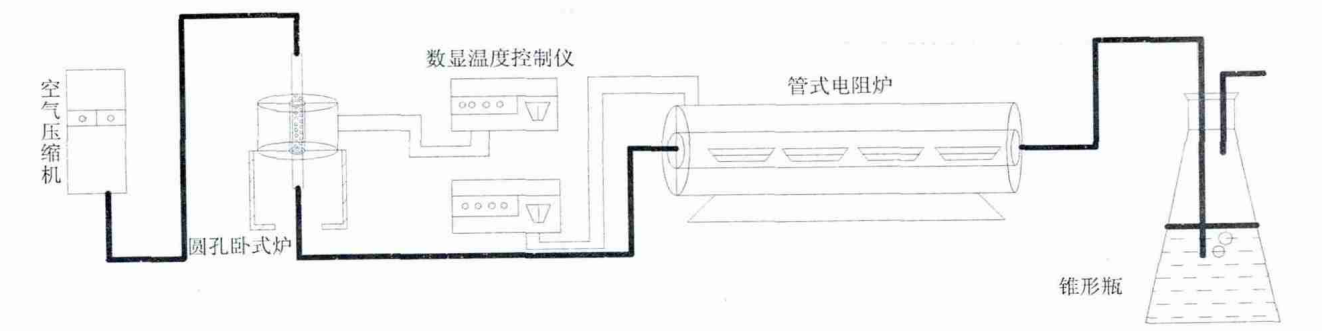


图 3　试验反应装置

Fig. 3　Diagram of the experimental apparatus

2　试验结果与讨论

2.1　还原气氛影响

在还原过程中,铁的氧化物是还原的关键,如何选择合适的还原气氛与温度对于还原过程十分重要。通过计算得知不同氧化物还原所需要的 CO 浓度、组分及温度,按照理论计算出来的结果对试验过程具有指导作用。

根据反应式(1)、(2)可以计算出,在恒定气压下 Fe_2O_3 还原过程所需要的 CO 浓度极低,且温度对所需 CO 体积组分影响不太明显。Fe_3O_4、FeO 在还原过程中不同温度下需要控制的 CO 浓度与组分,计算结果如图 4、5 所示。

$$MeO+CO=Me+CO_2 \tag{1}$$

$$\Delta G^{\Phi}=A+BT=-RT\ln K_p=-RT\ln\frac{P_{CO_2}/P^{\Phi}}{P_{CO}/P^{\Phi}}$$

$$=-RT\ln\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}=-RT\ln\frac{\%CO_2}{\%CO} \tag{2}$$

$$\%CO+\%CO_2=100\%$$

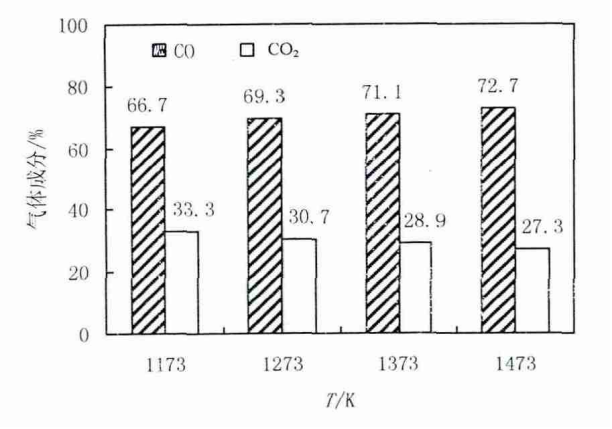


图 4　FeO 还原组分控制

Fig. 4　The gas components control for reduction of FeO

由图 4 可以看出,在恒定气压下,1 173 K 时,FeO 的还原还程需要 CO 浓度最低维持在 66.7%,且随着温度的升高,所需 CO 的浓度会随之升高。

根据图 5 可知,在恒定气压下,Fe_3O_4 还原过程所需要的 CO 浓度为 18% 左右,但随着温度升高,所需 CO 浓度略微降低。

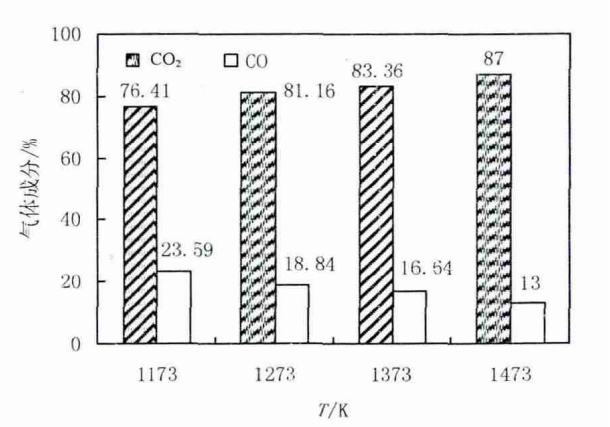


图 5　Fe_3O_4 还原组分控制

Fig. 5　The gas components control for reduction of Fe_3O_4

综合分析可以得知,预氧化渣中铁的氧化物主要以 Fe_2O_3 与 FeO 存在,通过有效控制 CO 发生器中的配碳量与通入空气量,能达到化学反应所需要的还原气氛。

固定试验条件还原温度为 1 000 ℃、还原时间为 2.5 h、配碳量为 1 kg、以 5 ℃/h 降温速度冷却,考察通入空气流量对试验结果的影响。试验结果如图 6、7 所示。由图 6、7 可以看出,空气流量为 400 L/h 时,预氧化渣的质量减轻最多; 而空气流量在 600 ~ 800 L/h的情况下,Fe 的还原率相对较高。

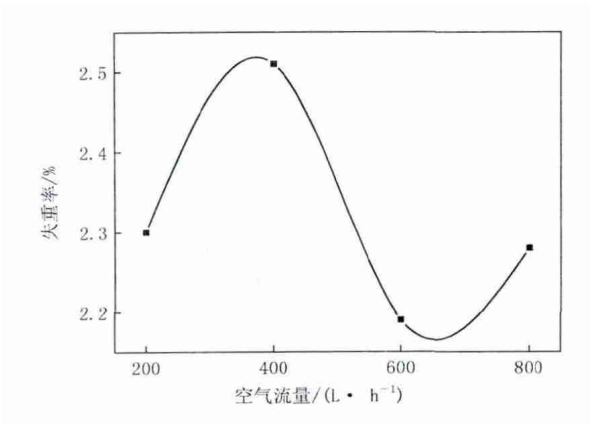


图 6 空气流量对失重率的影响

Fig. 6 The effect of air flow rate on reduction of titanium slag

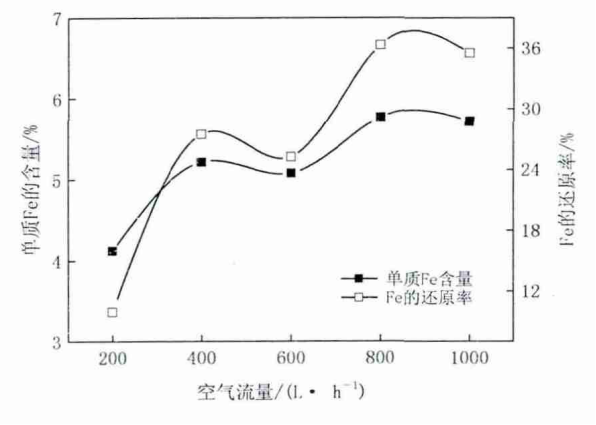


图 7 空气流量对 Fe 还原率的影响

Fig. 7 The effect of air flow rate on reduction of iron oxides

2.2 还原温度的影响

固定空气流量为 700 L/h、**还原时间为** 2.5 h、**配碳量为** 1 kg、**以** 5 ℃/h **降温速度冷却，考察还原温度对试验结果的影响。试验结果如图** 8、9 **所示。**

由图 8、9 **可知，温度在** 1 100 ~ 1 200 ℃ **时，预氧化渣失重最多；同时也是在此温度下，铁的还原率较高，试验效果较为理想。**

2.3 还原时间的影响

固定空气流量为 700 L/h、**还原温度为** 1 000 ℃、**配碳量为** 1 kg、**以** 5 ℃/h **降温速度冷却，考察还原时间对试验结果的影响。试验结果如图** 10 **所示。根据图** 10 **可知，还原时间维持在** 2.5 ~ 3 h **较为合理，**Fe **的还原率相对较高。**

2.4 冷却体系的影响

固定空气流量为 700 L/h、**还原温度为** 1 000 ℃、**配碳量为** 1 kg、**还原时间为** 2.5 h，**考察不同冷却方式对** Fe **还原率的影响，结果如图** 11 **所示，其中：**A－**以** 2 ℃/h **降温速度冷却；**B－**以** 5 ℃/h **降温速度冷却；**C－**以** 15 ℃/h **降温速度冷却；**D－**以** 20 ℃/h **降温速度冷却；**E－**关闭电炉电源冷却；**F－**通风冷却。**

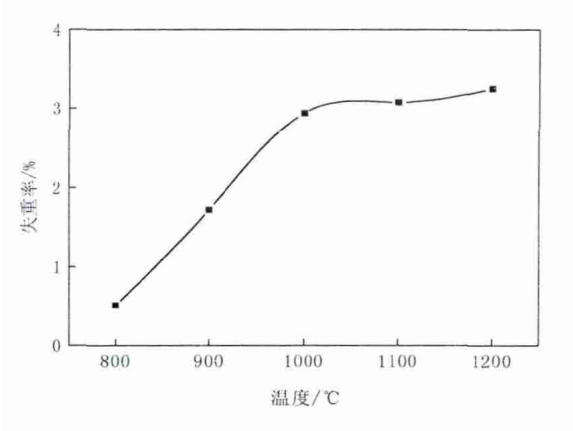


图 8 温度对失重率的影响

Fig. 8 The effect of temperature on reduction of titanium slag

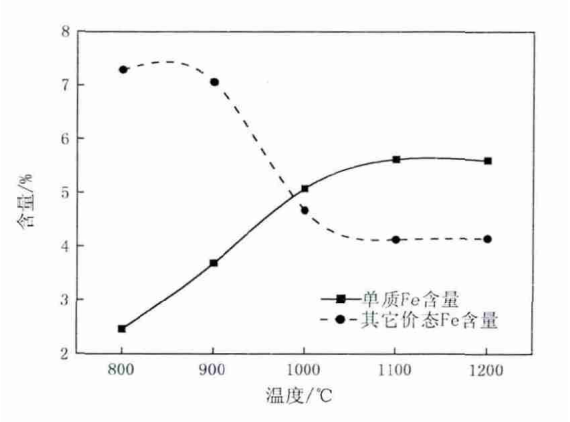


图 9 温度对 Fe 还原率的影响

Fig. 9 The effect of temperature on reduction of iron oxides

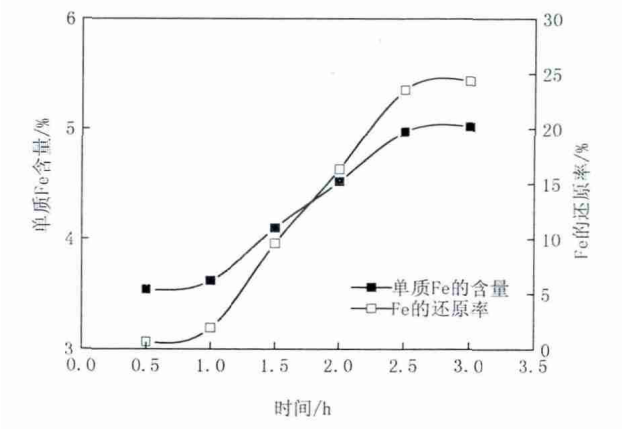


图 10 还原时间对 Fe 还原率的影响

Fig. 10 The effect of time on reduction of iron oxides

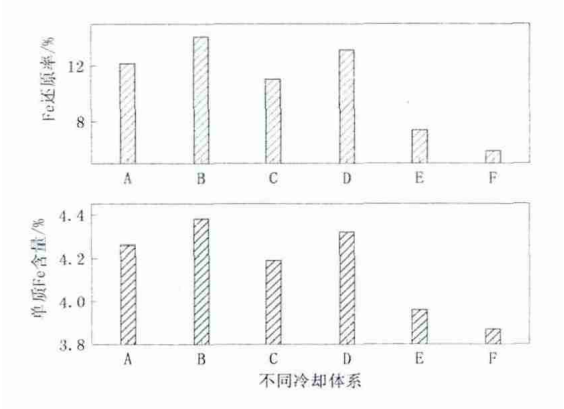


图 11　不同冷却体系对 Fe 还原率的影响

Fig. 11　The effect of cooling system on reduction of iron oxides

由图 11 可知,当体系以 5 ℃/h 降温速度冷却时,Fe 的还原率相对较高, 试验效果较为理想。当以通风冷却体系时,还原出来的单质铁又结合空气中的氧气发生氧化,从而导致还原率降低。

2.5　还原效果对比分析

将试验原料预氧化钛渣与本试验(固定空气流量为 700 L/h、还原温度为 1 000 ℃、配碳量为 1 kg、还原时间为 2.5 h,采用 B 冷却体系) 得到还原渣分别在试验条件氧压 0.4 MPa,盐酸溶液浓度为 150 g/L,浸出温度为 135 ℃,液固比为 5 ∶ 1,搅拌速率为 400 r/min,浸出时间为 120 min 下进行高压酸浸,而后将浸出渣洗涤干燥进行化学分析,以此来考察不同条件下的还原效果。

图 12 为还原钛渣的 XRD 衍射图谱。图 2、12 对比可以看出,铁的氧化物被还原,效果较为明显,在还原渣中出现单质 Fe 相,但复合多元结构没有明显的物相结构。

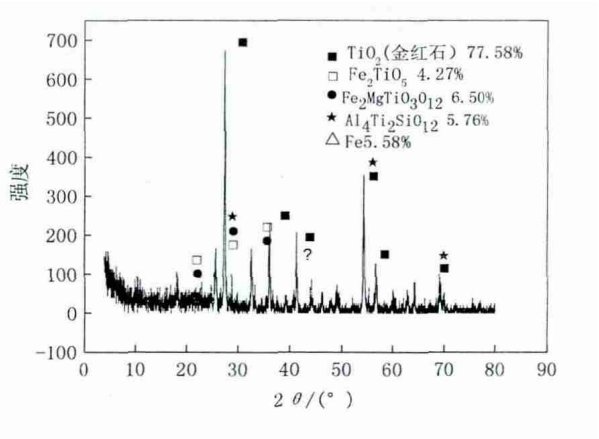


图 12　还原钛渣的 XRD 衍射图谱

Fig. 12　XRD pattern of titanium slag after reduction

图 13 分别为预氧化钛渣和还原渣的浸出效果对比,由图 13 可知,还原渣的含单质 Fe 量远低于氧化渣,且还原渣的浸出效果明显优于氧化渣,Fe 的浸出率显著升高,所以该工艺具有一定的应用价值。

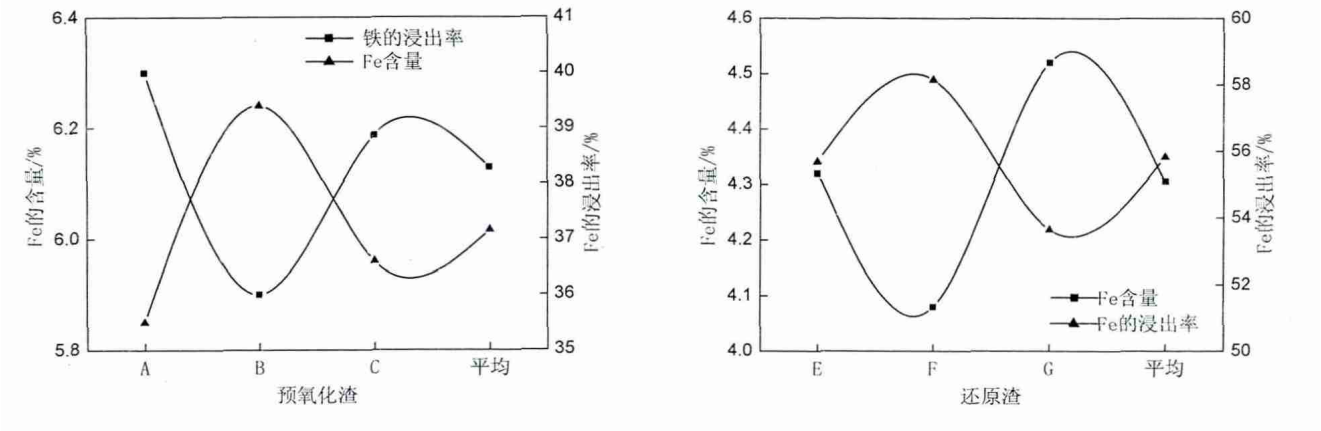
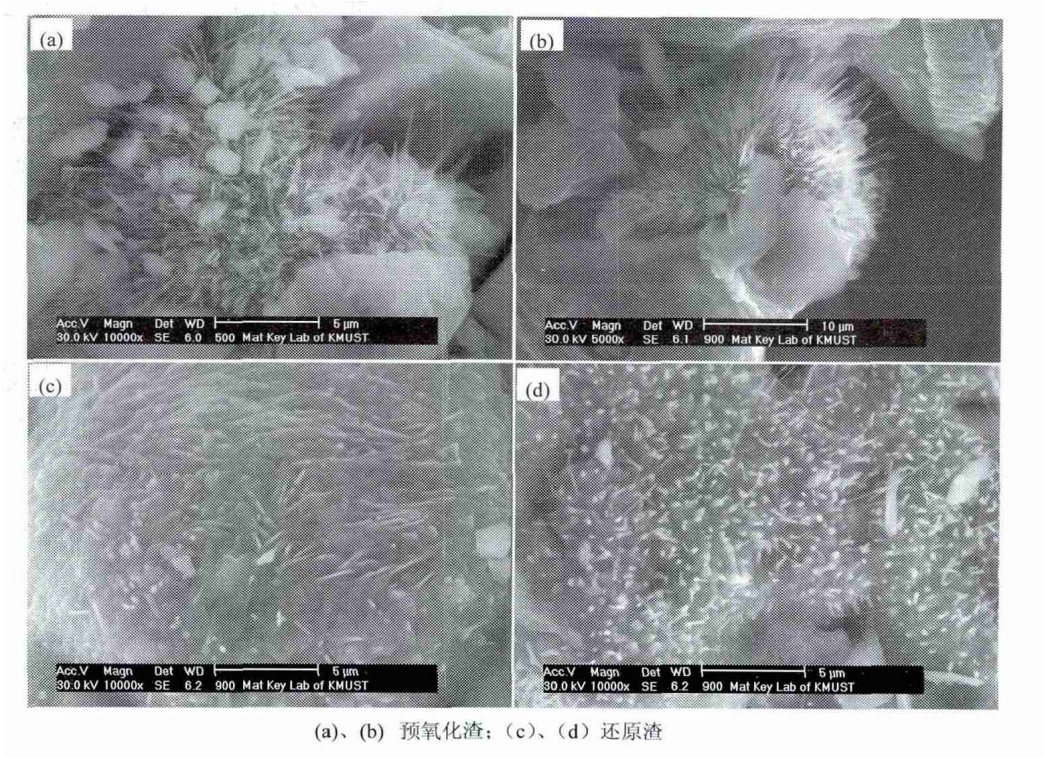


图 13　预氧化渣与还原钛渣的浸出效果对比

Fig. 13　The contrast of leaching effect for pre-oxidized titanium slag before and after reduction

对比预氧化渣与还原渣的微观形貌(图 14) 可以看出,呈针状的铁的氧化物经过还原,针状晶体转变为绒毛状或棉絮状的结构,微区外观形貌结构发生了较大变化。



(a)、(b) 预氧化渣;(c)、(d) 还原渣

图 14 预氧化渣与还原渣的 SEM 形貌

Fig. 14 SEM of pre-oxidized titanium slag before and after reduction

3 结论

1) 预氧化电炉钛渣经过还原,铁等物质的高价氧化物还原为低价态,且渣的物相结构出现局部破坏现象,酸溶性趋势增强。

2) 在控制通入空气流量 700 L/h、温度 1 000 ℃、还原时间 2.5 h、以 5 ℃/h 降温速度冷却的条件进行预氧化渣的还原,铁的还原率较高,还原效果较为理想。

3) 预氧化电炉钛渣直接高压酸浸与还原后高压酸浸相比,铁的浸出率提高近 20%,其它杂质的去除率相对提高,一定程度上能够达到满足氯化法生产钛白的要求。

参考文献

[1] Ye Liangjun. Study of producing high content of titanium slag by using Panzhihua ilmenite [J]. Titanium Industry Progress, 2004, 21(1): 40-42.
(叶良军. 攀枝花钛精矿制取高品位氯化渣探讨 [J]. 钛工业进展, 2004, 21(1): 40-42.)

[2] Ma Junwei, Sui Zhitong, Chen Bingchen. Separating titannium from treated slag by gravity seperation or flotation [J]. Trans Nonferrous Met Soc China., 2000, 10(4): 520-523.

[3] Zhao Pei, Guo Peimin. New technology of producing titanium slag by reducing ilmenite at low temperature [J]. Iron Steel Vandium Titanium, 2005, 26(2): 1-4.
(赵沛, 郭培民. 低温还原钛铁矿生产高钛渣的新工艺 [J]. 钢铁钒钛, 2005, 26(2): 1-4.)

[4] Mahmoud M H H, Afifi A A I, Ibrahim I A. Reductive leaching of ilmenite orein in hydrochcoric acid for preparation of synthetic rutile [J]. Hydromentallurgy, 2004, 73: 99-109.

[5] Diebold U. The surface science of titannium dioxide [J]. Surface Science Report, 1997, 48: 53-229.

[6] Adachi M, MurataY, Harada M. Formation of titania nanotubes with high photo-catalytic activity [J]. Chemistry Letters, 2000, 31(8): 942-943.

(下转第 17 页)

3) 在 NaOH 浓度为 0.5 mol/L,液固比为 20∶1 的现场生产工艺条件下,多钒酸铵返溶的动力学模型为液膜非稳态扩散模型,动力学方程为 $4x+3[1-(1-x)^{4/3}]=K_D t^{1/2}$,表观活化能为 6.15 kJ/mol。

参考文献

[1] Wei Qing,Dai Zilin,Wu Haiying,*et al*. High purity V_2O_5 preparation with vanadium-rich liquid extracted from stone coal [J]. Metal Mine,2013(12):66-69.
(危青,戴子林,吴海鹰,等. 石煤提钒富液直接制备高纯 V_2O_5 [J]. 金属矿山,2013(12):66-69.)

[2] Duan Ran,Li Qinggang. Removing phosphorus from sodium vanadate solution for production of high-purity V_2O_5 [J]. Rare Metals,2011,35(4):543-547.
(段冉,李青刚. 从钒酸钠溶液中深度除磷制备高纯 V_2O_5 的研究 [J]. 稀有金属,2011,35(4):543-547.)

[3] Qiu Shuang,Wei Chang,Li Minting,*et al*. Non-isothermal dissolution kinetics of vanadium trioxide at high pressure in sodium hydroxide solution [J]. Rare Metals,2011,35(2):269-274.
(邱爽,魏昶,李旻廷,等. 三氧化二钒的非等温氧压碱溶动力学研究 [J]. 稀有金属,2011,35(2):269-274.)

[4] Hua Yixin. Kinetics introduction on metallurgical process [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2004: 6-10.
(华一新. 冶金过程动力学导论 [M]. 北京: 冶金工业出版社,2004: 6-10.)

[5] Li Honggui. Science of hydro-metallurgy [M]. Changsha: Central South University Press,2002: 69-94.
(李洪桂. 湿法冶金学 [M]. 长沙: 中南大学出版社,2002: 69-94.)

[6] Sun Zhaoming,Zhao Zhongwei. Considerations to be given in the study of metallurgical reaction kinetics [J]. Rare Metals and Cemented Carbides,2001,146(9):27-29.
(孙召明,赵中伟. 冶金化学动力学研究中应注意的几个问题 [J]. 稀有金属与硬质合金,2001,146(9):27-29.)

[7] Pang Siming,Tao Dongping,Yang Xianwan,*et al*. Apparent kinetics of leaching iron oxides in diasparic bauxite by hyrochloric acid [J]. Nonferrous Metals,1999,51(3):49-53.
(庞思明,陶东平,杨显万,等. 一水硬铝石型铝土矿盐酸浸出脱铁过程表观动力学 [J]. 有色金属,1999,51(3):49-53.)

[8] Tao Dongping,Li Zhenjia. Mathematical model of the reduction kinetics of lead oxide by recucing gases [J]. Chemical Metallurgy,1985,6(4):50-57.
(陶东平,李振家. 气体还原氧化铅的动力学数学模型 [J]. 化工冶金,1985,6(4):50-57.)

[9] Liu Jianpeng,Zhang Yimin,Chen Tiejun,*et al*. Study on leaching kinetics of extracting vanadium by water from stone coal [J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section),2008(4):15-17.
(刘建朋,张一敏,陈铁军,等. 石煤提钒水浸过程的动力学研究 [J]. 有色金属(选矿部分),2008(4):15-17.)

[10] Jiang Hanying. Hydrometallurgy process of physical chemistry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1984: 71-88.
(蒋汉瀛. 湿法冶金过程物理化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社,1984: 71-88.)

编辑　杨冬梅

(上接第 12 页)

[7] Mo Wei, Deng Guozu. Titanium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1998: 135,437.
(莫畏,邓国珠. 钛冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社,1998: 135,437.)

[8] Fu Zibi. Problems and analyses of high temperature processing titanium slag under fluidzation state [J]. Titanium Industry Progress,2005,22(5):49-52.
(付自碧. 流态化高温处理钛渣存在的问题分析 [J]. 钛工业进展,2005,22(5):49-52.)

[9] Gueguin. Method of preparing a synthetic rutile from a titaniferous slag containing magnesium values [P]. US4923153,1990-06-12.

[10] Yang Xiaoqin,Sun Zhaohui. Study on preparation the high quality titanium material for titanium white by chloride process [J]. Conversation and Utilizaton of Mineral Resources,2007(5):38-42.
(杨小琴,孙朝晖. 适于氯化法钛白的高品质钛原料的制备研究 [J]. 矿产保护与利用,2007(5):38-42.)

[11] Deng Guozhu,Wang Xuefei. Method of preparing high grade titania feedstock from Panzhihua titanium concentrate [J]. Iron Steel Vandium Titanium,2002,23(4):14-15.
(邓国珠,王雪飞. 用攀枝花钛精矿制取高品位富钛料的途径 [J]. 钢铁钒钛,2002,23(4):14-15.)

[12] Yu Wei. Industrial test on swelting titania slag by using of Panzhihua and Yunnan titaniferous ores [J]. Titanium Industry Progress,2005, 22(1):41-44.
(余伟. 用攀枝花钛矿和云南钛矿冶炼钛渣工业试验研究 [J]. 钛工业进展,2005,22(1):41-44.)

编辑　余文华