

钛精矿内配碳球团还原过程中的物相转变及还原产物电阻率研究

吴恩辉^{1,2}, 徐众^{1,2}, 李军^{1,2}, 侯静^{1,2}, 黄平^{1,2},
张士举^{1,2}, 唐榕¹, 罗玉琴¹

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要:以石墨粉为还原剂, 研究钛精矿内配碳球团还原过程中的物相转变规律和还原产物的电阻率。结果表明, 钛精矿内配碳球团的还原过程先后主要经历铁氧化物的还原和钛氧化物的还原两个过程, 且提高还原温度、延长还原时间和增加石墨配比均有利于钛氧化物还原程度的加深; 在还原时间为 60 min, 石墨配比为 33.6% 的条件下, 还原温度由 900 °C 提高到 1 550 °C 时, 还原产物物相随温度升高的转变过程为: $\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{Fe} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \approx 1, 2, 3, 4$) $\rightarrow \text{Fe} + \text{TiC}$ 。还原产物电阻率测试结果表明, 还原温度和石墨对比对还原产物电阻率影响较大, 还原时间影响较小; 在石墨配比为 33.6%, 还原温度 1 300 °C, 还原时间为 45 min 的条件下, 还原产物的电阻率的值为 $2.67 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

关键词:钛精矿; 内配碳球团; 碳热还原; 物相组成; 电阻率

中图分类号: TF823, TF046

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)01-0028-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.01.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Phase transformation and electrical resistivity of reduced ilmenite concentrate carbon-containing pellets

Wu Enhui^{1,2}, Xu Zhong^{1,2}, Li Jun^{1,2}, Hou Jing^{1,2}, Huang Ping^{1,2},
Zhang Shiju^{1,2}, Tang Rong¹, Luo Yuqin¹

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Using the graphite powder as a reducing agent, the phase transformation and electrical resistivity of the reduced products during the reduction process of carbon-containing ilmenite concentrate pellets were studied. The XRD analysis results indicate that the reduction process of carbon-containing ilmenite concentrate pellets mainly undergoes two processes: the reduction of iron oxide and the reduction of titanium oxide. Increasing the reduction temperature, prolonging the reduction time, and increasing the graphite ratio are all beneficial in deepening the reduction degree of titanium oxide. With a reduction time of 60 min and a graphite ratio of 33.6%, the phase transformation process of the reduction products with increased reduction temperature from 900 °C to 1 550 °C was as follows: $\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{Fe} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \approx 1, 2, 3, 4$) $\rightarrow \text{Fe} + \text{TiC}$. The electrical resistivity test results of the reduction

收稿日期: 2023-04-04

基金项目: 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金项目(LYJ2102); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目(2022CL31); 四川省高等学校重点实验室开放基金项目(TYNSYS-2020-Z-01, FQWLY-2021-Z-08)。

作者简介: 吴恩辉, 男, 1984年出生, 安徽泗县人, 博士, 副教授, 研究领域: 钒钛磁铁矿综合利用, E-mail: wuenhui1026@126.com。

products show that the reduction temperature and graphite ratio have a significant impact on the electrical resistivity of the reduced products, while the reduction time has a small impact. Under the conditions of graphite ratio of 33.6%, reduction temperature of 1 300 °C, and reduction time of 45 min, the electrical resistivity of the reduced product was $2.67 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words: ilmenite concentrate, carbon-containing pellet, carbothermal reduction, phase, electrical resistivity

0 引言

钛精矿是生产钛白粉和钛材的主要含钛原料, 其世界范围内分布广泛, 储量巨大^[1]。我国每年钛精矿产量约为 400 万 t, 其中攀西地区约占 70%^[2]。攀西地区钛精矿由于钙镁杂质含量较高, 作为氯化法钛白原料存在一定技术瓶颈, 目前主要用于硫酸法钛白和电炉冶炼酸溶性钛渣的原料^[3-4]。为了进一步优化钛精矿电炉冶炼过程, 降低钛渣中钙、镁、硅等杂质含量, 国内外研究人员对于钛精矿的碳热还原过程进行了较为深入的探索, 例如, Song 等^[5]以焦炭为还原剂, 研究了机械活化对钛精矿还原过程的影响, 证实机械活化可以增强还原过程; Lü 等^[6]以焦炭为还原剂, 在真空条件下研究钛精矿的非等温动力学, 在 1 050 ~ 1 400 °C 的温度范围内, FeTiO₃ 最终被还原为 Fe 和 Ti₂O₃; Lü 等^[7]以高纯石墨粉为还原剂, 在氩气气氛下, 研究添加硫酸钠对钛精矿碳热还原过程的影响, 在 1 350 ~ 1 450 °C 温度范围内, FeTiO₃ 最终被还原为 Fe 和 Ti₃O₅; Liao 等^[8]以煤粉为还原剂, 在氩气气氛下研究添加硅铁对钛精矿碳热还原过程的影响, 在 1 300 °C 的条件下 FeTiO₃ 最终被还原为 Fe、TiO₂ 和 Fe₂TiO₅; Zhang 等^[9]以活性炭为还原剂, 在真空条件下研究攀西地区钛精矿的碳热还原过程, 在 1 200 ~ 1 500 °C 温度范围内, FeTiO₃ 最终被还原为 Fe 和 TiC。由此可见, 对于钛精矿的碳热还原过程, 目前主要是在真空或惰性气氛下进行研究, 所用的还原剂主要为焦炭、

煤粉、石墨粉和活性炭等, 主要目标是降低钛渣中钙、镁、硅等杂质含量, 以提高钛渣后续利用的适应性。

攀西钛精矿电炉冶炼钛渣过程能耗高, 随着国家“双碳”目标的提出, 如何进一步降低冶炼过程的能耗, 减少温室气体排放成为限制该工艺进一步发展的关键技术问题之一。为了降低钛精矿电炉冶炼钛渣过程能耗, 韩可喜^[10]提出了钛精矿内配碳球团预还原-电炉熔分新工艺, 该工艺以金属化球团代替粉矿入炉, 吨渣电耗降低了约 1/3, 具有良好的应用前景。因此, 为了进一步对接该新工艺, 笔者以攀西地区钛精矿为原料, 石墨粉为还原剂, 研究钛精矿内配碳球团碳热还原过程的物相转变规律, 并对影响后续电炉冶炼过程的预还原产物电阻率进行测试, 为钛精矿内配碳球团预还原-电炉熔分新工艺应用提供技术支撑。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

本试验所用的钛精矿来自于攀枝花市某大型选矿企业, 其主要化学成分、物相组成和粒径分布分别见表 1、图 1 和图 2, 由表 1 和图 1 可知, 钛精矿的主要物相为钛铁矿, 其次含有少量硅酸盐; 由图 2 可知, 钛精矿粒径小于 120 μm 部分约占总体积的 90%; 石墨粉为上海华原化工有限公司生产, 碳含量大于等于 98.85%; 粘结剂为质量分数 5% 的聚乙烯醇 (PVA) 溶液; 水为去离子水。

表 1 钛精矿的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of ilmenite concentrate

TiO ₂	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	MnO	%
46.70	42.03	0.59	5.13	2.26	1.00	0.10	0.65	0.03	0.15	0.77	

1.2 试验方法

首先将钛精矿和石墨粉按照试验设定比例均匀混合后, 加入原料质量 10% 的聚乙烯醇溶液和原料质量 5% 的去离子水再次混匀, 得到混合料; 其次,

将混合料使用粉末压片机 (FYD-30, 天津市思创精实科技有限公司) 在压力为 5 MPa 下压制成球; 将压制好的内配碳球团湿球在温度为 120 °C 的烘箱 (101-2EBS, 北京市永光明医疗仪器有限公司) 中干

燥 120 min 后, 得到内配碳球团干球; 然后再将干球放入带有盖子的石墨坩埚中, 并加入 25 g 石墨粉将其覆盖; 最后, 将石墨坩埚置入高温电炉 (NWTX17A, 洛阳纳维特炉业有限公司) 进行碳热还原, 待还原过程结束后将石墨坩埚从高温电炉中快速取出, 自然冷却至室温。用酒精将还原后球团表面的石墨粉洗去, 并将其破碎、研磨制样, 得到粉料。使用电阻率测试仪 (ST2722, 苏州晶电子有限公司) 测试还原产物的电阻率; 采用 X 射线衍射仪分析还原产物的物相组成。

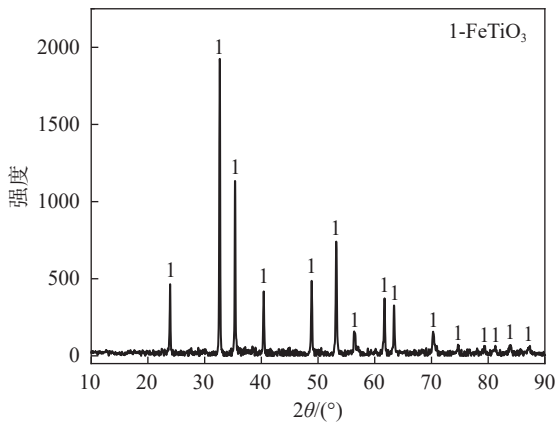


图 1 钛精矿的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of ilmenite concentrate

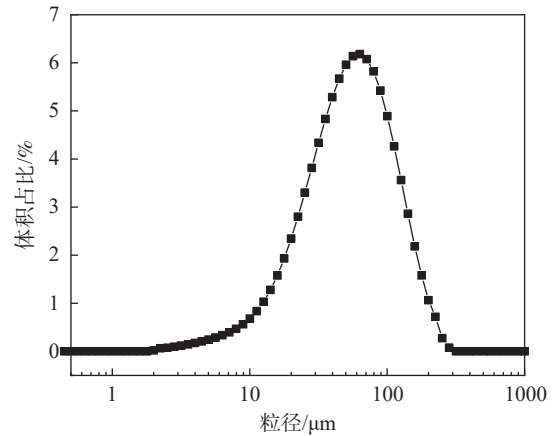


图 2 钛精矿的粒径分布
Fig. 2 Particle size distribution of ilmenite concentrate

2 试验结果与讨论

2.1 还原过程物相转变行为

1) 还原温度的影响

在还原时间为 45 min, 石墨配比为 33.6% 的条件下, 研究还原温度对还原产物物相组成的影响规律, 结果见图 3。由图 3 可知, 当还原温度为 900 °C 时, 还原产物的主要物相为 FeTiO₃、C 和少量金属 Fe, 说明在此温度条件下钛精矿开始还原, 但是还原程度不高。

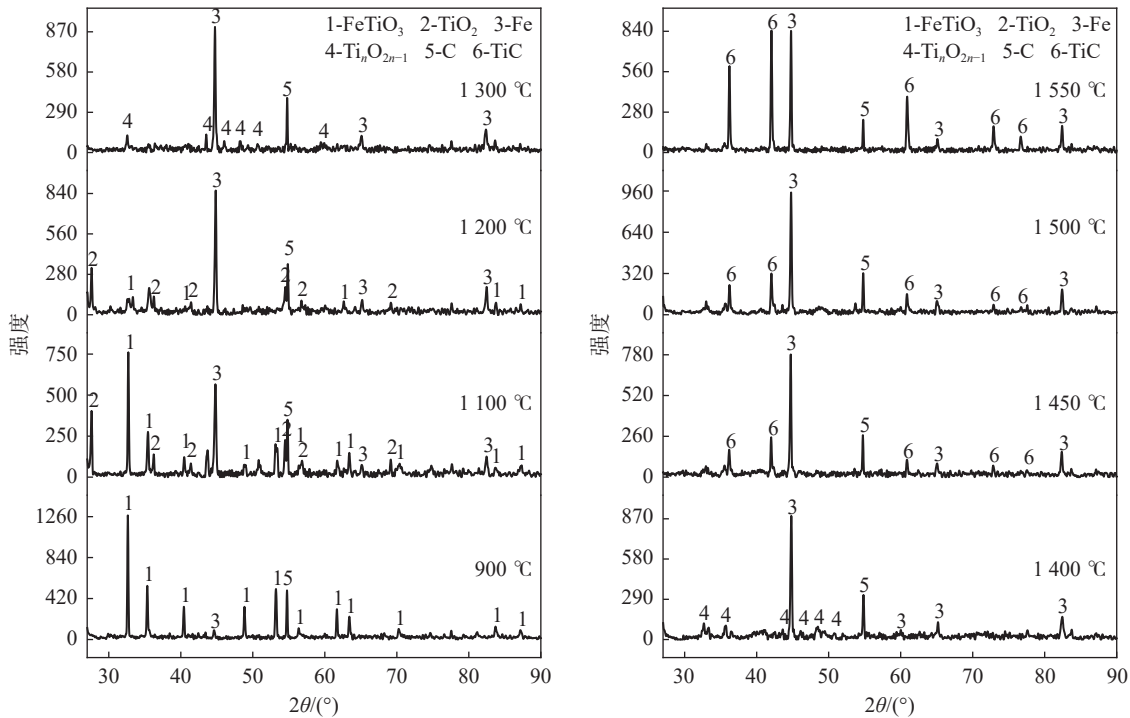


图 3 不同还原温度条件下还原产物的物相组成
Fig. 3 Phase composition of the reduced samples prepared at different reduction temperature

在还原温度提高至 1 100 °C 时, FeTiO_3 物相峰强降低, 金属 Fe 相的峰强明显提高, 并出现较为明显的 TiO_2 物相特征峰, 说明在此温度条件下, FeTiO_3 还原程度进一步加深; 继续提高还原温度至 1 200 °C 时, FeTiO_3 物相峰强显著降低, 金属 Fe 相的峰强显著提高, 说明在此温度条件下, 主要进行的是铁氧化物的还原过程; 当还原温度提高至 1 300 °C 和 1 400 °C 时, 金属 Fe 相的峰强继续提高, FeTiO_3 物相基本消失, 出现新相低价钛氧化物 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \approx 1, 2, 3, 4$), 说明钛精矿中铁氧化物的还原过程已经完成, 钛氧化物开始被还原; 继续提高还原温度至 1 450 °C 时, 低价钛氧化物 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 消失, 出现明显的新相 TiC; 随着还原温度由 1 450 °C 升高至 1 550 °C, 还原产物物相组成变化不大, TiC 峰强进一步提高, 说明随着还原温度的升高, TiC 物相的结晶程度显著提高。由此可知, 钛精矿含碳球团碳热还原过程中, 还原产物物相随温度升高的转变过程为: $\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{Fe} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \approx 1, 2, 3, 4$) $\rightarrow \text{Fe} + \text{TiC}$ 。

2) 还原时间的影响

在石墨配比为 33.6%, 还原温度 1 500 °C 的条件下, 研究还原时间对还原产物物相组成的影响规律, 结果见图 4。由图 4 可知, 在还原时间为 15 min 时, 还原产物出现 Fe、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 、C 等物相的特征峰, 原料中 FeTiO_3 物相的特征峰消失, 说明在本试验条件下, 钛铁矿在较短的时间内即可完成铁氧化物的还原过程; 当延长还原时间至 30 min 时, 还原产物中出现新相 TiC, TiC 的特征峰的出现说明 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 的还原程度进一步加深; 继续延长还原时间至 45 min 时, 还原产物物相组成变化不大; 当还原时间延长至 60 min 以上时, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 物相消失, TiC 物相的峰强进一步增强, C 物相的峰强减弱, 说明延长有利于 TiC 物相结晶程度的提高。

3) 还原剂用量的影响

在还原温度为 1 500 °C, 还原时间为 45 min 的条件下, 石墨对比对还原产物物相组成的影响见图 5。由图 5 可知, 在石墨配比为 7% 时, 还原产物的主要物相组成为 Fe、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 和 TiC, 说明在此试验条件下, 原料中的钛铁矿已被还原为金属铁、低价钛氧化物和碳化钛; 当石墨配比由 16.8% 提高至 28% 时, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 物相峰强减弱, 而 TiC 物相相对提高, 说明提高石墨配比有利于碳化钛的生成; 继续提高石墨配比至 33.6% 以上时, 还原产物物相组成变化不大, TiC 和 C 的物相峰强持续增强。

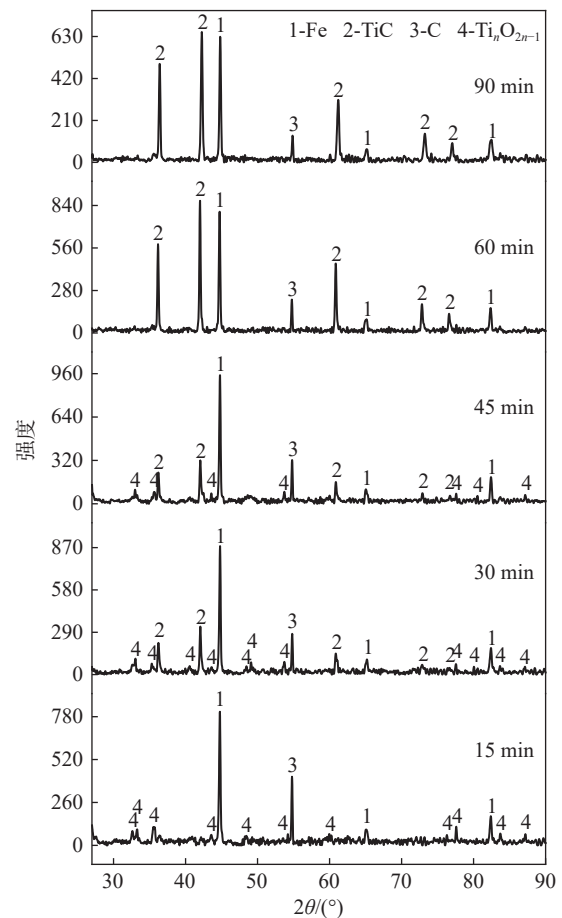


图 4 不同还原时间条件下还原产物的物相组成
Fig. 4 Phase composition of the reduced samples prepared for various reduction time

2.2 还原产物的电阻率

图 6(a) 为钛精矿和石墨粉的电阻率与压力的关系。由图 6(a) 可以看出, 还原剂石墨粉和原料钛精矿的电阻率与压力呈反比, 主要原因是随着压力增大, 粉末颗粒之间的紧实度增加, 孔隙率减小, 从而测试样品电阻率越小; 当压强为 8 MPa 时, 还原剂石墨粉和钛精矿的电阻率分别为 $2.65 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $3.97 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 石墨粉的测试值与文献 [11] 报道值在数量级上相同, 说明本测试方法有效可靠。在室温、8 MPa 压力条件下, 对不同工艺参数条件下还原产物电阻率进行测试, 结果见图 6(b) ~ (d)。由图 6(b) 可以看出, 当还原温度由 900 °C 升高至 1 300 °C 时, 还原产物的电阻率略有降低, 其值由 $3.21 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $2.67 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$; 继续升高还原温度, 还原产物电阻率降幅较大, 在 1 550 °C 时, 还原产物的电阻值最低, 其值为 $1.32 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由图 6(c) 可以看出, 当石墨配比为 16.8% 时, 还原产物的电阻率最大, 其值为 $1.14 \Omega \cdot \text{cm}$; 继续提高石墨

配比至 22.4% 时, 还原产物的电阻率急剧下降至 $9.34 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$; 再继续提高石墨配比, 还原产物电阻率逐渐下降, 但下降幅度不大; 由图 6(d) 可以看

出, 随着还原时间的延长, 还原产物电阻率降低, 但降低幅度不大, 还原产物电阻率值在 $1.15 \times 10^{-2} \sim 1.67 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

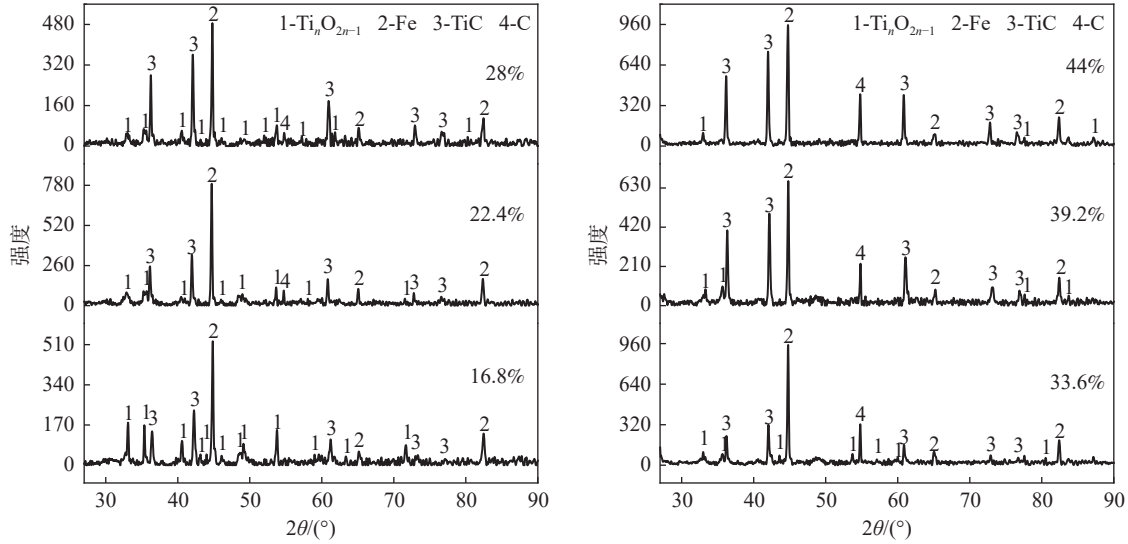
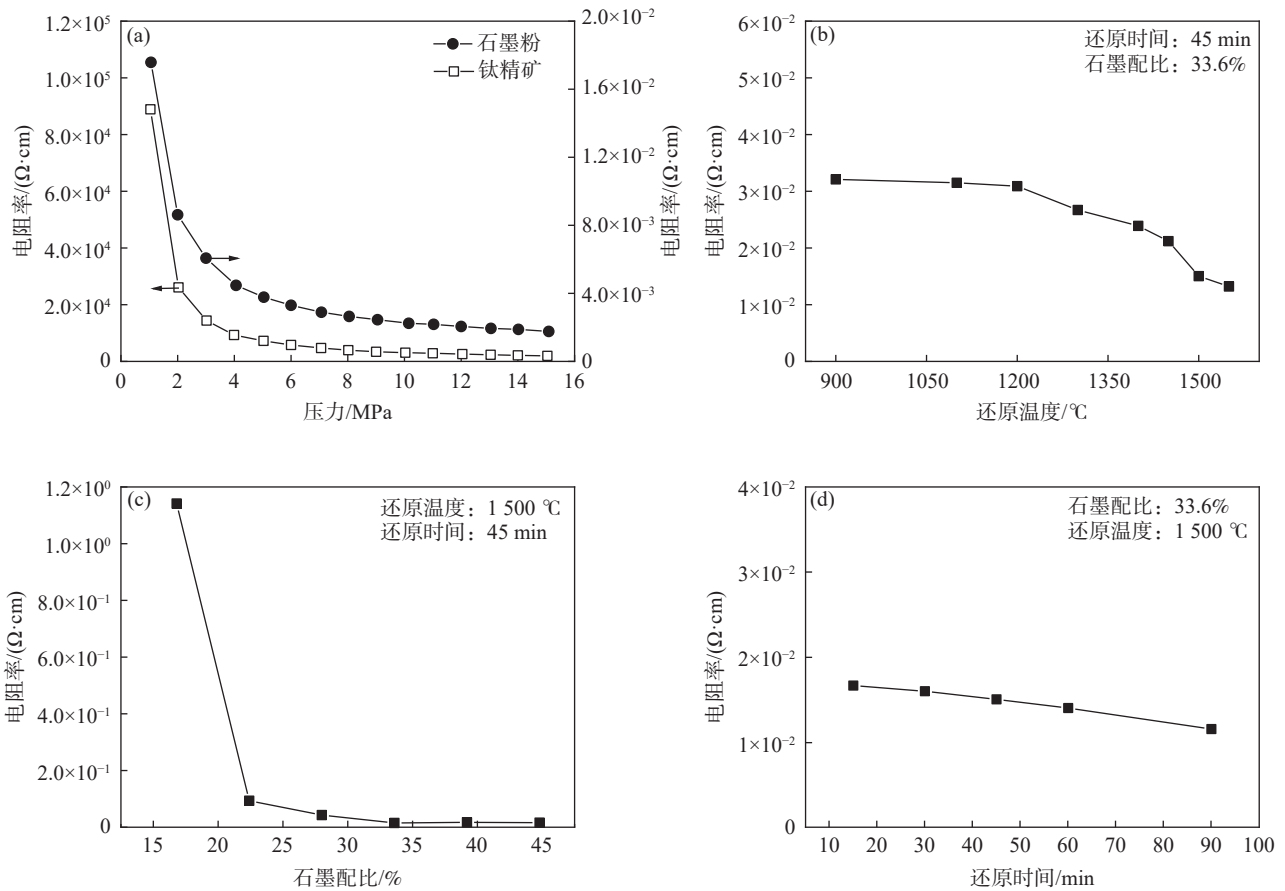


图 5 不同石墨配比条件下还原产物的物相组成
Fig. 5 Phase composition of the reduced samples prepared with different graphite ratio



(a)原料; (b)还原温度; (c)石墨配比; (d)还原时间

图 6 原料及不同工艺参数所得还原产物的电阻率

Fig. 6 Resistivity change plots of raw materials and reduced products with different reduction process parameters

还原产物的电阻率的大小与其物相组成、不同物相组成的含量及各个物相之间的结合形式有关。结合还原工艺参数对还原产物物相组成的影响研究,随着还原度的升高、还原时间的延长和石墨配比的增加,有利于还原产物中金属铁和碳化钛的生成,而金属铁和碳化钛的室温电阻率分别为 $9.78 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{[12]}$ 和 $0.33 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^{[13]}$, 因此致使还原产物电阻率值降低。

3 结论

钛精矿内配碳球团还原碳热过程的研究结果表明,钛精矿的碳热还原为逐级还原过程,提高还原温

度、延长还原时间和增大石墨配比均有利于钛精矿还原过程的进行,且铁氧化物的还原优先于钛氧化物的还原;在还原时间为 45 min,石墨配比为 33.6% 的条件下,当还原温度由 900 °C 升高至 1 550 °C 时,还原产物的物相随还原温度升高的转变过程为: $\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{Fe} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} (n \approx 1, 2, 3, 4) \rightarrow \text{Fe} + \text{TiC}$ 。还原产物的电阻率测试结果表明,还原产物中金属铁和碳化钛的出现,显著降低了还原产物的电阻率;在石墨配比为 33.6%,还原温度 1 300 °C,还原时间为 45 min 的条件下,还原产物的电阻率为 $2.67 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

参考文献

- [1] Yang Shaoli. Vanadium titanium material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
(杨绍利. 钒钛材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.)
- [2] Jia Hong, Lu Fusheng, Hao Bin. China titanium industry development report 2018[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(3): 158-163.
(贾翊, 逯福生, 郝斌. 2018年中国钛工业发展报告[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(3): 158-163.)
- [3] Zhang Li, Hu Huiping, Wei Liangping, et al. Hydrochloric acid leaching behaviour of mechanically activated Panxi ilmenite (FeTiO_3)[J]. *Separation & Purification Technology*, 2010, 73(2): 173-178.
- [4] Zhang Li, Hu Huiping, Liao Zhi, et al. Hydrochloric acid leaching behavior of different treated Panxi ilmenite concentrations[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 107(1-2): 40-47.
- [5] Song Bing, Lü Xuewei, Xu Jian, et al. Effect of wet grinding on carbothermic reduction of ilmenite concentrate[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 142: 101-106.
- [6] Lü Xiangdong, Huang Run, Wu Qinzi, et al. Non-isothermal reduction kinetics during vacuum carbothermal reduction of ilmenite concentrate[J]. *Vacuum*, 2019, 160: 139-145.
- [7] Lü Wei, Bai Chenguang, Lü Xuewei, et al. Carbothermic reduction of ilmenite concentrate in semi-molten state by adding sodium sulfate[J]. *Powder Technology*, 2018, 340: 354-361.
- [8] Liao Xuefeng, Peng Jinhui, Zhang Libo, et al. Enhanced carbothermic reduction of ilmenite placer by additional ferrosilicon[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 708: 1110-1116.
- [9] Zhang Guohua, Gou Haipeng, Wu Kehan, et al. Carbothermic reduction of Panzhihua ilmenite in vacuum[J]. *Vacuum*, 2017, 143: 199-208.
- [10] Han Kexi. Analysis on electricity consumption for titanium slag smelting with prerduced concentrate pellets[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35(2): 51-55.
(韩可喜. 钛精矿预还原球团冶炼钛渣的电耗水平分析[J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35(2): 51-55.)
- [11] Chuan Xiuyun, Chen Daizhang, Zhou Xunruo, et al. The electrical property and its mechanism of intercalation compounds of CuCl_2 [J]. *Acta Physica Sinica*, 1999, 48(6): 159-164.
(传秀云, 陈代璋, 周旬若, 等. CuCl_2 -石墨层间化合物导电性能及其机理研究[J]. *物理学报*, 1999, 48(6): 159-164.)
- [12] Wu Enhui, Li Jun, Xu Zhong, et al. Physicochemical properties of metallized pellets of high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite[J]. *Iron & Steel*, 2023, 58(2): 30-38.
(吴恩辉, 李军, 徐众, 等. 高铬型钒钛铁精矿金属化球团的物化性能[J]. *钢铁*, 2023, 58(2): 30-38.)
- [13] Sen Wei, Xu Baoqiang, Yang Bin, et al. Research progress on preparation of TiC powders[J]. *Light Metals*, 2010, (12): 44-48.
(森维, 徐宝强, 杨斌, 等. 碳化钛粉末制备方法的研究进展[J]. *轻金属*, 2010, (12): 44-48.)