钛精矿氢还原试验研究

司振兵, 顾武安, 袁熙志, 黄丹丹

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘 要: 随着钛需求的不断扩大, 研究钛精矿的高效开发利用具有重要意义, 特别是以氢为还原剂的绿色火法冶炼生产高钛渣工艺研究备受关注。采用管式炉氢还原钛精矿, 试验结果表明, 钛精矿在反应温度 1 000 ℃, 反应物粒度小于 0.088 mm, 反应时间 20 min以上的条件下, 还原效果较好。

关键词: 钛精矿; 氢还原; 高钛渣; 管式炉; 火法冶炼

中图分类号: TF111.13 文献标识码: A 文章编号: 1004-7638(2010)04-0012-04

Experiment on Hydrogen Reduction of Titanium Concentrate

Si Zhenbing, Gu Wu'an, Yuan Xizhi, Huang Dandan

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract With the increase of titanium demand, the research on the reasonable utilizaion of titanium concentrate shows an important meaning, especially the environmental friendly pyrometallurgical process for high titanium slag preparation becomes a hot spot. The reduction processes of titanium concentrate with hydrogen gas in the tubular-furnace are discussed. It indicates that it has better reaction effect for titanium concentrate under the temperature of 1 000 ℃, with particle size of -0.088 mm and reaction time up to 20 min.

Key words titanium concentrate; hydrogen reduction; high titanium slag; tubular-furnace; pyrometallurgy

0 引言

由于钛精矿中 TiO_2 品位较低, 需经过富集处理获得高品位的富钛料—高钛渣或人造金红石, 使富钛料中 TiO_2 含量达到 80% ~ 90%, 才能作为氯化法制备钛白粉的生产原料。目前对钛精矿的富集处理工艺主要采用电炉熔炼法, 但该法能耗高、能量有效利用率较低, 同时存在一定的环境污染[1-3]。针对电炉熔炼法存在的不足, 选用钛精矿为原料, 在管式炉内开展以氢气为还原剂、低温处理钛精矿的试验研究, 为下步生产高钛渣研究提供基础依据。

1 试验条件和方法

1.1 试验原料及设备

1.1.1 试验原材料

试验用钛精矿样为西昌地区太和矿, 呈黑色, 精矿粒度集中在 0.088 ~ 0.096 mm (约为 -160 ~ +180目), 含水量为 1.33%, 钛精矿矿样主要化学成分如表 1所示。

收稿日期: 2009-09-13

基金项目: 四川省科技支撑计划资助课题 (2008GZ0244)。

作者简介: 司振兵 (1986-), 男, 四川广汉人, 四川大学化工学院硕士研究生, 主要从事钛精矿氢还原研究及冶金工程研究。

表 1　钛精矿原料主要化学成分

Table 1　Main chemical compositions of ilmenite　%

TFe	FeO	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	MgO	CaO	S	P
33.07	36.38	6.88	46.90	2.58	2.23	0.76	0.15	0.014

钛精矿还原试验选用的基本化学试剂如表 2所示, 均为纯度高的工业试剂。

表 2　还原试验使用试剂的纯度

Table 2　The main chemical reagents used in the experiment　%

氮气	氢气	乙炔	溴水	甲醇	无水乙醇
99.99	99.99	99.99	3	99.5	99.7

1.1.2　试验设备

试验采用的管式炉氢还原设备如图 1所示, 包括: 固定床管式炉 (SRJK-2.5-23W S); 炉膛石英管内径为 20 mm; 气体流量计; 101型数显调节仪。

采用 AA320N原子吸收分光光度计对钛精矿还原产物中铁单质的含量进行测量。

1.2　试验条件

西昌钛精矿的主要组成是 TiO_2 和 FeO, 其余为 SiO_2、CaO、MgO和 Al_2O_3 等, 为了在低于 1 000 ℃的温度条件下达到低能耗选择性还原钛精矿中铁, 以生产高钛渣的目的, 此次研究选择高纯度氢气作为其还原剂。管式炉氢还原钛精矿采用的氢气纯度 99.99%, 管式炉最高温度可达 1 300 ℃, 升温速度 15 ℃/min, 流量为 200 mL/min, 氮氢比控制为 1∶1。在此基础上, 依次改变还原温度、还原时间及反应物粒度三个因素, 用以研究氢对钛精矿还原的影响。

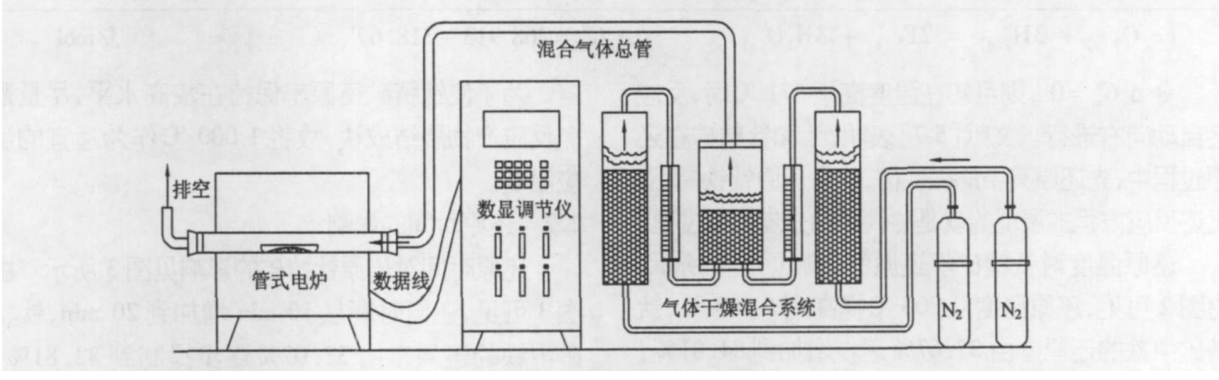

图 1　钛精矿氢还原设备

Fig. 1　The hydrogen reduction equipment of titanium concentrate

1.2.1　温度条件

根据预备试验, 以还原温度为变量时, 固定反应时间 60 min, 反应物原矿粒度直径小于 0.088 mm, 选定温度范围 700、800、850、900、950、1 000、1 100、1 200 ℃。

1.2.2　时间因素

当反应温度 1 000 ℃, 反应物原矿粒度直径小于 0.088mm, 拟定反应时间变化范围 10、20、30、40、50、60、70、80、90 min。

1.2.3　反应物粒度变化

当反应温度 1 000 ℃, 反应时间恒定为 60 min, 根据实际筛分结果, 钛精矿粒度分别以 0.15~0.25 mm, 0.096~0.15 mm, 0.088~0.096 mm, 0.075~0.088 mm, 小于 0.075 mm计。

1.3　试验方法

1.3.1　操作方法

称量定量钛精矿粉, 置于管式炉专用舟皿中, 均匀铺平, 缓缓将舟皿放入管式炉中, 并连接好管道, 安装好石英管, 开启管式炉电源, 对运行程序进行编程及校准操作。先通氮气一段时间, 排空石英管中残留的空气。运行管式炉升温程序, 升温过程中持续通入氮气, 待升到预定温度时, 开启氢气, 关闭氮气, 进入氢气还原过程。反应在指定时间结束后, 关闭程序使其自然冷却。待样品温度降至 60 ℃时, 取出试样并称质量。

1.3.2　还原效果评价

反应前后相对减重按下式计算:

相对减重 (g) = 反应前钛精矿质量 (g) - 反应产物质量 (g)。

铁还原率按下式计算:

还原率 = 还原出的金属铁质量 (g)/钛精矿中全铁质量 (g) ×100%。

相对减重主要是由于铁的氧化物被还原时氧元素质量的损失,因而物料反应前后的相对减重和氢还原率趋势相同。当还原温度、还原时间及反应物粒度三个因素改变时,相对减重和还原率的变化趋势可以很直观地展现出三个因素对钛精矿氢还原反应的影响。

2 试验结果与讨论

诸多科研工作者通过添加催化剂等方式,研究了钛精矿在 1 000~ 1 200 ℃下的还原特性,结果表明,在 1 200 ℃恒温 180 min,钛精矿的金属化率仅达到 85%,还原效果不很理想[1]。笔者在前人研究的基础上,针对钛精矿中铁还原过程,研究在氢还原条件下还原温度,还原时间和钛精矿粒度组成对还原效果的影响。

2 1 还原温度的影响

钛精矿的还原不是先分解为单一氧化物 FeO 和 TiO_2 再进行还原, 而是直接从钛精矿晶格中排出氧[4]。铁氧化物的氢气还原 (直接还原) 反应,从热力学观点看, 可认为是以下三步间接还原的加和反应。

$$3Fe_2O_{3(s)} + H_{2(g)} = 2Fe_3O_{4(s)} + H_2O_{(g)} \qquad \Delta_r G_m^\theta = -15\,547 - 74.40T \quad J/mol$$

$$2Fe_3O_{4(s)} + 2H_{2(g)} = 6FeO_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \qquad \Delta_r G_m^\theta = 71\,940 - 73.62T \quad J/mol$$

$$+)\quad 6FeO_{(s)} + 6H_{2(g)} = 6Fe_{(s)} + 6H_2O_{(g)} \qquad \Delta_r G_m^\theta = 23\,430 - 16.16T \quad J/mol$$

$$Fe_2O_{3(s)} + 3H_{2(g)} = 2Fe_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \qquad \Delta_r G_m^\theta = 268\,913 - 318.6T \quad J/mol$$

令 $\Delta_r G_m^\theta = 0$,则可知在温度高于 571 ℃时,反应会自动向右进行。文献[5-7]表明,太和钛精矿在还原过程中,先还原其中的磁铁矿,然后还原钛铁晶石。上述反应方程式展现的就是磁铁矿的分步还原过程。

还原温度对钛精矿氢还原的影响见图 2所示。由图 2可见,还原温度从 700 ℃提高到 1 000 ℃,钛精矿中铁的还原率由 37.67%逐步增加到 84.01%,当温度 1 000 ℃时,钛精矿中铁还原率达到最高。当温度超过 1 000 ℃时,随着还原温度的继续升高,其相对减重和还原率略有降低。试验中发现钛精矿氢还原产物与反应器皿存在粘结现象,一定程度上影响了钛精矿中铁的还原率准确度。

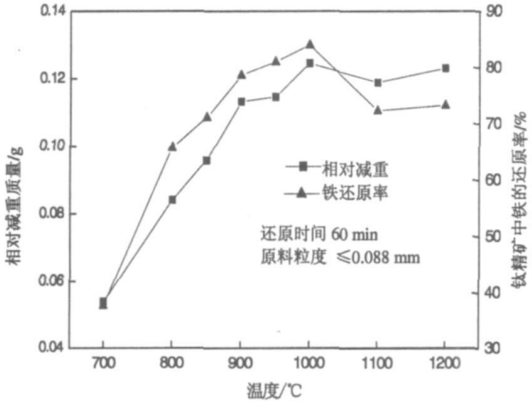

图 2 减重及钛精矿中铁的还原率与温度的关系

Fig 2 Relationships of the corresponding lose weight, Fe reduction rate and reduction temperature

为了使钛精矿还原率保持在较高水平,尽量避免反应产物烧结成块,故将 1 000 ℃作为适宜的反应温度。

2 2 还原时间的影响

还原时间对还原钛精矿的影响见图 3所示。由图 3可见,还原时间从 10 min增加到 20 min,钛精矿中铁的还原率由 37.07%逐步提高到 82.81%。随着还原时间的进一步延长,还原率保持相对稳定,说明钛精矿物料已还原充分。

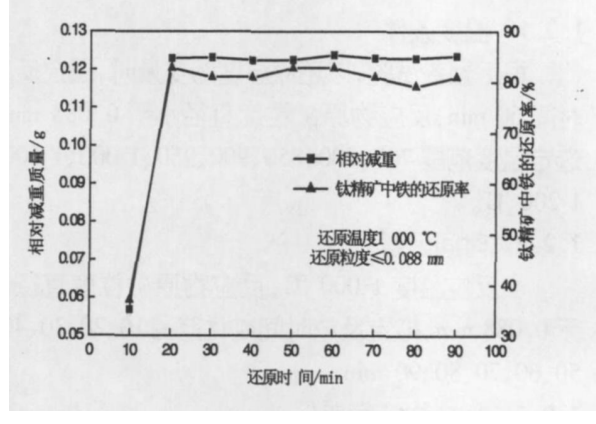

图 3 减重及钛精矿中铁的还原率与还原时间的关系

Fig 3 Relationships of lose weight, Fe reduction rate and reduction time

当反应时间大于 20 min时,氢还原反应基本进行充分,试验操作过程中难免存在少量误差,导致相对差值和还原率曲线有少许波动,但已体现出反应

充分进行的主要趋势。因此, 20 min以上为氢还原较为充分的反应时间。

2 3　反应物粒度的影响

反应物粒度对钛精矿还原的影响见图 4所示。由图 4可见, 随着钛精矿粒度的细化, 氢气还原钛精矿的还原速度加快。在相同温度下, 钛精矿粒度从 0. 25 mm 降到 0. 088 mm 后, 由于矿粉的比表面积大幅度增加, 从而使得化学反应速度提高。这是因为无论反应过程受扩散或界面反应控制时, 反应速率总与钛精矿的粒度有关, 粒度越小, 比表面积越大, 从而加快化学反应的进行, 相对减重和还原率也随着不断升高; 当钛精矿粒度小于 0. 088 mm 时, 相对减重和还原率稍有降低, 这可能是由于粒度的不断细化, 反而使得颗粒之间紧密挤压, 气固反应的有效接触面积减少, 影响了钛精矿还原率的进一步提高。从反应速度、反应接触面积和反应均匀度等因素来看, 矿石粒度要小; 但从 H_2O 气体顺利排出、透气性等因素来看, 粒度不能过小。因此, 氢还原钛精矿的粒度要适中, 结合还原率最高值 84. 30% 可知, 粒度小于 0. 088 mm 为还原效果较好的粒度条件。

物料粒度对还原速度的影响是粒度越小则速度越快, 这是因为: 一方面是粒径越小, 物料颗粒总比表面积增大; 另一个方面是粒径越小, 在还原率一定时, 扩散边界层厚度减小。就一般条件而言, 无论固相物是否致密, 反应速度都是随着固相反应物粒度的增加而减小, 但对致密的固相反应物则由于反应仅能在宏观表面上进行, 所以随着粒度的减小、宏观表面积增大, 其上处于不饱和键 (表面能) 的原子或分子数增多, 吸附气体分子的作用力强, 反应速度就加快, 界面反应成为限制环节[8-9]。

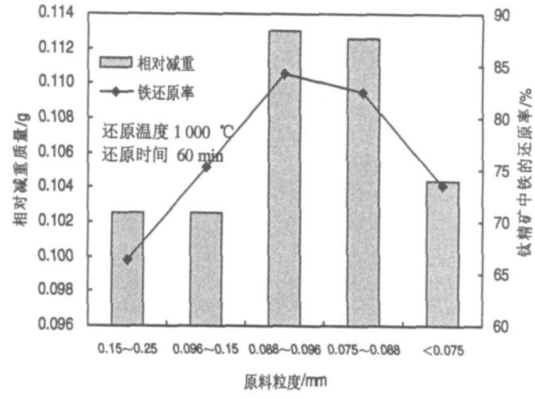

图 4　对应减重及钛精矿中铁的还原率与原料粒度的关系

Fig. 4　Relationships of lose weight, Fe reduction rate and reactant particle size

3　结论

1) 氢还原钛精矿的还原温度 1 000 ℃, 还原时间 20 min以上, 反应物粒度小于 0. 088 mm时, 钛精矿中铁的还原率可达到 84% 以上, 还原效果较好。

2) 钛精矿中铁氧化物的还原是分步进行的, 相同粒度和反应时间条件下, 提高温度对于反应推动力和速率有积极影响, 使氢还原率和相对减重均有所提高。当温度高于 1 000 ℃时, 由于钛精矿的烧结而影响了氢还原反应, 还原效果反而变差, 故 1 000 ℃为较为合适的还原温度。

3) 在相同粒度和温度条件下, 当还原时间超过 20 min时, 还原率随时间的增加没有明显变化, 表明钛精矿已经还原充分。

4) 还原率、还原速率与反应物粒度有关, 粒度越小, 比表面积越大, 从而加快化学反应的进行, 相对减重和还原率也随着不断升高, 钛精矿的还原效果越好。

参考文献

[1]　Zhao Pei, Guo Peimin. New technology of producing titanium slag by reducing ilmenite at low temperature[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2005, 26(2): 7-9.
(赵沛, 郭培民. 低温还原钛精矿生产高钛渣的新工艺[J]. 钢铁钒钛, 2005, 26(2): 7-9.)

[2]　Yang Shaoli, Sheng Jifu. Titanium slag and iron metallurgy by ilmenite[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 61-99.
(杨绍利, 盛继孚. 钛精矿熔炼钛渣与生铁技术[M]. 北京: 冶金出版社, 2006: 61-99.)

[3]　El-Tawil S Z, Mosri I M, Yehia A, *et al*. Alkali reductive roasting of ilmenite ore[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1996, 35(1): 31.

[4]　Mo Wei. Titanium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 42-51.
(莫畏. 钛[M]. 北京: 冶金出版社, 2008: 42-51.)

(下转第 21页)

2)TC4合金未脱落氧化皮与基体结合紧密, 具有极强的黏附性, 加工过程中难以通过机械方式去除。

3) TC4合金富氧层内发现 V 的强烈富集现象。

4) TC4合金加热过程中出现了内氧化层, 其平均厚度与特定加热温度的氧扩散速率有关, 与加热时间无关。

参考文献

[1] Zhang Xiyan, Zhao Yongqing, Bai Chenguang. Titanium alloys & applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 187.
(张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 187.)

[2] Zhang Hanmin. Technology of titanium heat tinting[J]. Plating and Finishing, 1992, 14 (4): 14-17.
(张汉民. 钛氧化着色技术 [J]. 电镀与精饰, 1992, 14(4): 14-17.)

[3] Welsch G, Kahveci A I. Oxidation behavior of titanium aluminide alloys[J]. Oxidation of High-Temperature Intermetallics, 1988: 207-218.

[4] Jin Tailai, Wei Jianfeng, Gu Zhaolin, *et al*. Research on exitreme high temperature oxidation behavior of commercial pure titanium[J]. Rear Metal Materials and Engineering, 2005, 34(12): 1998-2001.
(金泰来, 魏建峰, 顾兆林, 等. 工业纯钛在特高温度下的氧化行为研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(12): 1998-2001.)

[5] Tang Pufang. Phase transformation temperature and its measurement of titanium and titanium alloys[J]. Titanium Industry Progress, 1999(3): 34-37.
(唐普放. 钛及钛合金相变温度与测量 [J]. 钛工业进展, 1999(3): 34-37.)

[6] Christoph Leyens and Manfred Peters. Titanium and titanium alloys[M]. Chen Zhenhua. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 259.
(莱因斯 C, 皮特尔斯 M. 钛与钛合金 [M]. 陈振华. 北京: 化学工业出版社, 2005: 259.)

编辑　杨冬梅

(上接第 15页)

[5] Zhu Miaoyong. Modern metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 58-64.
(朱苗勇. 现代冶金学 (钢铁冶金卷) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 58-64.)

[6] Huang Xihu. Principles of iron and steel metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 282-291.
(黄希祜. 钢铁冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 282-291.)

[7] Zhu Shaobin, Shi Shengtao. Reduction of ilmenite in panzhihua[J]. Chemical Metallurgy, 1980, 12(2): 58-70.
(储绍彬, 石笙陶. 攀枝花精矿粉的还原过程 [J]. 化工冶金, 1980, 12(2): 58-70.)

[8] Lan Yaozhong, Liu Chunpeng. Kinetics of reduction process of titaniferous magnetite concentrate[J]. Nonferrous Metals, 1992, 44(2): 59-63.
(兰饶中, 刘纯鹏. 钛磁铁矿还原动力学 [J]. 有色金属, 1992, 44(2): 59-63.)

[9] Wang Xingqing, Zhong Junhua. Research on preparation of superfine iron powder by reduction at low temperature[J]. Powder Metallurgy Industry, 2007, 17(6): 14-18.
(王兴庆, 钟军华. 低温还原制取超细铁粉 [J]. 粉末冶金工业, 2007, 17(6): 14-18.)

编辑　余文华