

真空碳热还原钛精矿中铁的等温动力学

赵世翻 黄润* 吕晓东 伍秦至 武庆慧 张金柱
(贵州大学材料与冶金学院 贵阳 550025)

Isothermal Kinetics of Iron in Vacuum Carbothermal Reduction of Ilmenite Concentrate

Zhao Shifan, Huang Run*, Lu Xiaodong, Wu Qinzi, Wu Qinghui, Zhang Jinzhu
(School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract The kinetics of Fe in vacuum carbonthermal reduction of (Panzhihua) ilmenite concentrate was studied. The influence of the reduction temperature/time on the extraction/growth of Fe-clusters via reduction of Fe_3O_4 was investigated with X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The results show that the reduction temperature and time had a major impact. For example, as the reduction temperature and time increased, the reduction rate of Fe_3O_4 increased, accompanied by increasing accumulation and growth of Fe-clusters. Initially reduced at 1100–1250°C for 30 min, only surface/interfacial reduction happened, with apparent activation energy of 207.92 kJ/mol; but later reduced at 1100–1200°C for 30 min ~ 90 min, strong bulk reduction dominated, with apparent activation energy of 521.47 kJ/mol because of thermal diffusion of the contents involved. We suggest that the reduction sequence be $FeTiO_3 \rightarrow Fe_2TiO_4 \rightarrow FeTi_2O_5 \rightarrow Ti_2O_3$.

Keywords Ilmenite concentrate, Vacuum reduction, Kinetics, Activation energy

摘要 采用等温动力学研究的方法在 1100 ~ 1300°C 下对攀枝花钛精矿真空碳热还原中铁的动力学进行了研究。研究表明: 还原温度的升高和保温时间的延长, 能促进钛精矿中 Fe_3O_4 的还原以及铁的聚集长大; 钛精矿中的铁在 1100 ~ 1250°C 保温的前期即 0 ~ 30 min 时, 还原反应受界面化学反应控制, 反应的表现活化能为 207.92 kJ/mol; 在 1100 ~ 1200°C 保温的后期即 30 ~ 90 min 时, 还原反应受内扩散控制, 反应的表现活化能为 521.47 kJ/mol。

关键词 钛精矿 真空还原 动力学 活化能

中图分类号: TF135 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjovst.2020.05.08

攀西地区钛资源储量丰富, 但其钙镁含量高, 使得传统的冶炼难度较大。目前使用的含钛矿物主要是金红石和钛矿石, 随着天然金红石的逐渐减少, 储量丰富但是品味较低的钛矿石成为了主要研究对象^[1]。因此, 我国钛资源综合利用的关键所在是找出高效、绿色的方法来分离钛精矿中的钙镁杂质。现有的一些处理手段如: 钛精矿的预氧化处理、机械活化等, 虽然有利于钛精矿的还原但仍未能达到去除钙镁杂质的理想效果^[2-3]。

近年来, 有关钛精矿还原动力学的研究有很多,

Lv 等^[4]研究发现钛精矿经过预氧化后的平均活化能会降低约 25%。岳跃辉等^[5]研究发现真空碳热还原试验中试样的金属化率和失重率随温度和配碳量的增加而增加, 还原过程中 Ti_3O_5 更容易转化为 Ti_2O_3 。Wang 等^[6]通过研究发现还原温度是控制反应速率的关键因素, 在 1150°C 以下, 化学反应是速率控制步骤。在 1200°C 以上, 通过产物层扩散控制反应。黄润等^[7-8]运用 FactSage、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 及能谱 (EDS) 等分析手段研究了在 1000 ~ 1400°C 下真空碳热还原钛精矿的物相变化及

收稿日期: 2019-09-24

基金项目: 国家自然科学基金地区项目 (51664003); 贵州省科学技术厅-贵州理工学院科学技术联合基金项目 (黔科合 LH 字【2016】7098)

* 联系人: Tel: 13688517865; E-mail: huangrun_2008@126.com

还原历程,表明还原温度能促进还原反应进行和金属铁的形核长大。苟海鹏等^[9]研究发现在氩气气氛下,反应速率和还原程度随还原温度的升高而升高。碳热还原在1300℃以上时扩散是限制性环节。但是,关于真空下,碳热还原钛精矿的等温动力学研究还没有形成完整的体系。

基于此,本文以攀枝花钛精矿为研究对象,研究了真空碳热还原钛精矿中铁的还原机理,探究还原

反应历程,获取相关动力学参数。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用材料来源于攀枝花某企业,其化学成分(质量比)见表1、表2。图1是钛精矿的XRD图,其中主要物相为钛铁矿、镁钛矿和磁铁矿。

表1 钛铁矿精矿化学成分

Tab.1 Contents of the ilmenite Concentrate

TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	SO ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	V ₂ O ₅	Total
45.64	36.45	6.53	3.65	3.22	1.20	1.12	1.02	0.86	0.20	<0.10	99.99

表2 焦粉的化学成分

Tab.2 Contents of the coke

FC	S	Volatile	P	Ash	Ash				
					Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
83.66	0.65	2.22	0.12	14.12	8.91	6.01	22.26	2.16	47.79

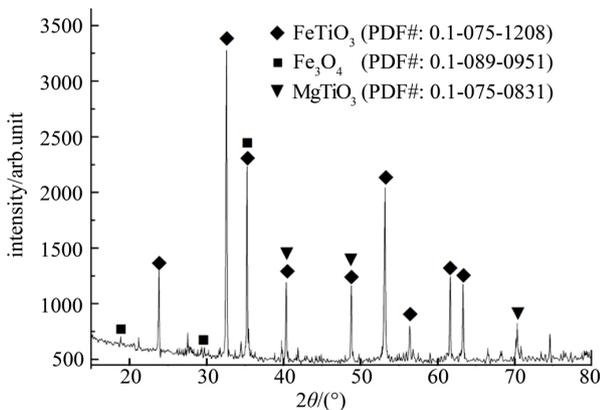


图1 钛精矿的XRD图

Fig.1 XRD spectrum of ilmenite concentrate

1.2 实验设备及方法

实验采用的碳氧比是依据之前研究的基础上而定^[10]。另外,实验所用的焦粉和钛精矿粒度均小于75 μm。粘结剂为甲基纤维素。将钛精矿、焦粉、粘结剂和蒸馏水充分混合,在15 mPa的压力下制成球团。每个试样约重24.07 g,直径30 mm,高度13 mm。试样在105℃干燥120 min,在真空立式管式炉中进行还原实验,如图2所示。

升温速率为6℃/min,升温到设定温度后进行保温,试样达到保温时间之后,切断电源,通过水循环冷却至室温。温度高于1000℃时冷却速率为13.3℃/min,600~1000℃时冷却速率为6.15℃/min,

低于600℃时冷却速率为3℃/min。设置温度分别为1100、1150、1200、1250、1300℃。将试样冷却至室温后取出称量,试样做XRD、SEM和EDS测试分析。

还原后试样中的金属化率采用化学滴定的方法测定^[11]

$$\alpha = \frac{M_{F8\%}}{T_{F8\%}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 钛精矿的等温动力学

试样金属化率随还原温度和保温时间的变化如图3所示,相同的保温时间下,当还原温度在1250℃以下时,金属化率随温度升高变化很大,说明还原温度对金属化率影响大;当还原温度为1250℃时,保温时间小于30 min时,试样的金属化率快速上升,当保温时间大于30 min时,金属化率变化很小,金属铁的还原此时接近于完成;当还原温度在1300℃时,随着保温时间的延长,试样的金属化率缓慢上升。

图4为1300℃保温90 min每个温度阶段炉内压强记录,温度为250℃~300℃时炉内压强增加,此时为甲基纤维素分解产生气体使炉内压强增大;温度在1050℃之前炉内压强几乎没有变化;在1050℃~1300℃阶段,炉内压强迅速上升,说明此时

炉内反应剧烈,产生大量气体; 1300℃ 保温 30 min 此时反应结束。
后炉内压强趋于平稳与 1050℃ 之前压强相同,说明

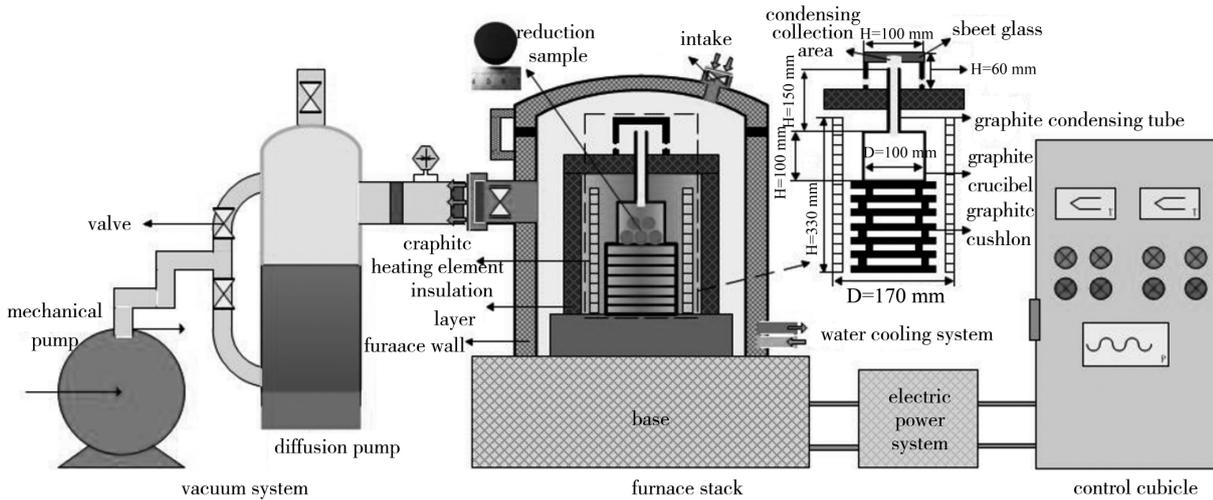


图2 真空碳管炉原理图

Fig.2 Schematic diagram of the vacuum carbon thermal reduction furnace

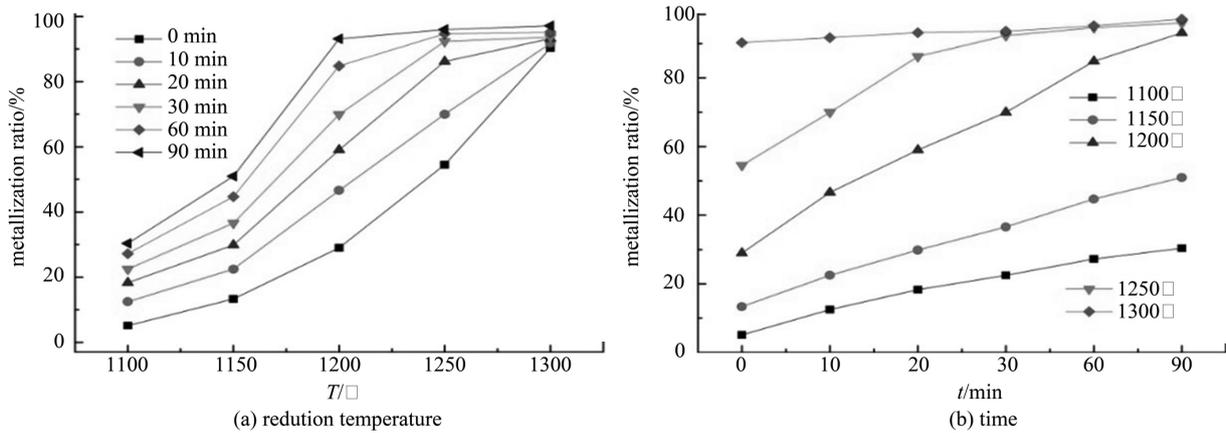


图3 保温时间和还原温度对还原试样金属化率的影响

Fig.3 Effect of the reduction temperature and time on the metallization rate

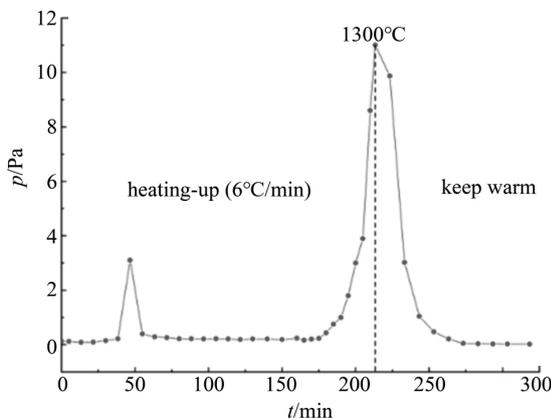


图4 炉内压强与时间之间的关系

Fig.4 Time evolution of the pressure in the furnace

为确定钛精矿在真空碳热还原反应过程中的控

制性环节,采用以下机理模型对钛精矿真空等温碳热还原试验结果进行分析

(1) 当还原过程受界面化学反应所控制时,则动力学方程可由 Mckwan 方程表达

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (2)$$

(2) 当还原过程受内扩散所控制时,则动力学方程可由 Ginstling-Brundshtein 方程表达

$$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (3)$$

(3) 当还原过程受外扩散所控制时,则动力学方程可由 Jander 方程表达

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt \quad (4)$$

拟合结果如图 5 所示,经过对比 0 ~ 30 min 该还原反应过程受界面化学反应控制,30 ~ 90 min 该

还原反应过程受固相产物层内扩散控制。

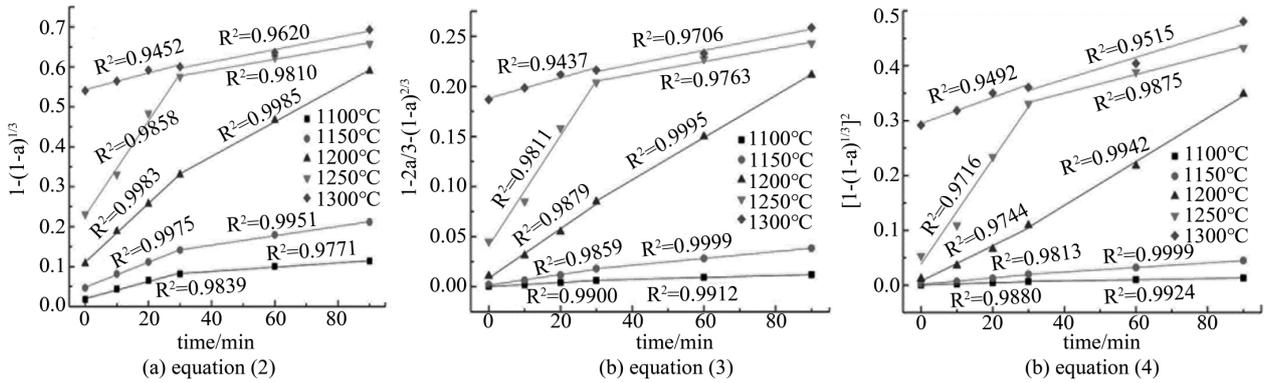


图5 动力学方程拟合图

Fig.5 Data fitted dynamic equations

选取拟合度最优的动力学方程,代入阿伦尼乌斯公式,其结果如图6所示,计算得出反应的指前因子和表观活化能,如表3所示。在1100~1250℃保温的前期即0~30 min时, $1 - (1 - \alpha)^{1/3} - kt$ 随着还原时间的增加和还原温度的升高而增加,说明在真空碳热还原钛精矿的过程中延长保温时间和升高还原温度均有利于提高反应速率。结果表明,在较短的还原时间内,真空碳热还原钛精矿的控制性环节为界面化学反应,而且升温所引起的这一趋势更加明显,反应的表观活化能为207.92 kJ/mol;在1100~1200℃保温的后期即30~90 min时, $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$ 随着还原时间的增加和温度的升高而增加,在此反应阶段,由于反应逐渐向内核移动,此时气相扩散将成为影响反应速率的主要因素;另外,随着还原反应时间延长,还原产物中金属铁含量的增加和部分固溶体的生成使钛精矿与还原剂的接触面积减少导致反应速率降低,反应的表观活化能为521.47 kJ/mol。

表3 不同反应阶段的动力学参数和控制模型

Tab.3 Kinetic parameters and Control models in different reaction stages

时间/min	温度/℃	A/s ⁻¹	E/kJ/mol	模型
0-30	1100-1250	1.60 × 10 ⁵	207.92	界面化学反应
30-90	1100-1200	5.87 × 10 ¹⁵	521.47	内扩散

2.2 钛精矿真空碳热还原过程物相变化

为研究钛精矿的真空碳热还原机理,对还原样品进行了物相分析。钛精矿在不同温度下保温60 min的XRD图谱如图7所示。当还原温度为1100℃时,样品中出现Fe₂TiO₄、MgTiO₃特征峰。当还原温度升到1200℃时,出现了Ti₃O₅的特征峰,Fe的峰强增强,在1250℃,MgTi₂O₅、FeTi₂O₅和Ti₃O₅的特征峰强度减弱,此阶段发生的反应主要有(5)、(6)

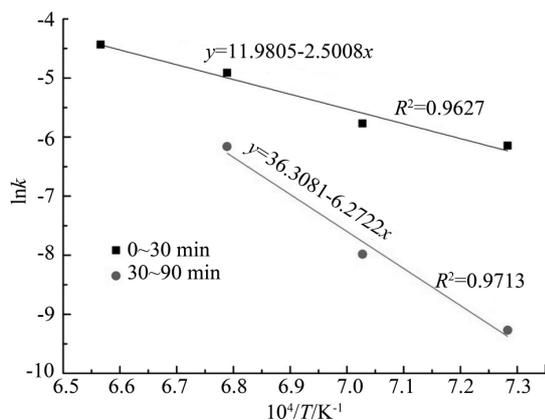


图6 lnk与1/T的关系

Fig.6 Relation between lnk and 1/T

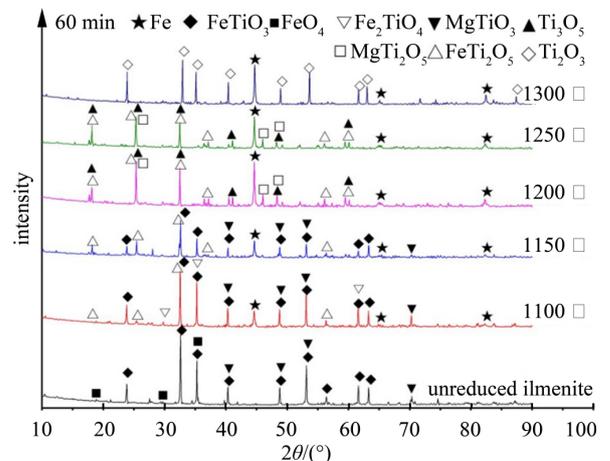
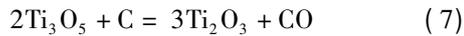


图7 不同还原温度下保温60 min的XRD

Fig.7 XRD spectra of the sample reduced at different temperatures after holding for 60 min



在 1300℃ 时, FeTi_2O_5 和 MgTi_2O_5 、 Ti_3O_5 的特征峰消失, Ti_2O_3 相的特征峰出现。此阶段主要发生 (7) 的反应



2.3 还原样品微观形貌

对 1200℃ 和 1300℃ 下保温时间为 60 min 的还

原试样进行 SEM 分析, 试样的 SEM 和 EDS 如图 8 和表 4 所示。由图 8 可以看出, 温度从 1200℃ 升到 1300℃ 时, 还原后的铁相逐渐聚集长大。结合表 4 可知当温度达到 1300℃ 时, 有硅进入铁相中; Mn 和 S 有相同的分布规律并且随着温度升高有聚集长大的趋势。Ca、Mg、Al 的分布在铁相周围。

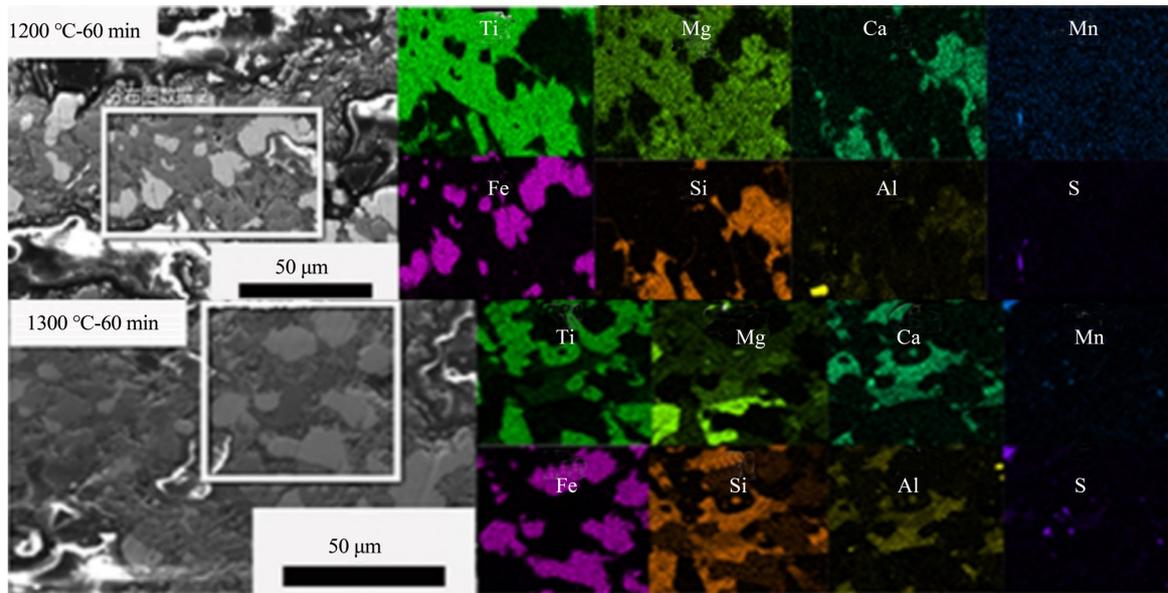


图8 还原试样的EDS和SEM

Fig.8 EDS and SEM images of the reduced samples

表 4 不同还原条件下渣相中铁、硅元素含量表

Tab.4 Contents of the slug reduced under different conditions

还原条件	元素	质量百分比/%
1200℃-42%-60 min	Fe	93.68
	Si	0.03
1300℃-42%-60 min	Fe	90.87
	Si	3.10

3 结论

本文采用等温动力学的方法对钛精矿真空碳热还原过程进行了研究, 结论如下:

(1) 还原温度的升高和保温时间的延长, 能促进钛精矿中 Fe_3O_4 的还原以及铁的聚集长大。

(2) 钛精矿真空碳热还原过程物相转变历程为: $\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ 。

(3) 钛精矿中的铁在 1100 ~ 1250℃ 保温的前期即 0 ~ 30min 时, 还原反应受界面化学反应控制, 反应的表观活化能为 207.92 kJ/mol; 在 1100 ~ 1200℃

保温的后期即 30 ~ 90 min 时, 还原反应受内扩散控制, 反应的表现活化能为 521.47 kJ/mol。

参 考 文 献

- [1] 宋 兵. 攀枝花氧化钛精矿碳热还原动力学[J]. 钢铁钒钛 2018, 39(04): 41-47
- [2] Ranganathan S, Bhattacharyya K K, Ray A K, Godiwalla K M. Investigations on the Reduction and Growth of Particles of Iron From Ilmenite Ore [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy 2012, 121(1): 55-63
- [3] Chen Y, Hwang T, Marsh M et al. Mechanically Activated Carbothermic Reduction of Ilmenite [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1997, A28(5): 1115-1121
- [4] LV Wei, LV Xuwei, XIANG Junyi, WANG Jinsheng, LV Xueming, BAI Chenguang, SONG Bing. Effect of Ore-Oxidation on the Carbothermic Reduction of Ilmenite Concentrate Powder [J]. International Journal of Mineral Processing 2017, 169(169): 176-184
- [5] 岳跃辉, 黄 润, 刘鹏胜, 等. 攀枝花钛精矿的真空碳热还原试验 [J]. 中国冶金 2016, 26(07): 21-25

- [6] WANG Yuming ,YUAN Zhangfu ,GUO Zhancheng ,et al. Reduction Mechanism of Natural Ilmenite with Graphite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China , 2008 ,18(4) : 962 - 968
- [7] 黄 润 ,吕晓东 ,武庆慧 ,等. 攀枝花钛精矿真空碳热固相还原 [J]. 重庆大学学报 2019 42(04) : 56 - 62
- [8] HUANG Run ,LIUPengsheng ,ZHANG Jinzhu ,et al. Effects of Temperature on Vacuum Carbothermic Reduction of Panzihua Ilmenite Concentrate [J]. Metallurgist , 2017 61(5 - 6) : 511 - 516
- [9] GOU Haipeng ,ZHANG Guohua ,ZHOU Guozhi. Phase Evolution During the Carbothermic Reduction Process of Ilmenite Concentrate [J]. Metallurgical and Materials Transactions 2015 46(1) : 48 - 56
- [10] 岳跃辉. 钛精矿的真空碳热还原实验研究[D]. 贵阳: 贵州大学 2016
- [11] 邓 雁 ,罗 智 ,辛钦荣. 还原钛铁矿中亚铁的测定 [J]. 化工技术与开发 ,1999 (01) : 52 - 53 + 31