

## 钛精矿配碳还原的过程优化<sup>\*</sup>

张士举, 刘松利, 谢金洋

(攀枝花学院 资源与环境工程学院, 四川 攀枝花 617000)

**摘要:**攀西地区钛精矿成分复杂,性质特殊。为了探明碳热还原钛精矿的机理,得出不同配碳量、温度、碱度对钛精矿碳热还原反应的影响以及钛精矿碳热还原最优条件,采用 HSC Chemistry 6.0 软件对钛精矿配碳还原过程中铁、钛和钒的起始还原温度、金属含量、金属化率等进行了计算。结果表明:随着温度的增加,还原率逐渐增加;配碳量对还原反应的影响较大,当配碳量增加时,还原反应开始温度逐渐降低;碱度的增加对金属铁的回收率影响不大,对金属钒和钛的影响较大;当温度为 1 600 ℃、碱度为 1、配碳量为 14% 时,对金属铁、钛、钒的回收效果最好,铁回收率可以达到 99% 以上,钛回收率为 0.0147%,钒的回收率为 25.5%。

**关键词:**碱度;温度;钛精矿;还原;碳

中图分类号:TF823 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2017)04-0073-08

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.04.016

### Process Optimization of Reducing Ilmenite Using Carbon

ZHANG Shiju, LIU Songli, XIE Jinyang

(School of Resources and Environmental Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

**Abstract:** The compositions of ilmenite concentrate in Panxi Area are complex, and its properties are special. In order to explore the mechanism and obtain effects of carbon content, temperature and basicity on carbothermal reduction of ilmenite concentrate, the starting reduction temperature, metal content and metal metallization rate were calculated by HSC Chemistry 6.0 software. The results indicated that the reduction rate of metal gradually increased with the increase of temperature; the carbon content showed a great influence on carbothermal reduction; the temperature of starting reduction gradually decreased as the increase of carbon content. The increase of basicity had little effect on metal iron recovery, but had great effect on titanium and vanadium. When the temperature was 1 600 ℃, the basicity was 1, and the amount of carbon was 14%, the recoveries of iron, titanium and vanadium were the highest, which were more than 99%, 0.0147% and 25.5%, respectively.

**Key words:** basicity; temperature; ilmenite; reduction; carbon

攀西地区钛资源占全国钛储量的 90%,其钒钛磁铁矿经选矿后主要产品为铁精矿和钛精矿,铁精矿主要用于高炉炼铁,钛精矿主要用于制备高钛渣、钛白粉、酸渣、四氯化钛、海绵钛等。由于攀西地区钛精矿品位低(含 TiO<sub>2</sub> 约为 45%),杂质含量高,需

进一步富集为高钛渣或人造金红石。现行主要途径是采用电炉熔炼法、酸浸法、还原锈蚀法、选择性氯化法等<sup>[1-5]</sup>。其中,电炉熔炼法是当前生产富钛料的主要方法,该法每年消耗的钛精矿约占世界总产量的 65%,我国的富钛料生产 85% 以上都采用电炉

\* 收稿日期:2017-05-17

基金项目:四川省攀西资金重点项目(0290300007);攀枝花学院博士基金项目(bkqj2017018)

作者简介:张士举(1984-),男,山东临沂人,博士研究生,讲师,主要从事有色金属冶金方面研究。

通讯作者:刘松利(1972-),男,湖南邵阳人,博士研究生,教授,主要从事有色金属冶金方面研究。

熔炼法<sup>[6-8]</sup>。

在电炉熔炼法制备富钛料工艺中,碳热还原是其重要步骤之一,近年来备受国内外诸多研究者的关注<sup>[9,10]</sup>。刘畅、黄润等<sup>[11]</sup>在不同温度、体系压力和配碳量条件下,采用 FactSage 软件研究攀枝花钛精矿的真空碳热还原过程;吕学伟、张凯等<sup>[12]</sup>利用热重分析法研究了硅铁、硼砂、碳酸钠三种不同添加剂对钛精矿固相碳热还原行为的影响;朱鸿民等<sup>[13]</sup>以钒钛磁铁精矿、钛精矿和高钛渣为原料,对钛铁原料选择性还原与冶金新流程进行了探索,通过碳热还原分别将铁和钛还原至金属铁和碳氧化钛。

为综合利用攀枝花钒钛资源,我国相关领域工作人员已经进行了大量的研发工作,但钛精矿碳热还原过程的理论分析却较少。本研究运用 HSC Chemistry 6.0 热力学软件对钛精矿配碳还原过程可能进行的反应进行理论分析,采用平衡组分法计算得出不同温度、配碳量、碱度对还原过程的影响情况,并通过试验验证分析结果的可靠性,可为进一步探明钛精矿碳热还原的机理、提高钛精矿综合利用提供一定的帮助,对电炉熔炼制备富钛料工艺也具有一定的指导意义。

## 1 研究方法

选用攀枝花某厂的钛精矿进行理论计算,其主要成分如表 1 所示, TiO<sub>2</sub>、FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高, CaO、MgO、SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主要杂质。理论计算条件设置为:钛精矿 100 kg;配碳量(质量比)为 8%、10%、12%、14%、16%;计算温度区间为 600 ~ 1 600 °C;碱度(二元碱度)为 0.3(自然碱度)、1.0、1.1、1.2、1.3。

表 1 钛精矿主要化学成分 /%

成分	TiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
含量	46.64	35.45	6.53	1.12	0.86	3.22	3.65	1.02	0.45

HSC Chemistry 是世界上使用最广泛的集成热力学数据库软件,由芬兰奥托昆普(Outokumpu)研究中心开发研制,拥有超过 20 000 种无机物详细热力学性质的数据库。采用 HSC Chemistry 6.0 中的 Reaction Equation 模块进行反应平衡热力学的计算,该模块在计算过程中主要根据吉布斯自由能最低原理和熵增加原理,按式(1)~式(4)进行计算:

$$\Delta H = \sum \Delta H^{\circ}(\text{生成物}) - \sum \Delta H^{\circ}(\text{反应物}) \quad (1)$$

$$\Delta S^{\circ} = \sum \Delta S^{\circ}(\text{生成物}) - \sum \Delta S^{\circ}(\text{反应物}) \quad (2)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (3)$$

$$K^{\circ} = \exp(-\Delta G^{\circ}/RT) \quad (4)$$

针对系统可能发生的反应,先用 HSC Chemistry 6.0 软件分别计算各反应的吉布斯自由能  $\Delta G$  随温度  $T$  变化情况,再通过比较各反应的  $\Delta G$  变化趋势,得出各反应进行的相对难易程度。

采用 HSC Chemistry 6.0 中的 Equilibrium Compositions 模块进行平衡组分的计算,该模块的计算原理为首先拟合出体系中各相的热力学性质表达式,在满足物料平衡方程的前提下使恒温、恒压系统的吉布斯自由能最小,从而得到系统的平衡相组成。

对钛精矿在不同碱度、配碳量还原条件下进行计算,将计算结果分为三个体系进行分析,分别为铁-氧-碳体系、钛-氧-碳体系、钒-氧-碳体系。根据各个因素下金属、金属氧化物和碳化物的含量进行分析,最后计算出各个金属的回收率。其中金属回收率定义为:

$$\eta = \frac{M_i}{M_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $\eta$  — 金属回收率, %;

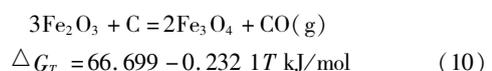
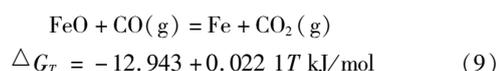
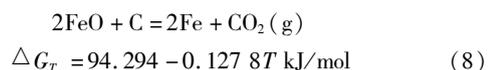
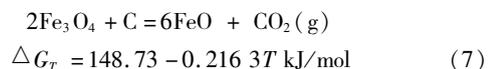
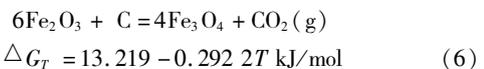
$M_i$  — 计算得到液相中金属  $i$  的含量, %;

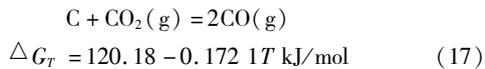
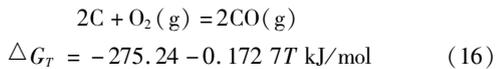
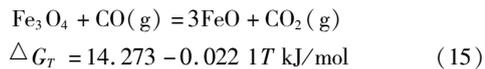
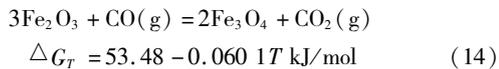
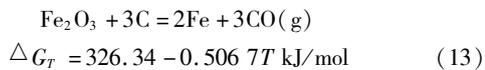
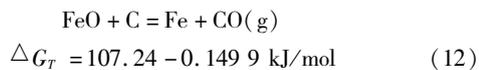
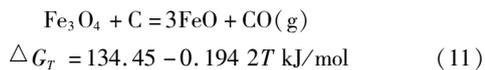
$M_0$  — 原矿中金属  $i$  的理论含量, %。

## 2 碳热还原反应热力学计算结果与分析

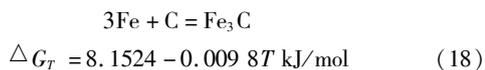
### 2.1 铁-氧-碳体系碳热反应热力学计算与分析

当温度为 600 ~ 1 600 °C 时,铁碳氧体系中铁氧化物进行碳热还原生成 CO<sub>2</sub> 或 CO 的反应,由 HSC Chemistry 6.0 软件 Reaction Equation 模块计算,得出各反应吉布斯自由能改变值  $\Delta G^{\circ}$  与反应温度的关系如下:





当单质 Fe 在有单质 C 存在时可能发生的反应:



将式(6)~式(18)的吉布斯自由能与温度之间的函数关系式用 Origin 软件绘制成图,结果如图 1 所示。

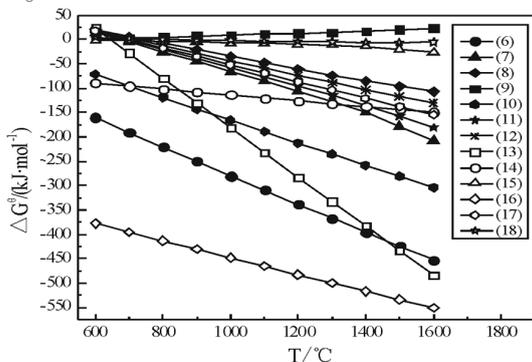


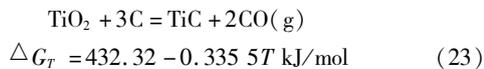
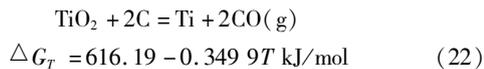
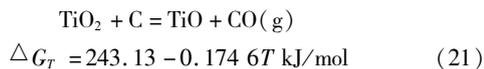
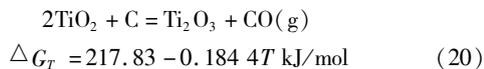
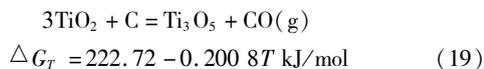
图1 铁氧碳体系可能存在的反应吉布斯自由能与温度关系

由图可知,在有固体碳的铁氧化物还原反应中,固体碳含量剩余时,随着温度升高,反应(17)的吉布斯自由能不断下降,气氛为还原性气氛。当温度在 738 °C 以上时,Fe 为最终的稳定相,温度在 646 ~ 738 °C 之间时,FeO 稳定存在,当温度在 688 °C 以下时,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 稳定存在。要保证铁氧化物碳热还原的高金属化率,提高温度是必要条件之一。对于反应 3Fe + C = Fe<sub>3</sub>C,由其吉布斯自由能与温度函数关系式可以看出,当温度在 1 600 °C 以下时,该反应发生较为困难。

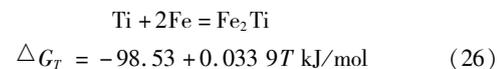
## 2.2 钛-氧-碳体系碳热反应热力学计算与分析

当温度为 600 ~ 1 600 °C 时,通过 HSC Chemistry

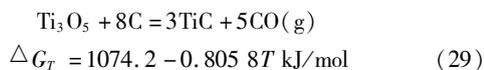
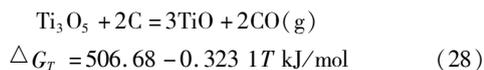
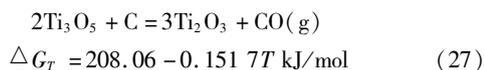
6.0 软件 Reaction Equation 模块计算,得出钛精矿粉中 TiO<sub>2</sub> 被 C 还原吉布斯自由能改变值 ΔG<sup>0</sup> 与反应温度的关系如下:



当反应中存在 Ti 时,则可能出现式(24)~式(26)的反应:



当温度达到 1 319 °C 以上时,中间产物 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 可能继续被还原:



式(19)~式(29)的吉布斯自由能与温度之间的函数关系式如图 2 所示。

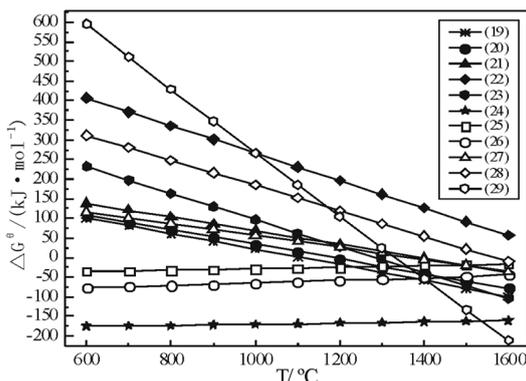


图2 钛氧碳体系可能存在的反应吉布斯自由能与温度关系

由图可知,反应(21)~(23)在 1 288 °C 以下时

$\Delta G^0$  均大于 0,  $TiO_2$  的碳热还原反应进行需要很高的反应温度。反应 (19)、(20) 的开始反应温度(即  $\Delta G_r^0(T) = 0$  时相应的温度)分别为 1 109 °C 和 1 181 °C。当反应温度在 1 473 °C 以下时,反应 (21) ~ (23) 很难进行,反应 (19)、(20) 有进行的可能性。反应 (23) 和 (29) 开始温度分别为 1 288 °C、1 333 °C,从反应趋势上来看,在反应温度在 1 109 ~ 1 333 °C 时,反应 (19) 的吉布斯自由能下降的最大,  $\Delta G^0$  负的最多,说明在高温下  $TiO_2$  还原为  $Ti_3O_5$  最有可能发生,而反应 (22) 开始反应温度为 1 761 °C,所以当反应温度在 1 600 °C 以内时单质钛不会存在。当反应温度继续增大时,  $Ti_3O_5$  碳热还原成 TiC 最有可能发生,这有利于钛铁精矿矿粉中  $TiO_2$  的高温碳热还原生成铁基复合材料中有益的 TiC 组分。

### 2.3 钒-氧-碳体系碳热反应热力学计算与分析

当温度为 600 ~ 1 600 °C 时,通过 HSC Chemistry 6.0 软件 Reaction Equation 模块计算,得出钒氧化物被 C 还原吉布斯自由能改变值  $\Delta G^0$  与反应温度的关系如下:

$$V_2O_5 + C = 2VO_2 + CO(g) \quad \Delta G_T = -74.725 - 0.127 6T \text{ kJ/mol} \quad (30)$$

$$2VO_2 + C = V_2O_3 + CO(g) \quad \Delta G_T = 35.756 - 0.145 6T \text{ kJ/mol} \quad (31)$$

$$V_2O_3 + C = 2VO + CO(g) \quad \Delta G_T = 200.96 - 0.174 4T \text{ kJ/mol} \quad (32)$$

$$VO + C = V + CO(g) \quad \Delta G_T = 259.22 - 0.162 8T \text{ kJ/mol} \quad (33)$$

当单质 V 存在时,由于 V 与 C 具有较大的亲和力,反应中生成的炽热金属钒会立即与碳反应生成 VC、 $V_2C$ ,反应如下:

$$V + C = VC \quad \Delta G_T = -99.737 + 0.011 7T \text{ kJ/mol} \quad (34)$$

$$2V + C = V_2C \quad \Delta G_T = -111.14 + 0.013 8T \text{ kJ/mol} \quad (35)$$

钒的相关氧化物在碳热还原过程中还可能发生下列反应:

$$V_2O_3 + 5C = 2VC + 3CO(g) \quad \Delta G_T = 519.93 - 0.476 5T \text{ kJ/mol} \quad (36)$$

$$VO + 3VC = 2V_2C + CO(g) \quad \Delta G_T = 336.16 - 0.170 5T \text{ kJ/mol} \quad (37)$$

$$VO + V_2C = 3V + CO(g) \quad \Delta G_T = 370.36 - 0.176 6T \text{ kJ/mol} \quad (38)$$

式(30) ~ 式(38)的吉布斯自由能与温度之间的函数关系式如图 3 所示。

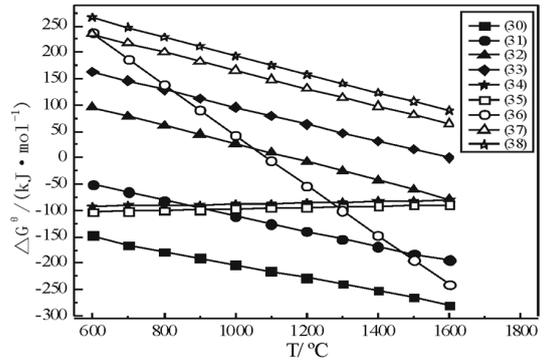


图 3 钒氧碳体系可能存在的反应吉布斯自由能与温度关系

如图 3 所示,在温度为 600 ~ 1 600 °C 的条件下,反应 (30) 中  $V_2O_5$  的碳热还原过程生成  $VO_2$  的反应吉布斯自由能最低,反应开始温度也较低。反应 (32) 和 (36) 的发生温度为 1 152 °C 和 1 091 °C,因此在 1 152 °C 时,当体系中碳过量时,反应 (36) 才能进行,得到铁基复合材料中所需要的 VC 组分。而碳含量一定时进行的是反应 (32)。

### 2.4 其它氧化物反应碳热热力学计算与分析

当温度为 600 ~ 1 600 °C 时,钛精矿中所含的氧化物可能发生如下反应:

$$2CaO + C = 2Ca + CO_2(g) \quad \Delta G_T = 827.63 - 0.223 7T \text{ kJ/mol} \quad (39)$$

$$CaO + C = Ca + CO(g) \quad \Delta G_T = 473.91 - 0.197 9T \text{ kJ/mol} \quad (40)$$

$$CaO + CO(g) = Ca + CO_2(g) \quad \Delta G_T = 353.73 - 0.025 8T \text{ kJ/mol} \quad (41)$$

$$Ca + S = CaS \quad \Delta G_T = -482.38 + 0.048 5T \text{ kJ/mol} \quad (42)$$

$$MgO + C = Mg + CO(g) \quad \Delta G_T = 439.51 - 0.201 6T \text{ kJ/mol} \quad (43)$$

$$2MgO + C = 2Mg + CO_2(g) \quad \Delta G_T = 758.83 - 0.231 1T \text{ kJ/mol} \quad (44)$$

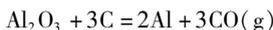
$$MgO + CO(g) = Mg + CO_2(g) \quad \Delta G_T = 319.33 - 0.029 5T \text{ kJ/mol} \quad (45)$$

$$SiO_2 + C = Si + CO_2(g) \quad \Delta G_T = 461.97 - 0.174 9T \text{ kJ/mol} \quad (46)$$

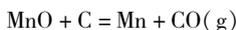
$$SiO_2 + 2CO(g) = Si + 2CO_2(g) \quad \Delta G_T = 341.79 - 0.002 8T \text{ kJ/mol} \quad (47)$$

$$Al_2O_3 + 3CO(g) = 2Al + 3CO_2(g)$$

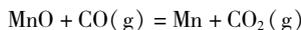
$$\Delta G_r = 825.86 - 0.071 4T \text{ kJ/mol} \quad (48)$$



$$\Delta G_r = 1186.4 - 0.587 6T \text{ kJ/mol} \quad (49)$$



$$\Delta G_r = 231.8 - 0.165 5T \text{ kJ/mol} \quad (50)$$



$$\Delta G_r = 111.62 + 0.006 6T \text{ kJ/mol} \quad (51)$$

式(39)~式(51)的吉布斯自由能与温度之间的函数关系式如图4所示。

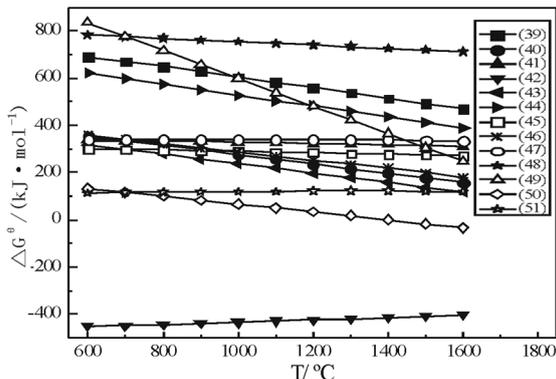


图4 其它氧化物可能存在的反应吉布斯自由能与温度关系

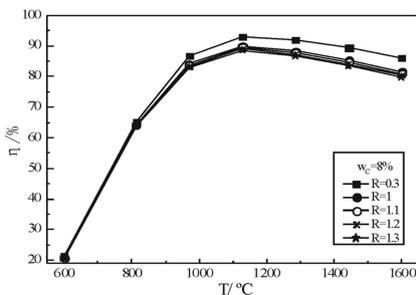
由以上各反应方程式的吉布斯自由能与温度的关系式可知, CaO、MgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO 的开始反应温度分别为 2 395 °C、2 185 °C、2 641 °C、2 019 °C、1 400 °C。因此在 1 600 °C 条件下, CaO、MgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不能被还原, CaO、MgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在还原过程中的热力学条件比 FeO、MnO 等困难很多。

### 3 碳热还原平衡组分计算结果与分析

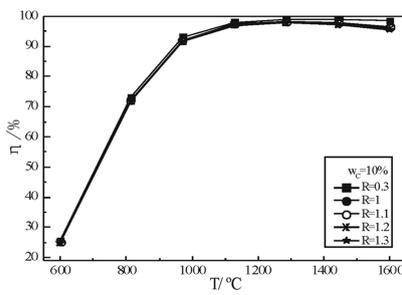
#### 3.1 不同碱度、温度、配碳量对铁的金属还原率的影响

采用 HSC Chemistry 6.0 的 Equilibrium Compositions 模块对不同配碳量、碱度、温度条件下 Fe 的含量进行平衡组分计算, 得出铁的金属还原率, 再利用 Origin 软件进行画图, 结果如图 5 所示。

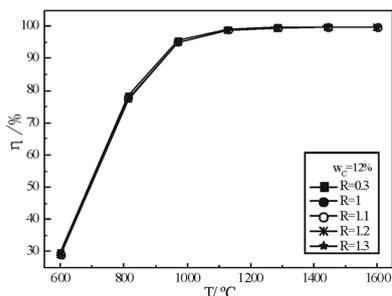
图 5 反映的是温度、碱度、配碳量对 Fe 的回收率的影响, 其中图(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 分别代表配碳量为 8%、10%、12%、14%、16% 时各个碱度、温度对金属铁回收率的影响。如图 5 中(a)所示, 在配碳量为 8% 的条件下, 金属还原率呈先增加后



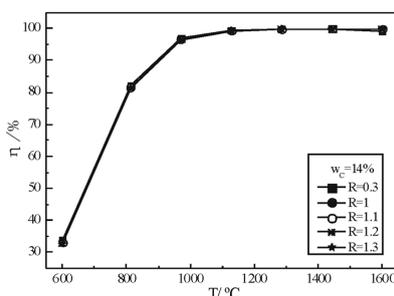
(a) 配碳量为8%时, 温度和碱度对Fe的回收率的影响



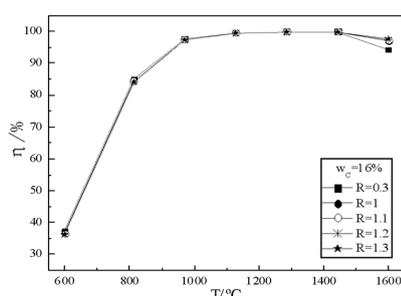
(b) 配碳量为10%时, 温度和碱度对Fe的回收率的影响



(c) 配碳量为12%时, 温度和碱度对Fe的回收率的影响



(d) 配碳量为14%时, 温度和碱度对Fe的回收率的影响



(e) 配碳量为16%时, 温度和碱度对Fe的回收率的影响

图5 温度、碱度、配碳量对 Fe 的回收率的影响

减小的趋势, 在 1 127.5 °C 时, 金属还原率最高, 但由于碳含量不足, 所以被还原出来的 Fe 再次在高温环境下被氧化成 FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物。在配碳量

8% 时, 低碱度更利于 Fe 的回收, 高碱度对铁氧化物的还原影响较小。(b) 与 (a) 情况基本相同, 由于配碳量不足, 随着温度的上升, 被还原出来的 Fe 再次

在高温环境下被氧化成 FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物。由图 5 中(a)和(b)可知,当温度升高时,Fe 优先被还原,配碳量不足时,碳全部用于铁氧化物的还原,且不会发生渗碳。

由图 5 中(c)可以看出当碳含量为 12% 时,铁的还原率达到 90% 以上,随着碱度的增加,对还原率的影响不大。随着温度的升高,当温度到达 1 442.5 °C 时,Fe 的还原率保持不变,说明合适的碳含量对铁氧化物还原过程有重要作用。图 5 中(d)碱度为 0.3(自然碱度)和图 5 中(e)各个碱度条件下金属还原率的变化规律类似,均呈先增加后减小的趋势,说明当配碳量有剩余时,碳会与铁发生渗碳反应,形成渗碳体,降低金属铁的还原率。图 5(d)中碱度为 1~1.3 时,金属的还原率一直呈上升趋势,图 5 中(e)随着碱度的增加,金属还原率略有增加,说

明当配碳量过量,高碱度有利于抑制 FeC 的生成。

当碱度一定时,随着配碳量的增加还原过程中出现金属液相的温度逐渐降低,这可能是由于随着配碳量的增加,钛精矿中的 V、Ti 等其它金属被逐渐还原,形成铁合金,降低了金属的熔化温度,因此金属液相的产生温度逐渐降低。要使金属还原率达到 99% 以上时,配碳量、温度最低条件(温度为 1 442.5 °C、配碳量为 12%)下,碱度为 0.3。

### 3.2 不同温度、碱度、配碳量对钛回收率的影响

采用 HSC Chemistry 6.0 的 Equilibrium Compositions 模块对不同配碳量、碱度、温度条件下 Ti 的含量进行计算,得出钛的金属还原率,利用 Origin 软件进行画图,结果如图 6 所示。

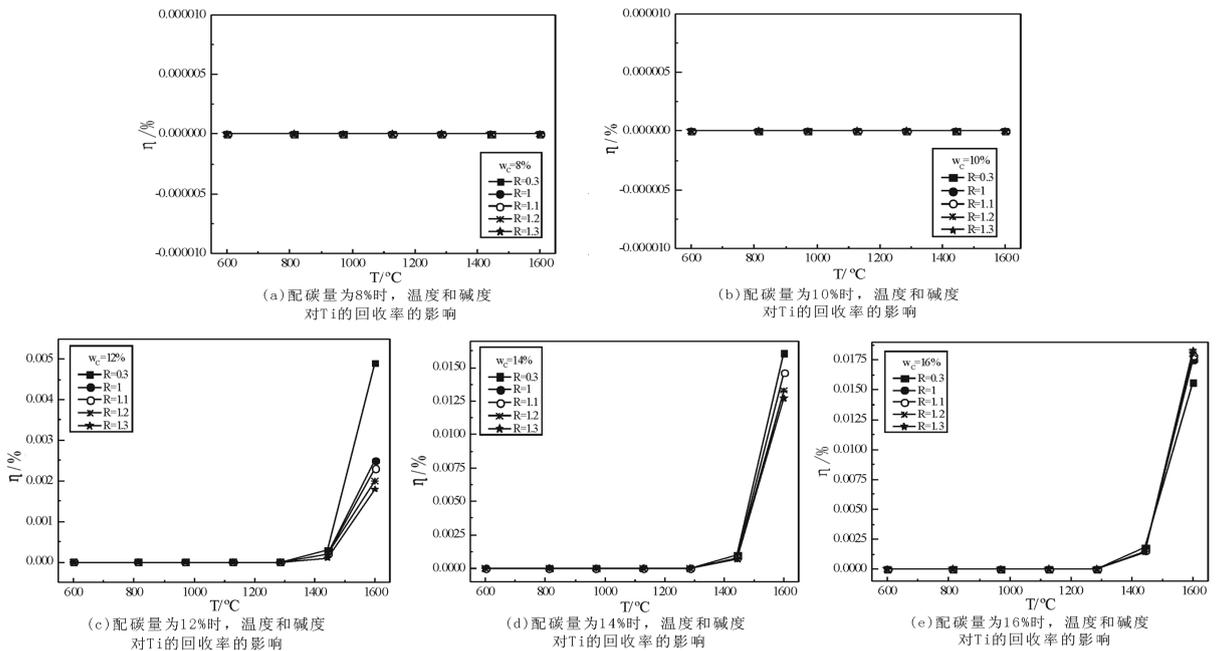


图 6 温度、碱度、配碳量对 Ti 的回收率的影响

图 6 反映的是温度、碱度、配碳量对 Ti 的回收率的影响,其中图(a)、(b)、(c)、(d)、(e)分别代表配碳量为 8%、10%、12%、14%、16% 时各个碱度、温度对金属钛回收率的影响。从图 6 中(a)、(b)可以看出当配碳量为 8% 和 10% 时,由于碳含量不足,随温度升高,Fe 优先被还原,金属钛无法被还原出来。从图中可以看出同一温度和配碳量条件下,碱度对金属钛的还原率有一定影响,但影响不大,碱度为

0.3 时效果最好。在相同的碱度和温度条件下,随着配碳量的增加,Ti 的回收率也逐渐增大。同一碱度的试样中,液相出现金属钛的温度随着配碳量的增加而逐渐降低。

从图 6 中(c)可以看出,温度低于 1 510 °C 左右时,金属液相中几乎没有钛的产生,当温度逐渐升高时,TiO<sub>2</sub> 逐渐转变为 Ti,温度升高,钛含量也增加。当配碳量为 12% 时,随着温度增加,碱度越低,钛金

属的金属还原率越高,这是因为  $\text{TiO}_2$  是两性氧化物,随着碱度的提高,钙矿石 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 生成量增加,降低了  $\text{TiO}_2$  的活度,抑制了  $\text{TiO}_2$  的还原,所以 Ti 的回收率低。而图 6 中(d)、(e)中金属液相中钛的出现温度为 1 410  $^{\circ}\text{C}$  左右,随着温度的升高,Ti 的还原率逐渐增加。在配碳量为 14% 和 16% 的条件下,碱度为 0.3 时都有 TiC 生成,而随着碱度的增加,TiC 的生成量逐渐减少,说明高碱度对 TiC 的生成有阻碍作用。

由以上可知,在钛精矿配碳还原过程中,铁氧化物优先被还原,金属钛被还原的最低配碳量为 12%,在相同的碱度和温度条件下,随着配碳量的增

加,Ti 的回收率也逐渐增大。当碳含量未过量时,碱度的提高会抑制二氧化钛的还原。随着配碳量的增加,同一碱度条件下试样中液相出现金属钛的温度逐渐降低。碱度的增加对碳化钛的生成有抑制作用。

### 3.3 不同温度、碱度、配碳量对钒回收率的影响

采用 HSC Chemistry 6.0 的 Equilibrium Compositions 模块对不同配碳量、碱度、温度条件下 V 的含量进行计算后得出钒的金属还原率,用 Origin 软件进行画图,结果如图 7 所示。

图 7 反映的是温度、碱度、配碳量对 V 的回收

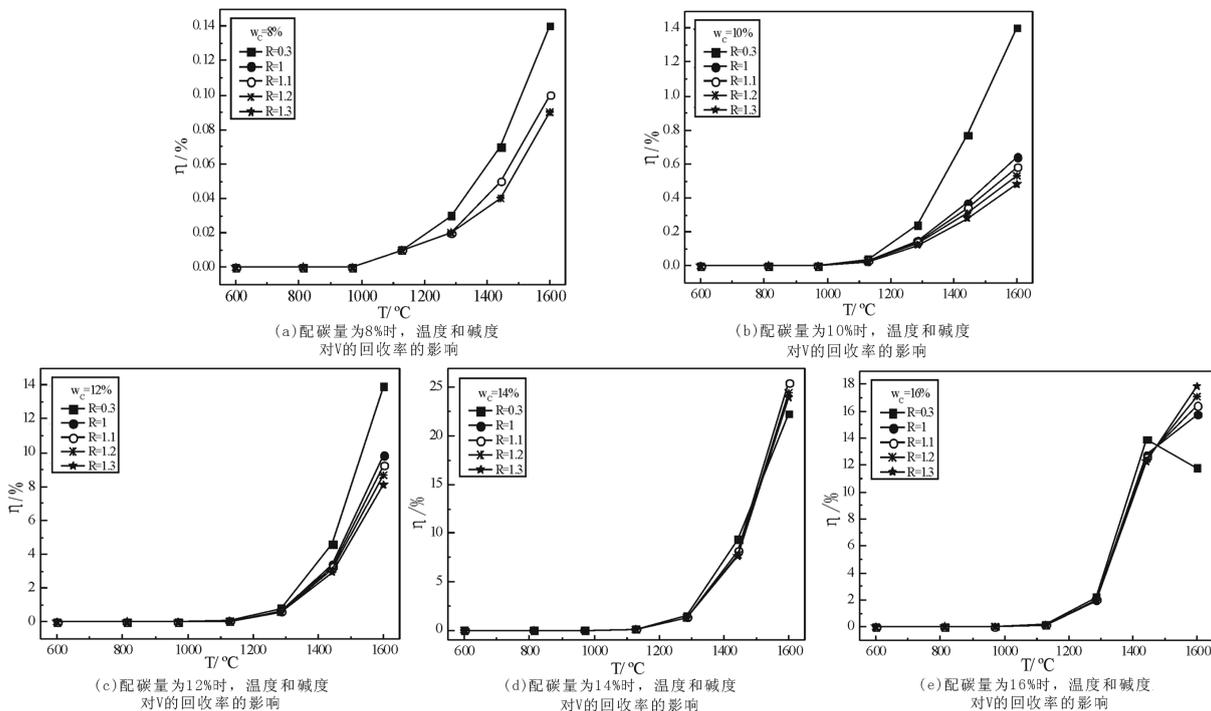


图 7 温度、碱度、配碳量对 V 的回收率的影响

率的影响,其中图(a)、(b)、(c)、(d)、(e)分别代表配碳量为 8%、10%、12%、14%、16% 时各个碱度、温度对金属钒回收率的影响。从图 7 中(a)可以看出在配碳量为 8%、温度相同的条件下,随着碱度的增加,钒的金属率逐渐降低。金属液相中出现钒的温度大约为 1 300  $^{\circ}\text{C}$ ,随着温度的增加,金属钒的还原率也不断上升。图 7 中(b)、(c)、(d)可以看出,同一碱度和温度条件下,随着配碳量的增加,金属钒的还原率不断上升;除碱度为 0.3、配碳量为 14% 条件外,其它条件下配碳量和还原温度一定时,随碱度

增加,金属钒的还原率减小。在碱度为 0.3、配碳量为 14% 时,V 与多余的碳反应生成 VC,而在配碳量为 14% 时,其它高碱度环境下则无 VC 产生,说明碱度的增加对 VC 的产生有抑制作用;金属液相中出现钒的温度在 1 100  $^{\circ}\text{C}$  左右,随配碳量的增加金属熔点略有降低。图 7 中(e)表明在配碳量为 16% 时,随着碱度的增加,金属钒的还原率不断增加,这是由于配碳量过量的条件下,碱度的增加减小了金属钒转化为碳化钒的程度。

由以上可知,在钛精矿碳热还原过程中,随着配

碳量的增加能够降低金属钒还原的温度,可以在较低温度产生金属液相,但配碳量过高会降低金属液中钒的含量,促进碳化钒的产生。配碳量低于14%时,金属钒的还原率随碱度的增加而降低,当配碳量超过或达到14%时,金属液相中会有碳化钒生成。

## 4 试验研究

为验证 HSC Chemistry 6.0 理论计算结果的可靠性,通过试验对铁氧化物的还原效果进行了测定,并将其与理论计算结果进行对比。试验选取还原温度分别为 1200 ℃、1 600 ℃;原料配碳量分别为 10%、14%、16%;碱度为 1。试验设备采用 ZY-Q 真空气氛炉进行加热,压力为标准大气压,将配制混合后的原料放于刚玉坩埚内进行还原反应,还原后产品进行化学成分分析,通过计算得出铁的金属化率,试验结果如表 2 所示。

通过试验结果可以得出,试样实际金属化率与理论计算值基本一致;当配碳量为 10% 和 16% 时,还原温度为 1 200 ℃ 时试样的金属化率均高于 1 600 ℃ 时的金属化率,与理论计算得出的规律吻合;温度为 1 200 ℃ 时,随着配碳量增加试样的金属化率逐渐增大,与理论分析所得到的配碳量增加有利于降低金属液相产生温度的规律相符合;在配碳量为 14% 的条件下,温度升高对钛精矿的还原起促进作用,在 1 600 ℃ 时,金属化率达到最高,金属的还原及分离效果最好,与理论计算结果一致。

表 2 试验结果

序号	温度/℃	配碳量/%	金属化率/%
1	1 200	10	92.47
2	1 600	10	88.36
3	1 200	14	98.32
4	1 600	14	99.06
5	1 200	16	98.75
6	1 600	16	89.39

由铁氧化物还原试验结果和理论计算值的对比可知,采用 HSC Chemistry 6.0 对钛精矿配碳还原进行理论计算基本可靠。

## 5 结论

(1) 钛精矿配碳还原过程中,铁氧化物优先被还原,当配碳量为 14% 时金属铁还原率最大,配碳

量不足或过多对金属铁的还原都不利,碱度对铁回收率影响不大。

(2) 钛精矿中钛氧化物被还原的最低配碳量为 12%,随着配碳量的增加,钛的回收率逐渐增大;碱度的增加对碳化钛的生成有抑制作用。

(3) 配碳量低于 14% 时,金属钒的还原率随碱度的增加而降低,当配碳量超过或达到 14% 时,会有碳化钒生成。

(4) 当温度为 1 600 ℃、碱度为 1、配碳量为 14% 时,对钛精矿碳热还原过程金属铁、钛、钒的回收效果最好。试验结果验证了理论分析的可靠性。

## 参考文献:

- [1] 莫畏,董天颂. 钛选矿[M]. 北京:冶金工业出版社, 2009:10-72.
- [2] U. S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2015[M]. Washington: USGS, 2015.
- [3] 刘建伟,何政伟,刘严松,等. 四川省红格钒钛磁铁矿床含矿岩体的地质与地球化学特征分析[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2015,45(1):62.
- [4] 白晨光. 含钛高炉渣的若干物理化学问题研究[D]. 重庆:重庆大学,2003.
- [5] 李兴华,文书明. 国内外钛白及海绵钛主要原料产业现状及我国发展重点[J]. 钛工业进展,2011,28(3):9-13.
- [6] Samal S. Synthesis and characterization of titanium slag from ilmenite by thermal plasma processing[J]. Jom the Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 2016, 68(9): 1-10.
- [7] LI C, Liang I B, Wang H Y. Preparation of synthetic rutile by hydrochloric acid leaching of mechanically activated panzhihua ilmenite[J]. Hydrometallurgy, 2008, 91(1): 121-129.
- [8] 熊利芝,陈启元,尹周澜,等. 真空碳热还原氧化锌矿动力学[J]. 过程工程学报,2010,10(1):133-137.
- [9] 刘许旻,白晨光,吕学伟,等. 基于 FACTSage 的钒钛磁铁矿配碳还原计算[J]. 中国科技论文,2010,5(11):885-889.
- [10] 周兰花,陶东平,方民宪,等. 钒钛磁铁矿碳热还原研究[J]. 稀有金属,2009,33(3):406-410.
- [11] 刘畅,黄润,袁溢,等. 攀枝花钛精矿真空碳热还原热力学模拟研究[J]. 钢铁钒钛,2015,36(4):13-18.
- [12] 吕学伟,张凯,黄润,等. 添加剂对钛精矿固相碳热还原强化作用的比较[J]. 东北大学学报(自然科学版),

$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 时间延长至 90 min, 棒状  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  全部转变为多孔玫瑰花状  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  微球。采用菱镁矿为原料可制备高纯  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  晶体。

(2)  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  是由  $\text{MgO}_6$  正八面体通过共顶点和共棱的方式连接而成, 晶体中  $\text{Mg}^{2+}$  呈现两种不同的正八面体配位, 两种结构不同的  $\text{MgO}_6$  正八面体分别沿  $[100]$  和  $[001]$  方向快速生长, 最终形成球状或棒状形貌。

(3) 搅拌作用有助于加快  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  相转变进程。无搅拌作用下,  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  相转变形成  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的过程为  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶解  $\rightarrow 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  结晶。

### 参考文献:

- [1] Cao H Q, Zheng H, Yin J F, et al.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  complex nanostructures with superhydrophobicity and flame retardant effects [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 (41): 17362 - 17368.
- [2] 阮恒, 黄尚顺, 桑艳霞, 等. 花状碱式碳酸镁的合成及其阻燃性能[J]. *化工技术与开发*, 2016, 45(6): 13 - 16.
- [3] 王卫兵, 赵跃强, 孙鸿. 碱式碳酸镁生产的最佳工艺条件试验研究[J]. *山东化工*, 2016, 45(3): 22 - 24.
- [4] 孙红娟, 曾丽, 彭同江. 石棉尾矿硫酸铵焙烧法提取氧化镁制备碱式碳酸镁的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2013, 32(6): 911 - 917.
- [5] 王秋雨, 范智, 付文斌, 等. 关于碱式碳酸镁在气体发生剂中的作用研究[J]. *当代化工*, 2015, 44(9): 2140 - 2142, 2145.
- [6] Alay H Y, Celik E. Use of Turkish huntite/hydromagnesite

mineral in plastic materials as a flame retardant [J]. *Polym. Compos.*, 2010, 31(10): 1692 - 1700.

- [7] 王余莲, 印万忠, 钟文兴, 等. 微纳米三水碳酸镁晶须的制备及性能[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2014, 45(3): 708 - 713.
- [8] 刘雪芝, 于凤芹, 王海增. 常压碳化法制备碳酸镁水合物的新工艺[J]. *无机盐工业*, 2015, 47(10): 31 - 34.
- [9] 郭毅夫, 张瑶, 郭日杰. 均匀沉淀法制备碱式碳酸镁粉体工艺研究[J]. *内蒙古石油化工*, 2015(20): 38 - 39, 154.
- [10] 杨晨, 宋兴福, 黄姗姗, 等. 十二烷基硫酸钠辅助下低温合成碱式碳酸镁微球[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(4): 757 - 762.
- [11] 祁敏佳, 宋兴福, 杨晨, 等. 微波对碱式碳酸镁结晶过程的影响[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(1): 1 - 7.
- [12] 吕亚娟, 赵国虎, 马明广, 等. 球形片状微晶碱式碳酸镁的制备、表征及其用作纸填料的特性研究[J]. *化学研究与应用*, 2015, 27(1): 89 - 93.
- [13] 陈娟, 黄志良, 陈常连, 等. 碱式碳酸镁晶须的均相沉淀法制备及其生长机理研究[J]. *武汉工程大学学报*, 2015, 37(12): 16 - 20.
- [14] 陈娟, 黄小雨, 黄志良. 不同碱源对碱式碳酸镁晶形的影响[J]. *材料保护*, 2016, 49: 196 - 197.
- [15] 李慧芳, 仲剑初. 十二烷基苯磺酸钠作为添加剂制备球形碱式碳酸镁[J]. *无机盐工业*, 2017, 49(2): 39 - 42.
- [16] 王志强, 刘家祥, 饶发明. 以轻烧白云石为原料二次碳化法制备高纯碱式碳酸镁[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(10): 1437 - 1441.
- [17] 赵正, 白鸽, 王登红, 等. 中国菱镁矿区带与关键科学问题[J]. *地质学报*, 2014, 88(12): 2326 - 2338.
- [18] 杨晨. 多晶相水合碳酸镁结晶生长过程调控研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.

**引用格式:** 王余莲, 印万忠, 张夏翔, 等. 三水碳酸镁法制备碱式碳酸镁过程研究[J]. *矿产保护与利用*, 2017(4): 81 - 86.

WANG Y L, YIN W Z, ZHANG X X, et al. Preparation of hydromagnesite using nesquehonite method [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(4): 81 - 86.

(上接第 80 页)

2013, 34(11): 1601 - 1605.

新流程探索[J]. *中国有色冶金*, 2010, 39(2): 77 - 80.

- [13] 朱鸿民, 高承君, 黄凯, 等. 钛铁原料选择性还原与冶金

**引用格式:** 张士举, 刘松利, 谢金洋. 钛精矿配碳还原的过程优化[J]. *矿产保护与利用*, 2017(4): 73 - 80.

ZHANG S J, LIU S L, XIE J Y, et al. Process optimization of reducing ilmenite using carbon [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(4): 73 - 80.