

多级深度还原法直接制备钛粉

范世钢, 豆志河, 张延安, 张博文, 牛丽萍

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 针对传统钙、镁等金属热还原 TiO_2 制备金属钛粉过程存在的效率低、脱氧不彻底的技术瓶颈, 基于 TiO_2 分步还原的热力学平衡特点, 结合镁钙电负性差异, 提出了多级深度还原法直接制备钛单质的工艺: 即 TiO_2 先镁热自蔓延一次还原得到一次还原产物, 然后将一次还原产物进行钙热深度还原制备还原钛粉。采用对比研究法, 考察了 TiO_2 镁热还原和钙热还原的热力学及动力学差异; 考察了镁热一次还原过程中 TiO_2 机制与还原程度, 以及一次还原产物不同深度还原模式下脱氧机制。结果表明: 一次还原产物先酸浸预除杂, 然后进行钙热深度还原更利于彻底脱氧, 最终制备出氧含量仅为 0.21%(质量分数), 纯度>99.0%可以商用的钛粉。

关键词: 多级深度还原; 钛粉; 二氧化钛还原

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)03-1020-04

以廉价、易得的氧化钛为原料制备钛一直是钛工业寻求突破的主要方向。几十年来, 用电化学方法制备钛取得了一些列进展。主要有直接电解 TiO_2 的 FFC 法^[1]及其改进后的 OS 法^[2], 电化学工艺具有电流效率低下、操作参数不稳定^[3,4]、有难还原高熔点 CaTiO_3 相生成^[5]等缺点, 同时生成的固态钛粉混合在熔盐中为产品分离带来很大困难。为强化阴极材料电化学性能, 陆续提出 USTB 法^[6]及 SOM 法^[7]等, 通过高温真空烧结 (1200~1500 °C, 压力<100 Pa) 得到 TiC_xO_y ($x+y \approx 1$) 可溶复合电极材料^[8], 达到工业生产中恒流电解的目的, 特制的含钛复合阳极的制备也加大了该工艺的推广难度。以活泼金属作为还原剂的 PRP 等方法^[9-12]需要添加大量 CaCl_2 、 Ca(OH)_2 、 Mg(OH)_2 、 MgCl_2 等作为添加剂, 且钛酸钙中间产物的形成加大了还原的难度^[13], 1050 °C 保温 24 h 得到含氧量 0.38%, 粒度为 10~45 μm 的钛粉^[14]。

根据活泼金属作为还原氧化钛的研究, 氧化钛制备钛单质存在两大困难: 一是由于钛和氧的结合能力强, 随着脱氧反应的进行, 反应热力学条件恶化, 导致还原的推动力不足, 脱氧难以进行; 二是反应过程中必然形成的复合金属氧化物形式的惰性中间产物加大了还原的难度。

基于此, 本研究提出一种以二氧化钛为原料制备钛粉的新工艺, 首先通过一次还原得到低价钛氧化物前驱体, 同时抑制复合金属氧化物的生成; 其次继续

添加还原剂将低价钛氧化物前驱体进行深度脱氧反应, 得到低氧钛产品。

1 实验

实验所用原料为: 金红石型二氧化钛 (TiO_2 98.5%), 镁粉(Mg 99%), 钙粒(Ca99%), 盐酸(HCl36%)。实验前二氧化钛经 110 °C 烘干 24 h 以除去其中水分。采用多级深度还原法制备钛粉。钛粉的制备主要分为 2 个阶段: 二氧化钛原料与镁粉混合, 进行一次还原反应得到, 得到低价钛氧化物形式的前驱体一次还原产物; 再次添加还原剂进行深度还原反应, 得到深度还原产物。将深度还原产物用盐酸浸出, 得到低氧钛粉产品。反应物料混合后压成 $\Phi 35\text{mm}$ 坯块。自蔓延反应将坯块利用长度为 10 mm、功率为 3 kW 的 AlFeCr 电炉丝引发。

将自蔓延产物以及深度还原浸出产物分别进行物相(XRD)、微观形貌(SEM 附带 EDS)和成分分析(氧氮分析仪)。

2 结果与讨论

2.1 热力学计算

根据图 1^[15]所示, 由于钛的变价性质导致镁热还原 TiO_2 时, 随着钛氧化物中钛的价态的降低吉布斯自由能升高的趋势, 即按照 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ 的顺序进行, 同时随着钛中氧含量的降低,

收稿日期: 2019-03-15

基金项目: 重点研发计划(2017YFB0305401-2); 中央直属高校基本科研业务费(N172506009, N170908001)

作者简介: 范世钢, 男, 1991 年生, 博士, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 591977278@qq.com

还原反应变得困难。其中限制性环节是 TiO→Ti 的过程。在 Mg/Ca-TiO₂ 体系中，有可能生成 MgTiO₃、CaTiO₃(MgO/CaO 局部过剩时)等复合金属氧化物相，它们可以被 Ca/Mg 还原成 Ti。同时在相同条件下，Ca 还原性比 Mg 强。

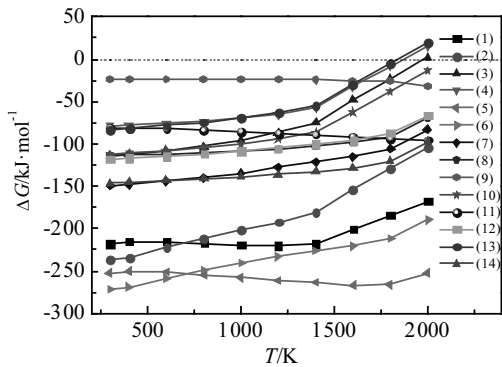
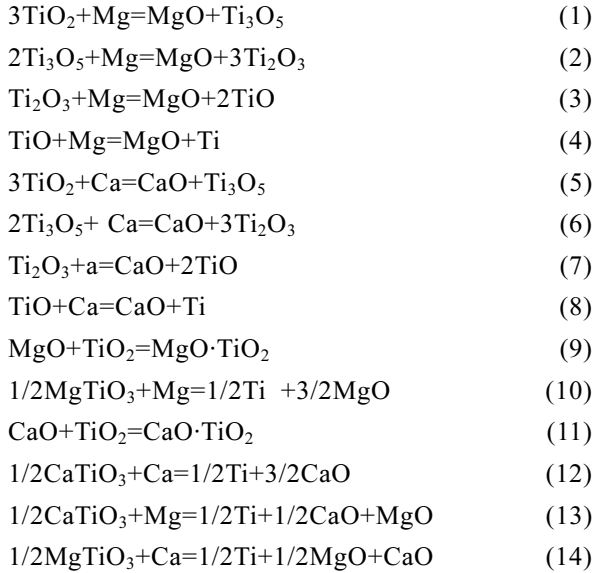


图 1 Mg/Ca-TiO₂ 体系热力学图

Fig.1 Gibbs free energy of Mg/Ca-TiO₂ system^[15]

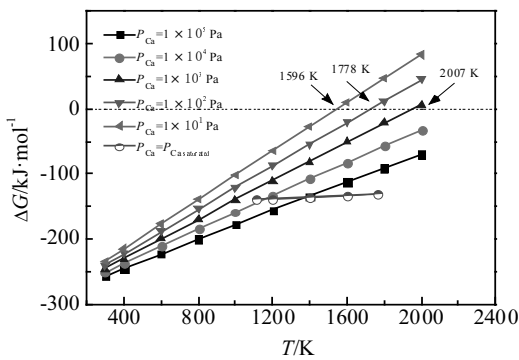


图 2 Ca(g)-TiO 体系吉布斯自由能

Fig.2 Gibbs free energy of Ca(g)-TiO system

在 Mg-TiO₂ 体系中，按 TiO₂+2Mg=Ti+2MgO 计算反应的绝热温度为 T_{ad}=2065.92 K；根据文献[16]的报道为 2068 K。因此，Mg-TiO₂ 体系的自蔓延反应均可发生^[17,18]。

根据图 2 可知，在一定分压下，随着温度的升高，Ca/蒸气还原 TiO 的吉布斯自由能值增大；同时随着 Ca 蒸气分压的增大，Ca 蒸气还原 TiO 的吉布斯自由能值减小。计算饱和 Ca 蒸气还原 TiO 的吉布斯自由能可知，其吉布斯自由能基本不随温度变化，这是因为随着温度的升高，Ca 蒸气的饱和蒸气压变大，导致吉布斯自由能变小。因此，高分压、低温有利于 Ca 蒸气还原 TiO 反应的进行，但是考虑到蒸气的产生速度和产生量需要保持尽量较高的温度。

2.2 物相及形貌分析

根据图 3 中反应物相分析可知，TiO₂ 原料与镁粉混合引发自蔓延反应后得到的产物为 Ti₂O 及 TiO_{0.716} 等低价钛氧化物相。这与图 1 中计算的 TiO₂ 脱氧的限制性环节为 TiO→Ti 的过程的结果相一致。经稀盐酸多次浸出后，产物中仍有 0.6%的 Mg 存在，此时镁以 MgTiO₃ 等复合氧化物杂质的形式存在，其与盐酸反应活性差，难以通过盐酸浸出去除，同时由于含量低在 XRD 衍射峰中没有发现 MgTiO₃ 相。而自蔓延产物加钙进行深度还原，产物中只有 Ti 的衍射峰，其产物氧含量为 0.21% (质量分数，下同)，说明 Ca 可以有效脱除低价钛氧化物中的氧，得到低氧还原钛粉，同时产物中 Mg 含量(0.064%)也大幅度降低，说明 MgTiO₃ 也得到了充分的反应，这

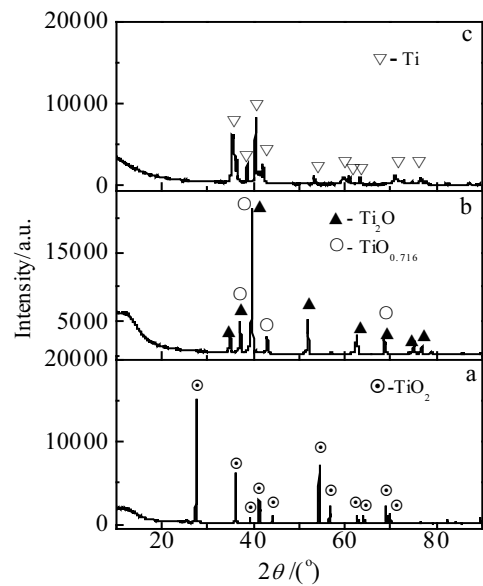


图 3 各反应产物 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of reaction products: (a) TiO₂ raw material; (b) SHS product; (c) deep reduction product

与图 1、图 2 的热力学计算结果相一致。说明通过选择性调节体系化学势，充分利用不同活泼金属氧化物的化学能，可以利用 TiO₂ 为原料直接制备低氧钛粉。

根据图 4 中各产物的微观形貌可知，原料 TiO₂ 是直径 200~300 nm 圆形小颗粒。Mg-TiO₂ 体系自蔓延的浸出相貌为块状颗粒形成的骨架（图 4b），产物为低价钛氧化物（图 4d 中 A、B 的 EDS 成分分析见表 1）。骨架中有大量规则的多边形和圆形孔洞这是 MgO 副

产物在低价钛氧化物颗粒间生成并通过浸出去除留下的^[19,20]。单个低价钛氧化物尺寸在 200~400 nm，这与原料 TiO₂ 的大小相对应。根据图 4e、4f 的 EDS 分析可知，C、D 为氧质量分数为 0.0%~0.34% 的 Ti（表 1）。深度还原产物为卵圆状颗粒及其烧结体组成的骨架颗粒，可以看出钛粉产物相比较自蔓延产物微观形貌的孔隙率下降，同时颗粒更粗大，说明深度还原过程中发生一定烧结。

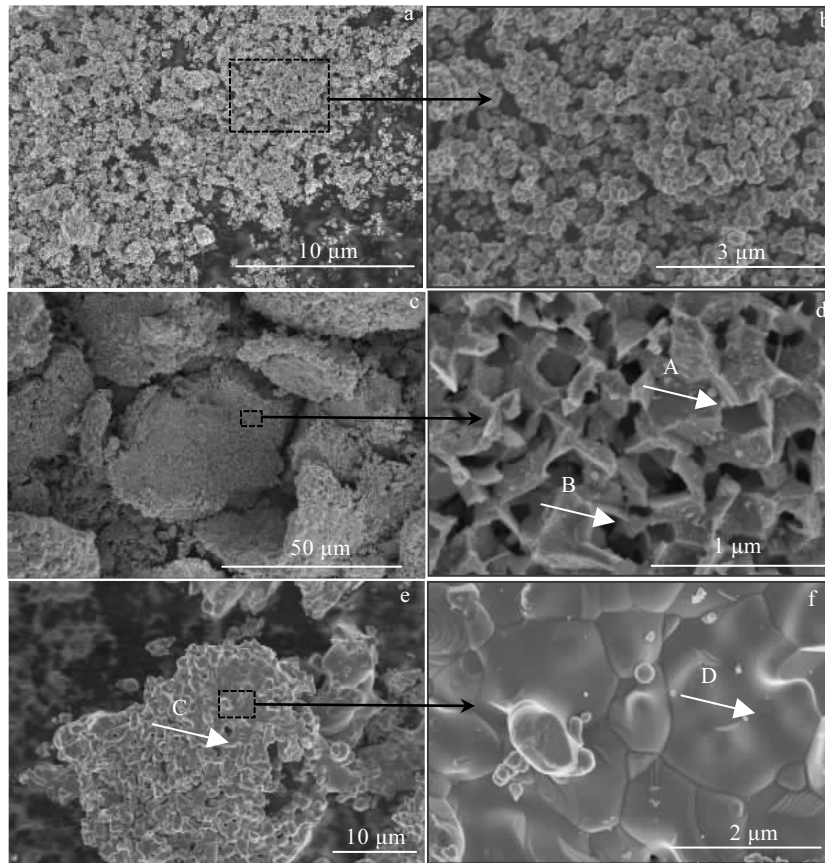


图 4 各反应产物 SEM 照片

Fig.4 SEM images of reaction products: (a, b) TiO₂ raw material; (c, b) SHS product; (e, f) deep reduction product

表 1 图 4 中各反应产物 EDS 结果

Table 1 ESD results of each reaction product in Fig.4 (ω%)

Position	Ti	O	Ca	Mg
A	80.11	19.76	-	0.13
B	72.37	27.61	-	0.03
C	99.02	0.00	0.71	0.27
D	98.13	0.34	1.03	0.50

1) 以 TiO₂ 和活泼金属 (Mg、Ca) 为还原剂制备 Ti 的过程中，脱氧的限制环节是低价钛氧化物和复合金属氧化物的还原，通过深度还原反应中可以进一步降低氧含量。

2) 两次还原得到氧含量为 0.21% 的钛粉，通过多次还原可进一步降低产物中的氧含量。

参考文献 References

[1] Fray D J. *JOM* [J], 2001, 53(10): 27
 [2] Ono K, Suzuki R O. *JOM* [J], 2002, 54(2): 59
 [3] Zhang Linlin, Wang Shubo, Jiao Shuqiang *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2012, 75: 357

3 结 论

- [4] Pal U B, Powell A C. *JOM*[J], 2007, 59(5): 44
- [5] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2001, 32(6): 1041
- [6] Jiao Shuqiang, Zhu Hongmin. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 438(1-2): 243
- [7] Suzuki R O. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2004, 66(2-4): 461
- [8] Abiko T, Okabe T H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [J], 2005, 66 (2-4): 410
- [9] Okabe T H, Oda T, Mitsuda Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 364(1-2):156
- [10] Jia Jingang(贾金刚), Xu Baoqiang(徐宝强), Xu Min(徐敏) *et al.* *Iron Steel Vanadium Titanium*(钢铁钒钛)[J], 2013(2): 1
- [11] Wan Heli(万贺利), Xu Baoqiang(徐宝强), Dai Yongnian(戴永年) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2012, 43(6): 700
- [12] Wan Heli(万贺利), Xu Baoqiang(徐宝强), Dai Yongnian(戴永年) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(7): 2075
- [13] Imam M A, Froes F H S, Reddy R G *et al.* *Engineering Materials*[J], 2013 (551): 25
- [14]. Nersisyan H H, Won H I, Won C W *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 235(1): 67
- [15] Zhang Penglin, Xia Tiandong, Zhang Guodong *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007(S1): 27
- [16] Morzhanov A G, Mmnuir Z, Holt J B *et al.* *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Material*[M]. New York: Material Neurk, VCH, 1988 : 55
- [17] Cai Jie(蔡杰). *World Science*(世界科学)[J], 1996(7): 23
- [18] Fan Shigang, Dou Zhihe, Zhang Ting'an *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2019, 50(1): 282
- [19] Zhang Ting'an(张延安), Dou Zhihe(豆志河). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2006, 21(3): 583
- [20] Zhang Ting'an(张延安). *Preparation of TiB₂ and LaB₆ Ceramic Powder by Self-propagating Metallurgy*(自蔓延冶金法制备 TiB₂ 和 LaB₆ 陶瓷微粉)[M]. Shenyang: Northeastern University, 1999: 46

Direct Preparation of Titanium Powder by Multistage Deep Reduction

Fan Shigang, Dou Zhihe, Zhang Ting'an, Zhang Bowen, Niu Liping

(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: There is a technical bottleneck in the preparation of metallic titanium powder by conventional thermal reduction of TiO₂ with calcium, magnesium, or other metals, such as low efficiency and incomplete deoxidation. Based on the thermodynamic equilibrium characteristics of the step-by-step reduction of TiO₂, a comparative study method was used, and the thermodynamic and kinetic differences between magnesia and calcium heat reduction of TiO₂ were investigated in this paper. Considering the difference in the electronegativity between magnesium and calcium, a new idea was put forward that the primary reduction product is prepared by a primary reduction process of TiO₂ in the form of magnesiothermic self-propagation high-temperature synthesis (SHS), and then the reduced titanium powder is obtained by the primary reduction product for a deep calcium-thermal reduction reaction. The reduction degree and mechanism of TiO₂ during the primary magnesium thermal reaction and deoxidation mechanism of primary reduction products in different deep reduction modes were also investigated. The results show that it is more conducive to undergo complete deoxygenation such that the primary reduction product is first acid-impregnated followed by deep calciothermic reduction. High purity reduced titanium powder with a final oxygen content of only 0.21% and purity greater than 99.0% is obtained.

Key words: multi-stage deep reduction; reduced titanium powder; TiO₂ reduction

Corresponding author: Dou Zhihe, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: douzh@smm.neu.edu.cn