

# 铝热还原制备高钛铁的热力学和动力学

牛丽萍, 张延安, 张含博, 豆志河

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘要:** 对金红石、钛铁矿、铝粉体系热力学进行了计算。结果表明: 以 Al、Ca、Mg、Ba、Li、Na 等金属做还原剂是可行的, 标态下反应的吉布斯自由能变化都很负, 可以选用这些金属的合金作为复合还原剂。DSC 动力学分析结果表明: Al 还原  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在 1 000 左右开始进行, 而 Al 还原  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  体系中添加 CaO, 反应滞后, 在 1 236 左右发生反应。

**关键词:** 高钛铁; 金红石; 热力学; 动力学

中图分类号: TF111.13 文献标志码: A

## Thermodynamics and kinetics of preparation of high titanium ferroalloy by thermite reaction

NIU Li-ping, ZHANG Ting-an, ZHANG Han-bo, DOU Zhi-he

(School of Metallurgical Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004)

**Abstract:** The thermodynamic of the system of rutile, ilmenite and aluminum powder was calculated. The results show that Al, Ca, Mg, Ba, Li and Na can be used as reducing agent. The Gibbs free energy changes have very high negative value, so all of the metals can be used as composite reducing agent. The dynamic analysis by DSC shows that the reaction of reducing  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  by Al occurs at 1 000 , and the initial reaction temperature delays to 1 236 when adding CaO.

**Key words:** high titanium ferroalloy; rutile; thermodynamics; kinetics

根据钛含量的高低, 钛铁合金分为 3 个等级, 其中含钛 65%~75%的称为高钛铁。高钛铁是一种重要的质量导向合金, 是冶炼宇航等工业用特殊合金钢不可替代的重要原材料。目前, 高钛铁生产方法主要是重熔法和铝热还原法。重熔法是以废钛材或海绵钛为原料加铁重熔, 是目前制备优质高钛铁的主要方法。铝热还原法是以金红石、铝粒、石灰和氯酸钾为原料, 采用铝热还原反应进行高温熔炼生产高钛铁。国内规模化生产高钛铁的方法主要是铝热还原法, 然而我国铝热法生产的高钛铁与国外优质高钛铁相比还存在着氧含量高、杂质多等缺点。本文作者对基于铝热还原法的金红石、钛铁矿金属热还原体系燃烧热化学、热力学和动力学进行分析, 从而为复合还原剂的选型提

供理论依据<sup>[1-2]</sup>。

## 1 实验方法及热力学计算

### 1.1 绝热温度的计算和分析

在自蔓延高温反应中, 绝热温度  $T_{ad}$  代表 SHS 反应放热程度的理论极限。研究认为<sup>[3]</sup>, 只有在体系  $T_{ad} > 1\ 800\ \text{K}$  时反应才能自发并自行维持下去。计算  $T_{ad}$  的方法是假定反应在绝热条件下发生, 所有的反应物全部消耗并且没有副反应发生, 因此, 释放出的热量全部用来加热产物。通过把绝热温度  $T_{ad}$  与产物的熔点  $T_{mp}$  和沸点  $T_B$  进行比较, 可以判断产物中是

否会出现某个液相或气相。对于一个反应，其放出的热量为

$$Q = \Delta H_{298.15K}^{\ominus} + \int_{298.15}^{T_{ad}} \sum (v_i c_{pi}) dT \quad (1)$$

式中： $\Delta H_{298.15K}^{\ominus}$  为反应在 298.15 K 的标准焓变； $Q$  为非恒温条件下绝热反应的放热量； $\sum (v_i c_{pi})$  为各产物的热容之和。绝热时，反应的热效应全部被产物吸收使产物温度升高而不传递到环境，因此  $Q=0$ 。绝热温度  $T_{ad}$  可根据上式分以下几种情况计算：

当绝热温度低于产物熔点  $T_{mp}$ ，即  $T_{ad} < T_{mp}$  时，

$$-\Delta H_{298.15K}^{\ominus} = \int_{298.15}^{T_{ad}} \sum (v_i c_{pi}) dT \quad (2)$$

如果  $T_{ad}=T_{mp}$ ，则

$$-\Delta H_{298.15K}^{\ominus} = \int_{298.15}^{T_{ad}} \sum (v_i c_{pi}) dT + \eta \Delta_{fus} H \quad (3)$$

式中： $\eta$  为产物处于熔融状态的分数， $\eta \Delta_{fus} H$  为产物的熔化热。

如果  $T_{ad} > T_{mp}$ ，相应的关系式则为

$$-\Delta H_{298.15K}^{\ominus} = \int_{298.15}^{T_{ad}} \sum (v_i c_{pi}) dT + \Delta_{fus} H + \int_{298.15}^{T_{ad}} \sum (v_i c_{pi})_L dT \quad (4)$$

若反应过程中发生相的转变，则：

$$-\Delta H_{298.15K}^{\ominus} = \int_{298.15}^{T_{ad}} \sum (v_i c_{pi}) dT + \Delta_{fus} H + \int_{298.15}^{T_{ad}} \sum (v_i c_{pi})_L dT + \sum \Delta_{str} H \quad (5)$$

$c_p$  与  $T$  的关系可用下式表示：

$$c_p = (a + 10^{-3} bT + 10^5 cT^{-2} + 10^{-6} dT^2) \quad (6)$$

式中： $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  为各阶温度系数。

本文主要针对 TiO<sub>2</sub>-Al、TiO<sub>2</sub>-Mg 2 个反应体系进行研究。

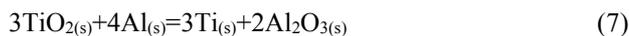
## 1.2 热分析

实验过程中共使用 Al 粉、Mg 粉、TiO<sub>2</sub> 粉和 CaO 粉 4 种原料，均为分析纯试剂。实验原料的粒度以 37 μm 为准，在实验中，Al 粉、Mg 粉直接使用，而 TiO<sub>2</sub> 粉和 CaO 粉需要在马弗炉内烘烤，以除去水分。将原料按比例混合，并且保证混合均匀。混合粉末在氩气氛下采用美国 TA 公司 Q600 进行差热热重分析，试验中用氩气保护，样品加入量约为 10 mg。

## 2 结果与讨论

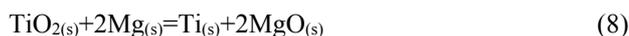
### 2.1 Al-TiO<sub>2</sub>、Mg-TiO<sub>2</sub> 体系的绝热温度

铝热还原法生产高钛铁是用铝还原 TiO<sub>2</sub> 的反应，其主要反应热力学方程式如下：



计算绝热温度时的热力学参数如表 1 所列，把这些参数代入方程式 5 解得  $T_{ad}=1\ 805\ \text{K}$ ，说明 TiO<sub>2</sub>-Al 体系自蔓延高温合成反应能够进行。

由 TiO<sub>2</sub>-Mg 体系还原生成 Ti，计算绝热温度的化学反应如下：



与 TiO<sub>2</sub>-Al 体系计算绝热温度的方法相同，根据表 1 中的参数，计算该体系的  $T_{ad}=2\ 065\ \text{K}$ ，高于

表 1 相关热力学数据<sup>[4]</sup>

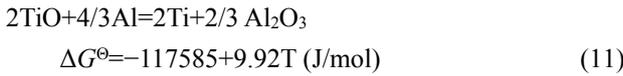
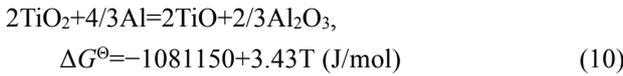
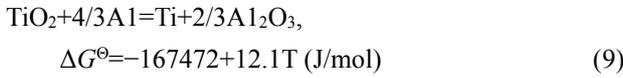
Table 1 Relational thermodynamic data

Materials	$\Delta_f H_{298.15K}^{\ominus} /$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m /$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$T_{mp} / \text{K}$	$a /$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$b /$ (10 <sup>3</sup> J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-2</sup> )	$c /$ (10 <sup>-5</sup> J·mol <sup>-1</sup> ·K)	Temperature range/K
Al	0	290.78	933	10.71	-16.393	-3.607	298-933
				31.376			933-2 767
				20.799			2 767-3 200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1 675.27	118.41	2327	103.851	26.267	-29.091	298-800
				120.516	9.912	-48.367	800-2 327
				144.863			2 327-3 500
FeO	-601.24	77.40	3098	48.982	3.142	-11.439	298-3 098
				60.668			3 098-3 533
Ti	0	18.62	1155	4.14	10.284		298-1 155
				19.828	7.924		1 155-1 933
				35.564			1 933-3 000
TiO <sub>2</sub>	55.04	66.94	2143	62.856	11.360	-9.958	298-2 143
				87.864			2 143-3 000

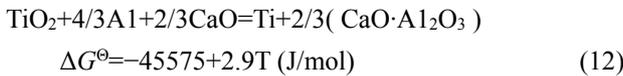
1 800 K, 说明反应易于进行。

2.2 热力学计算

铝热还原法生产高钛铁是用铝还原 TiO<sub>2</sub> 的反应, 其主要反应热力学方程式如下:



TiO 是强碱性氧化物, 它和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 组成复合化合物, 可使 TiO<sub>2</sub> 还原反应向生成 TiO 的方向进行。为此, 使用强的碱性氧化物(CaO)来抑制 TiO<sub>2</sub> 还原成 TiO 的副反应的发生。



2.3 动力学分析

1) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al 反应体系

在氩气气氛下对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al 反应体系进行差示扫描量分析, 升温速率为 20 K/min, 结果如图 1 所示。

图 1 中, 660 时有一个吸热峰, 这是铝熔化的温度。1 000 左右有一个较大的放热峰, 表明铝热反应在此温度时已开始发生。

用 Origin 软件可计算图 1 中位于 1 000 的放热峰面积 S=48.22 J/g。

用 Freeman-Carroll 微分法对图 1 中 1 000 左右的放热峰进行数据处理, 作出 ΔlgΔT/ΔlgS''-Δ(1/T)/ΔlgS''图(见图 2)。

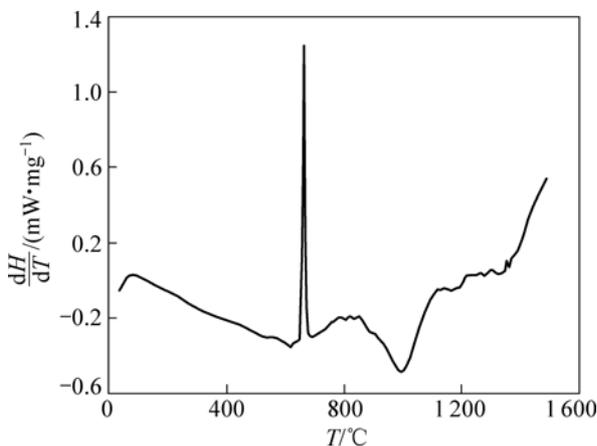


图 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al 样品的 DSC 曲线  
Fig.1 DSC curve of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al system

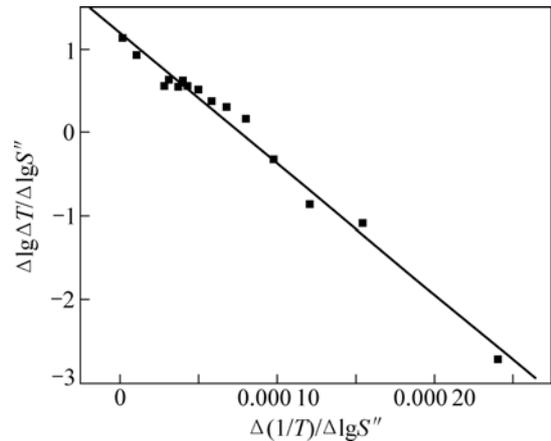


图 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al 反应的 Freeman-Carroll 曲线  
Fig.2 Freeman-Carroll curve of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al system

由图 2 中直线的斜率及截距可求出动力学方程式差减形式为 Y=-15706.8X+1.2, 计算得到活化能 E=300.74 kJ/mol; 反应级数 n=1.2, 反应动力学方程为

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.12 \times 10^5 e^{300740/(RT)} (1-\alpha)^{1.2}$$

2) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al-CaO 体系

在氩气气氛下对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al-CaO 反应体系进行差示扫描量分析, 升温速率 20 K/min, 结果如图 3 所示。

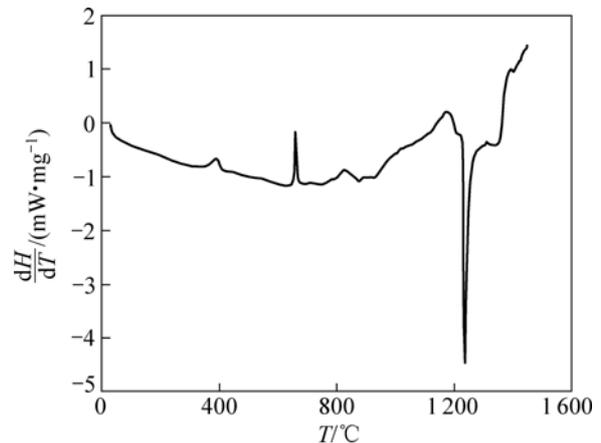


图 3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al-CaO 样品的 DSC 曲线  
Fig.3 DSC curve of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al-CaO system

图 3 中, 660 时有一个吸热峰, 这是铝熔化的温度。1 236 左右有一个陡峭的放热峰, 表明铝热反应在此温度时已开始发生。

用 Origin 软件可得到这个放热峰的面积 S=60.63 J/g。

用 Freeman-Carroll 微分法对图 3 中 1 236 左右

的放热峰进行处理,结果如图4所示。由图4中直线的斜率及截距可求出动力学方程式差减形式为  $Y=-360\ 044.6X+4.6$ , 计算得到活化能  $E=6\ 893.8$  kJ/mol; 反应级数  $n=4.6$ , 反应动力学方程为

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.12 \times 10^5 e^{6893800/(RT)} (1-\alpha)^{4.6} \quad (13)$$

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}$  体系与  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-CaO}$  体系相比,其开始反应温度低、活化能小,说明  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-CaO}$  体系的反应更难进行,其原因在于 CaO 的加入会吸收一部分热量,使反应体系总热量下降,需要进一步加热才能使反应进行。

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}$  体系放热峰的面积小于  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-CaO}$  体系放热峰的面积,这说明  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-CaO}$  体系反应进行时的放热量更大。

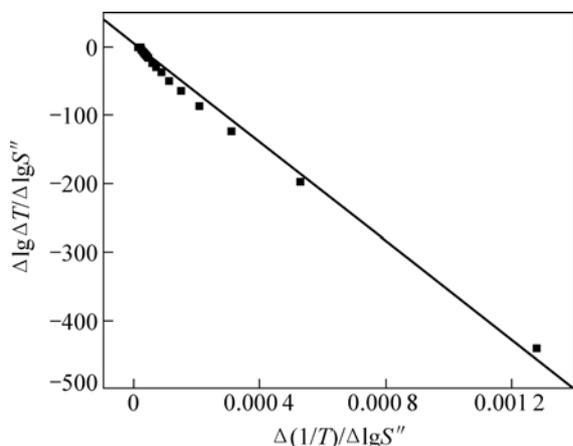


图4  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-CaO}$  反应的 Freeman-Carroll 曲线

Fig.4 Freeman-Carroll curve of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-CaO}$  system

### 3 结论

1) 热力学计算结果表明:以 Al、Ca、Mg、Ba、Li、Na 等金属做还原剂都可行,2 273 K 时反应的吉布斯自由能都很负,因此可以考虑选用这些金属合金

的复合还原剂,以提高还原效果;通过对铝热反应绝热温度以及单位热效应的计算,得出铝还原的平均值较低,表明反应过程中单靠铝热反应放出的热量来维持体系的能量平衡是不够的,需要通过外界对体系提供热量,维持反应的正常进行。

2) DSC 分析结果表明:Al 还原  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在 1 000 左右开始进行,表观活化能为 300.74 kJ/mol,反应级数为 1.2,而 Al 还原  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  体系中添加 CaO,反应滞后,在 1 236 左右发生反应,表观活化能升高,为 6 893.8 kJ/mol,反应级数为 4.6。

### REFERENCES

- [1] 牛丽萍,张延安,赫冀成,豆志河,姚建明,焦丽娜,史冠勇. 铝热还原-真空精炼制备高钛铁中氧赋存状态的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(S3): 78-81.  
NIU Li-ping, ZHANG Ting-an, HE Ji-chen, DOU Zhi-he, YAO Jian-ming, JIAO Li-na, SHI Guan-yong. Study on forms of occurrence of oxygen for high titanium ferroalloy by aluminothermic reduction-vacuum melting[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(S3): 78-81.
- [2] 邓国珠. 钛冶金工业中的三个高端产品[J]. 钢铁钒钛, 2005, 26(4): 60-63.  
DENG Guo-zhu. Three top products in titanium metallurgy industry[J]. Iron Steel Vanadiumtitanium, 2005, 26(4): 60-63.
- [3] 金云学,张二林. 自蔓延合成技术及原位自生复合材料[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业出版社, 2002: 8-9.  
JIN Xue-yun, ZHANG Er-lin. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) technology and the in situ composites[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2002: 8-9.
- [4] 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 45-47.  
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Handbook of thermodynamic data of inorganic[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 45-47.

(编辑 李向群)