

冰晶石熔盐介质中铝热还原月壤模拟样钛铁矿

石忠宁, 谢开钰, 关萃萃, 刘爱民, 胡宪伟, 高炳亮, 王兆文

(东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:以月球资源原位利用为目的,研究了在冰晶石熔盐介质中铝热还原钛铁矿制备铝钛铁合金。热力学计算表明,在 960 °C, 铝热还原钛铁矿的相关反应在热力学上可以自发进行。在组成(质量分数,下同)为 47.14%NaF-42.86%AlF₃-10%FeTiO₃的 960 °C 冰晶石介质中进行铝热还原,研究还原剂用量和还原时间对合金产物的影响。还原产物用 XRF、XRD、SEM 和 EDS 进行分析。结果表明,合金产物中有 Al、Ti、Fe 和少量 Si, 产物的主要物相是 Al₃Ti。随着铝用量的增加,合金产物中 Ti 的含量逐渐减少,而 Fe 的含量逐渐增加;随着反应时间的延长,产物中 Al₃Ti 的含量增加。在冰晶石熔盐体系中进行铝热还原 2 h、还原剂用量为理论用量 3 倍时,铝中钛含量最高可达 18.82%。低还原剂用量和较长还原时间在冰晶石熔盐介质中还原钛铁矿,可实现 Ti/Fe 分离;还原反应为原子态的铝还原溶解为离子态的 Ti⁴⁺得到 Al-Ti 合金。

关键词:铝热还原;冰晶石熔盐;钛铁矿;月球资源原位利用

中图分类号: TF651

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1278-06

金属钛及钛合金是一类重要的结构和功能材料,具有比强度高、密度小、耐腐蚀性好、耐热、生物相容性好等优点,被广泛应用于石油化工、航空航天、生物医药和建筑业等领域^[1-3]。自然界产出的钛矿石,经选矿、富集后得到天然金红石精矿和钛铁精矿,将钛精矿通过电弧熔炼法处理得到高钛渣,再将金红石精矿和高钛渣通过流态化氯化法制取粗四氯化钛,将粗四氯化钛精制后通过 Kroll 法^[4]得到金属钛(海绵钛)。该工艺流程较长、能耗高,导致金属钛的生产成本较高。目前有较多文献报道制备金属钛的新方法^[5-8],主要有熔盐电解固态二氧化钛制备钛的新工艺(FFC 法)、原位电解钙热还原法(OS 法)、固体透氧膜法(SOM 法)、导电体介入还原法(EMR 法)等等。这些方法各有优缺点,但也尚未进行大规模工业化生产。

铝热还原是一种较常见的冶金方法,有关铝热还原纯二氧化钛制备金属钛的研究报道也较多,但还原钛铁矿的研究不多。作者提出在冰晶石熔盐介质中进行铝热还原复合氧化物钛铁矿制备合金。该方法可以得到纯度较高的铝钛基母合金,且流程短。提出该法的主要目的是将来可在月球提取金属和制备氧气,该方法在外星资源复合氧化物提取金属和制备氧气方面具有可行性和明显优势。目前我国已探明以 TiO₂ 计的

钛资源储量为 1.5985×10⁸ t,世界钛矿储量为 6.92×10⁸ t^[9]。钛资源有限,其可持续发展面临较大压力,而在月球表面含有大量的钛铁矿,钛资源储量高达 1500×10¹² t^[10]。我国探月工程将在 2017 年取样返回,2030 年前后在月表建立基地,最终目的是开发和利用月球资源^[11,12]。然而在月球活动所需要的氧气和铝、硅、钛和铁等原料如果从地球上输送,运输成本过高,难以实现。因此,利用月球资源原位制备金属和氧气将具有重要的理论和应用价值^[13-15]。

目前,从月球资源中提取金属制备氧气的原料均使用与月壤成分性质相同的模拟样品进行研究,主要方法有高温熔盐电解法、离子液体熔盐电解法、碳热还原法、氢还原法、真空热分解法等^[16-19]。但是,直接熔盐电解法由于月球资源中的多种氧化物成分,电解质性质复杂,电解操作困难;碳热还原需要还原剂 C,需从地球输送,产物 CO₂,难以实现碳的循环;氢还原的前提是月球上须有 H₂O;真空热分解效率过低。近年来,东北大学在此方面开展了较多的研究,提出了用铝热还原和惰性阳极冰晶石熔盐电解相结合的技术^[20],可从月球资源原位提取金属和制备氧气。该方法的特点是先通过铝热还原,将含有氧化铁、氧化钛等混合氧化物还原为含有 Ti/Fe 的铝合金,并获得

收稿日期: 2015-05-15

基金项目: 国家自然科学基金(51322406); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-13-0107)

作者简介: 石忠宁,男,1975 年生,博士,教授,东北大学材料与冶金学院,辽宁 沈阳 110819,电话: 024-83686464, E-mail: znshi@mail.neu.edu.cn

氧化铝。氧化铝采用惰性阳极在冰晶石熔盐中进行电解，阴极得到金属铝，阳极产生氧气。铝热还原-惰性阳极熔盐电解的思路所需要的还原剂是铝，除了第一批还原剂金属铝需从地球输送外，之后通过熔盐电解得到的金属铝可循环使用，无需长距离地月运输，不但可在月球表面原位利用月表资源提取金属，而且获得生命活动所需的氧气，为月球资源原位利用提供解决方案。

因此，本实验基于铝热还原-熔盐电解法，以类似月壤成分的钛铁矿为原料开展探索性研究，主要研究铝热还原钛铁矿的热力学及还原过程。

1 实 验

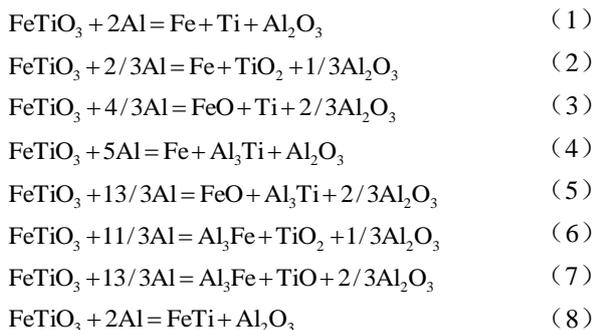
本实验所用的原料有铝锭（纯度 99.7%），工业冰晶石（NaF 和 AlF₃ 的摩尔比为 2.2），钛铁矿。将钛铁矿磨碎至 <74 μm 后进行检测。经 XRF 检测，其中含 41.70% TiO₂，40.88% 的 FeO 和 Fe₂O₃，9.99% SiO₂，3.18% Al₂O₃，1.89% MgO 和 1.50% CaO，其他为 0.85%。钛铁矿主要含有钛和铁的氧化物，占 82.59%。钛铁矿的 XRD 检测表明，其主要物相为钛酸亚铁（FeTiO₃）和莫来石（3Al₂O₃·2SiO₂），如图 1 所示。

首先将 90% 的工业冰晶石（CR=2.2）和 10% 的钛铁矿粉在混合均匀后放入刚玉坩埚（Φ45 mm×95 mm）内，并将刚玉坩埚放入电阻炉中，升温至冰晶石完全熔化后（约 960 °C），搅动冰晶石熔体 5~10 min。然后将一定量金属铝加入冰晶石熔盐中进行铝热还原，还原时间为 0.5~2 h。还原结束后，待试样完全冷却，取出合金产物进行分析检测。

采用日本理学公司 ZSX100e 型 X 射线荧光光谱仪分析产物的化学组分，用荷兰帕纳卡公司 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪进行产物的物相分析，微观形貌分析选用岛津制作所（SHIMADZU）的 SSX-550 型扫描电镜完成。

2 热力学分析

钛铁矿的主要物相组成是 FeTiO₃。铝热还原复合氧化物 FeTiO₃ 过程可能发生的反应如下：



钛铁矿中还含杂质氧化物 SiO₂，CaO 和 MgO 等，

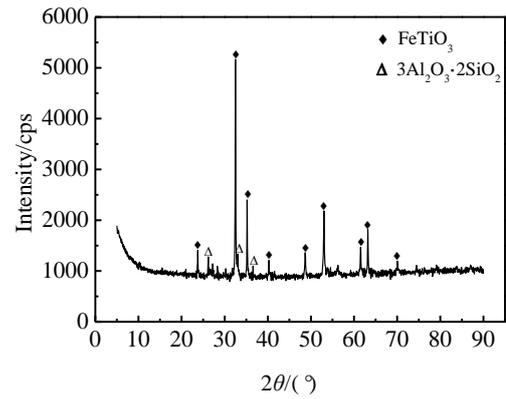


图 1 钛铁矿 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of ilmenite

铝热还原杂质氧化物发生如下反应：



查阅热力学文献^[21]，计算不同温度下式(1)~(11)的标准吉布斯自由能变 ΔG⁰，结果如图 2 所示。

在室温至 1500 °C 范围内，铝热还原钛铁矿反应的标准吉布斯自由能变均小于零，热力学上表明，反应(1)~(8)在该温度范围内均可正向进行。另外，在实验温度下，反应(4)的标准吉布斯自由能变 ΔG⁰ 最负，说明铝热还原 FeTiO₃ 生成 Fe 和 Al₃Ti 的反应在热力学上更容易进行。

从图 2 可以看出，铝热还原杂质氧化物反应(9)~(11)中，铝热还原 SiO₂ 反应的标准吉布斯自由能变 ΔG⁰ 小于零，表明反应(9)在热力学上能发生。而铝热还原 CaO 和 MgO 反应的标准吉布斯自由能变 ΔG⁰ 均大于零，反应(10)和(11)在热力学上不能正向进行。

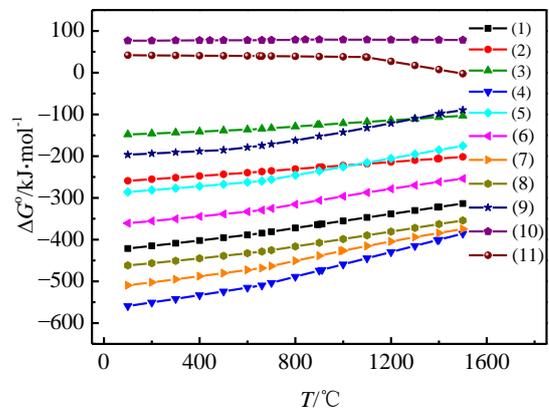


图 2 铝热还原钛铁矿相关反应的标准吉布斯自由能变

Fig.2 Gibbs free energy changes of possible chemical reactions involved during the aluminothermic reduction of ilmenite

3 结果与讨论

3.1 还原剂用量对合金产物的影响

还原剂铝的用量按反应式(1)进行理论用量计算, 在 960 °C, 反应时间 2 h 的条件下, 2~5 倍理论量铝热还原钛铁矿得到的合金产物中 Ti、Fe 和 Si 含量的 XRF 分析结果如表 1 和图 3 所示。合金产物中的 Si 来自铝热还原钛铁矿原料中的 SiO₂。

从表 1 及图 3 中数据可以看出, 随着还原剂铝用量的增加, 合金产物中钛的含量逐渐减少, 而铁的含量逐渐增加, 产物中 Ti 和 Fe 的质量比减小。金属铝在 1005 °C 冰晶石熔盐中的溶解度约为 0.24% 形成化学真溶液, 含有 Al⁺ 离子; 当铝在冰晶石熔体中的质量分数大于 0.24% 时, 形成胶体溶液, 此时金属铝呈原子态 Al⁰。复合氧化物钛铁矿 FeTiO₃ 是 FeO 和 TiO₂ 的复合。1000 °C 时, TiO₂ 在冰晶石熔盐中的溶解度为 5.91%, Fe₂O₃ 为 0.18%, FeO 溶解度较高, 为 6.0%^[22]。在高温氧化性气氛下, 钛铁矿 FeTiO₃ 易被氧化为 Fe₂O₃, TiO₂ 和 Fe₂TiO₅^[23]。因此, 当电解质中铝含量很低时, 冰晶石熔盐电解质体系中的主要氧化态离子为 Ti(IV), 还原态离子为 Al(I), 两者反应趋势大于 Fe(III) 和 Al(I) 的反应趋势。而当使用较多的还原剂 Al 时, Al 溶解进入熔体中, 形成含有 Al 胶体颗粒, 该胶体含有还原性很强的原子态 Al, 此时 Fe(III) 和 Al(I) 或者 Al 原子接触几率增大, 反应趋势变大, 即 Fe(III) 被还原的几率增大。同时由热力学计算可知, 在 960 °C 时, Al 和 Fe₂O₃ 还原反应的吉布斯自由能要比铝和 TiO₂ 还原反应的吉布斯自由能更负, 即相同温度下, 只要 Fe(III) 和 Al 接触, 其反应应该更容易发生。因此, 随着铝量的增加, 合金产物中铁的含量逐渐增加。但是由于 Fe₂O₃ 在冰晶石熔盐中的溶解度很小, 仅为 TiO₂ 的 3.3%, 较低的还原剂用量还原时, 合金中 Fe 的含量仅为 Ti 的 2.8%, 即, 在冰晶石熔盐介质中铝热还原 FeTiO₃, 可以实现 Ti/Fe 分离。

还原剂用量为理论量 2~5 倍时铝热还原钛铁矿得到合金产物的 X 射线衍射分析结果如图 4 所示。从图

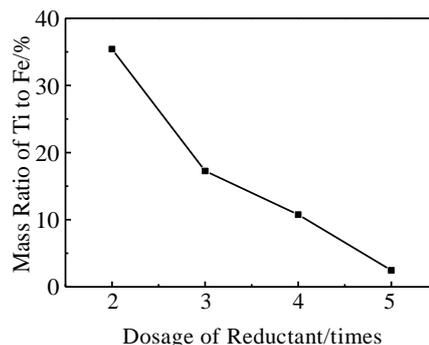


图 3 还原剂 Al 不同过量倍数下产物中 Ti 和 Fe 的质量比

Fig.3 Relationship between the ratio of actual Al dosage to theoretical Al dosage and the mass ratio of Ti to Fe

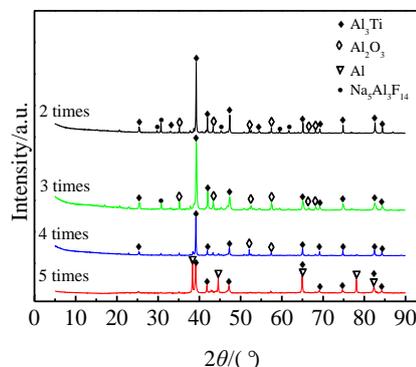


图 4 还原剂过量 2~5 倍下铝热还原钛铁矿得到合金产物的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of alloy products obtained by aluminothermic reduction of ilmenite when the ratio of actual Al dosage to theoretical Al dosage is 2~5 times

4 可以看出, 产物的主要物相有 Al₃Ti、Al₂O₃、Al。XRD 图谱中主峰是 Al₃Ti, 且随着还原剂增加, 主峰的强度逐渐变弱, 说明产物中 Al₃Ti 的含量逐渐变少。随着铝用量增加, 产物中出现金属铝, 此部分铝可认为是铝还原剂中未参加反应的过剩铝。图中的亚冰晶石 Na₅Al₃F₁₄ 为夹杂的电解质。

为了确定铝热还原钛铁矿的合金产物的形貌以及合金中各元素(铝、钛、铁)的分布, 对合金产物做扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)分析, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 反应产物中主要存在 3 个不同的相区。图 5a 较明亮区域 A 点主要含有铝(68.65 at%)和钛(28.08 at%), 为铝钛合金, 通过原子比计算和上述 XRD 分析结果, 可知点 A 所在区域为 Al₃Ti 相。较灰暗区域为夹杂的电解质。图 5b 中的区域 A 为 Al₃Ti 相, 区域 B 为 Al₃Fe 相(含 74.11 at%Al 和

表 1 还原剂用量为理论量 2~5 倍时合金产物中 Ti、Fe 和 Si 的含量

Table 1 Composition of alloy products obtained by aluminothermic reduction of ilmenite when the ratio of actual Al dosage to theoretical Al dosage is 2~5 times

Dosage of reductant/times	Content, ω/%			Ti:Fe/%
	Ti	Fe	Si	
2	15.23	0.43	0.99	35.41
3	18.82	1.09	1.22	17.26
4	16.03	1.49	0.85	10.76
5	15.01	6.10	1.09	2.46

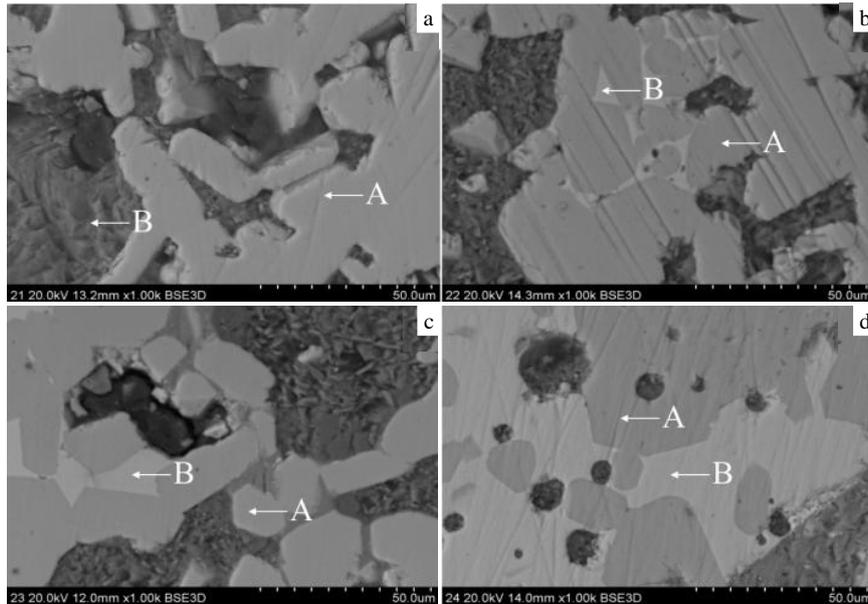


图 5 还原剂 Al 不同过量倍数下合金产物的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of alloy products obtained by aluminothermic reduction of ilmenite with different ratios of actual Al dosage to theoretical Al dosage: (a) 2 times, (b) 3 times, (c) 4 times, and (d) 5 times

23.97 at%Fe)。同样图 5c 和 5d 中区域 A 和区域 B 物相组成同图 5b。图中黑灰色区域主要为含有铝、钠和氟元素构成的冰晶石无机盐夹杂。上述所得合金中 Si 含量在 0.85%~1.22% 之间。

3.2 反应时间对合金产物的影响

在 960 °C，还原剂铝用量为理论量 3 倍条件下，不同反应时间（0.5，1 和 2 h）铝热还原钛铁矿得到合金产物中 Ti、Fe 和 Si 含量的 XRF 分析结果如表 2 所示。

不同反应时间的合金产物中 Ti 和 Fe 的质量比关系如图 6 所示。从表 2 及图 6 可以看出，随着反应时间的增加，产物中 Ti 的质量分数增加，而 Fe 的质量分数逐渐减小，合金产物中 Ti 和 Fe 的质量比增加。由于 Fe₂O₃ 在冰晶石熔盐中的溶解度很小，仅为 TiO₂ 的 3.3%，使得冰晶石熔体中被还原钛的质量远大于铁，被还原出来钛的绝对质量增加更快，远大于 Fe 质量的增加量，所以合金产物中 Ti 和 Fe 的质量比随反应时间增加而增加。

表 2 铝热还原 0.5, 1 和 2 h 后的合金产物中 Ti、Fe 和 Si 的含量

Table 2 Composition of alloy products obtained by aluminothermic reduction of ilmenite for 0.5, 1, and 2 h

Reaction time/h	Content, ω/%			Ti:Fe/%
	Ti	Fe	Si	
0.5	10.64	8.27	1.64	1.29
1	13.35	4.88	1.50	2.74
2	18.82	1.08	1.22	17.42

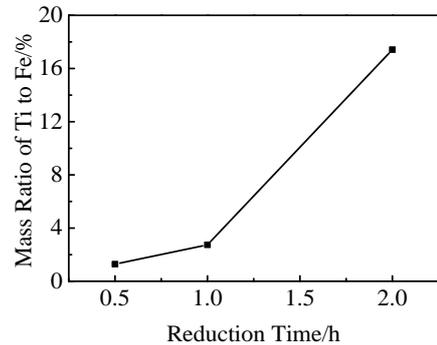


图 6 不同反应时间的合金产物中 Ti 和 Fe 的质量比
Fig.6 Relationship between the mass ratio of Ti to Fe and the reduction time

不同反应时间（0.5、1 和 2h）铝热还原钛铁矿得到的合金产物的 XRD 图谱如图 7 所示。从图 7 可以看出，随着反应时间的增加，产物中金属铝的含量逐渐变少，而 Al₃Ti 的含量逐渐增加，说明随着反应时间的增加，反应逐渐趋于彻底。

对合金产物做扫描电镜（SEM）分析，结果如图 8 所示。结合 EDS 分析，图 8 中 A 点主要含有铝元素和钛元素，为铝钛合金（72.01 at%Al，27.99 at%Ti），通过原子比计算和上述 XRD 分析结果，可知区域 A 为 Al₃Ti 相。图 8 中区域 B 点主要含有铝元素和铁元素，为铝铁合金(73.99 at%Al，26.01 at%Fe)。图 8 中区

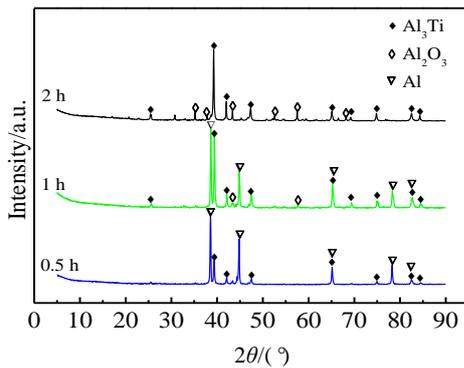


图 7 不同反应时间 (0.5、1 和 2 h) 铝热还原钛铁矿得到的合金产物的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of alloy products obtained by aluminothermic reduction of ilmenite for different time (0.5, 1, 2 h)

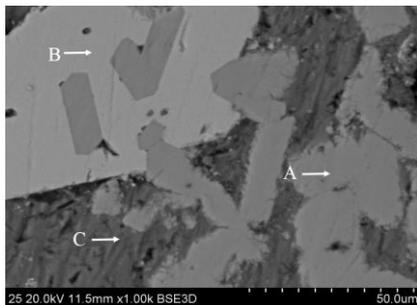


图 8 铝热还原钛铁矿 0.5 h 得到的合金产物的 SEM 照片

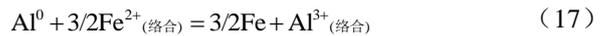
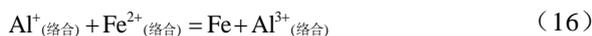
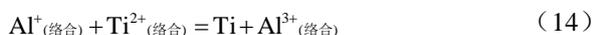
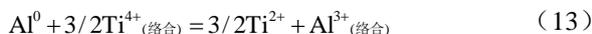
Fig.8 SEM image of alloy product obtained by aluminothermic reduction of ilmenite for 0.5 h

域 C 点主要含有铝元素(99.28 at%)和极少量钛元素(0.72 at%), 为铝基体。

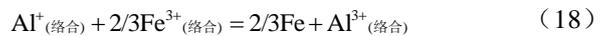
3.3 铝热还原冰晶石介质中钛铁矿的还原机理讨论

铝热还原冰晶石介质中的钛铁矿的反应途径有 2 种: 1 种是铝液跟其表面直接接触的未溶解的钛铁矿发生还原反应; 另 1 种情况就是同时溶解在冰晶石熔盐中的铝和钛铁矿发生还原反应。

Al 在熔盐中的溶解度根据温度不同为 0.05%~0.24%。在冰晶石熔盐中溶解的铝, 形成低价铝离子 Al⁺和零价 Al⁰, 两者均具有很强的还原性。在冰晶石熔盐介质中进行铝热还原, 其发生的反应为:



在高温氧化性气氛下, 部分 FeO 发生氧化生成 Fe₂O₃, 因此在冰晶石熔盐体系中发生三价铁离子的铝热还原反应:



而在坩埚底部, 未溶解于冰晶石熔盐的钛铁矿和过量的铝液直接接触, 也发生铝热还原反应, 如反应 (1)~(8)。

4 结 论

1) 在 960 °C, NaF 和 AlF₃ 摩尔比为 2.2 的冰晶石熔盐体系中, 铝热还原钛铁矿的合金产物中主要含有 Al、Ti、Fe 和少量 Si; 随着铝用量的增加, 合金产物中 Ti 的含量逐渐减少, 而铁的含量逐渐增加; 在还原时间为 2 h、还原剂用量为理论用量 3 倍时, 铝中钛含量最高可达到 18.82%, Fe 含量 1.09%。

2) 在较低的还原剂用量和较长的还原时间条件下, 在冰晶石熔盐介质中铝热还原 FeTiO₃, 可以实现 Ti/Fe 分离。

3) 铝热还原钛铁矿的主要反应途径是溶解在冰晶石熔盐中的原子态 Al 和离子态 Ti、Fe 等发生还原反应。

参考文献 References

[1] Mo Wei(莫 畏), Deng Guozhu(邓国珠), Lu Dezhen(陆德祯). *Titanium Metallurgy*(钛冶金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 8

[2] Wang Zhi(王 志), Shao Huiping(邵慧萍), Ye Qing(叶 青). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2262

[3] Chen Yuyong (陈玉勇), Su Yongjun(苏勇君), Kong Fantao(孔凡涛) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 757

[4] Kroll W. *Transactions of the Electrochemical Society*[J], 1940, 78(1): 35

[5] Chen Z, Fray D J, Farthing T W. *Nature*[J], 2000, 407: 361

[6] Ono K, Suzuki R O. *Journal of Metals*[J], 2002, 54(2): 59

[7] Pal U B, Woolley D E, Kenney G B. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*[J], 2001, 53(10): 32

[8] Park I, Abiko T, Okabo T H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2005, 66(2-4): 410

[9] Liu Yuqin(刘玉芹), Ding Hao(丁 浩), Xie Di(谢 迪). *Earth Science Frontiers*(地学前缘)[J], 2014, 21(5): 281

[10] Ouyang Ziyuan(欧阳自远), Zou yongliao(邹永廖), Li

- Chunlai(李春来) *et al.* *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*(地球科学—中国地质大学学报)[J], 2002, 27(5): 498
- [11] Ouyang Ziyuan(欧阳自远). *Introduction to Lunar Science*(月球科学概论)[M]. Beijing: China Aerospace Press, 2005: 5
- [12] Zheng Yongchun, Ouyang Ziyuan, Li Chunlai *et al.* *Planetary and Space Science*[J], 2008, 56(7): 881
- [13] Haym Benaroya, Leonhard Bernold. *Acta Astronautica*[J], 2008, 62(4-5): 277
- [14] Anand M, Crawford I A, Balat-Pichelin M *et al.* *Planetary and Space Science*[J], 2012, 74(1): 42
- [15] Sen S Y, Ray C S, Reddy R G. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 413: 592
- [16] Schwandt C, Hamilton James A, Fray Derek J *et al.* *Planetary and Space Science*[J], 2012, 74(1): 49
- [17] Liu Y, Taylor L A. *Planetary and Space Science*[J], 2011, 59(14): 1769
- [18] Ray C S, Reis S T, Sen S *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2010, 356(44-49): 2369
- [19] Landis G A. *Acta Astronautica*[J], 2007, 60(10-11): 906
- [20] Shi Zhongning, Liu Aimin, He Wencai *et al.* *China Patent*, CN103643259A[P], 2014
- [21] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *Thermodynamic Data of Inorganics*(无机物热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 41
- [22] Grjotheim K, Krohn C, Malinovsky M *et al.* *Aluminium Electrolysis* (2nd edition)[M]. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 1982: 365
- [23] Tian Wen(田文). *Guangzhou Chemical Industry*(广州化工)[J], 2014, 42(9): 77

Aluminothermic Reduction of Lunar Soil Simulant Ilmenite in Cryolite Molten Salt Media

Shi Zhongning, Xie Kaiyu, Guan Pingping, Liu Aimin, Hu Xianwei, Gao Bingliang, Wang Zhaowen
(Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Focused on in-situ utilization of lunar resources, we studied the preparation of aluminum alloy by aluminothermic reduction of ilmenite in molten cryolite media. The thermodynamics calculation shows that the standard Gibbs free energy change of aluminothermic reduction of ilmenite is negative in the temperature range 0~1500 °C. The effects of reductant amount and reaction time on the aluminothermic reduction of ilmenite in 47.14wt% NaF-42.86wt% AlF₃-10wt% FeTiO₃ at 960 °C were studied. The results obtained by XRF, XRD, SEM and EDS analysis indicate that the products mainly contain Al, Ti, Fe, and a little Si, and the main phase of the product is Al₃Ti. With the increase of reductant amount, the content of Ti in alloy products decreases, while the content of Fe in alloy products increases. In addition, the content of Al₃Ti increases with the increase of reaction time. The highest content of Ti in the alloy obtained by aluminothermic reaction at 960 °C for 2 h using three times reductant amount of theoretical amount is up to 18.82 wt%. Fe and Ti can be separated in FeTiO₃ aluminothermic reduction using lower reductant amount and higher reduction time. The FeTiO₃ aluminothermic reduction reaction takes place between the dissolved Al atom and dissolved FeTiO₃ in the cryolite melt.

Key words: aluminothermic reduction; cryolite melts; ilmenite; in-situ lunar resource utilization

Corresponding author: Shi Zhongning, Ph. D., Professor, School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83686464, E-mail: znshi@mail.neu.edu.cn