

添加剂对碳热还原钛铁矿去除 杂质钙镁影响研究

张 涛

(重庆第二师范学院生物与化学工程学院, 重庆 400067)

摘 要: 以高钙镁钛铁矿为研究对象, 采用碳热还原—浸出工艺在实验室制备低钙镁富钛料。对还原钛铁矿进行 XRD 物相分析表明, 还原钛铁矿中钙元素存在于硅酸盐相, 镁与钛元素形成黑钛石固溶体。浸出试验表明, 还原钛铁矿采用盐酸浸出, 钙元素可被大量浸出; 镁元素与钛元素形成固溶体, 通过在碳热还原过程中加入硼酸作添加剂, 再对还原钛铁矿进行浸出, 镁元素的浸出效果得到明显改善, 并最终获得 CaO 为 0.13%、MgO 为 1.12% 的低钙镁富钛料。

关键词: 钛铁矿; 碳热还原; 富钛料; 钙含量; 镁含量

中图分类号: TF823, TF111.13

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)05-0041-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.05.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of Ti Rich Materials with Low Ca and Mg by Carbothermal Reduction of Ilmenite

Zhang Tao

(College of Biological and Chemical Engineering, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China)

Abstract: Using the ilmenite with high calcium and magnesium as the raw material, titanium rich material with low calcium and magnesium was prepared via carbothermal reduction followed by leaching process in the laboratory. XRD analysis of the reduced ilmenite shows that calcium exists in silicate phases of the reduced ilmenite, and magnesium and titanium form a solid solution of anosovite. The leaching test shows that calcium in the reduced ilmenite can be leached efficiently by hydrochloric acid, with the magnesium remaining in the solid solution. The leaching efficiency of magnesium can be improved significantly by adding boric acid in the carbothermal reduction process. Through the proposed process, titanium rich material with 0.13% of CaO and 1.12% of MgO can be obtained.

Key words: ilmenite; carbothermal reduction; titanium rich material; calcium content; magnesium content

0 引言

钛白粉工业生产方法主要有氯化法和硫酸法^[1]。相比硫酸法, 氯化法钛白粉生产技术先进, 生产过程环保, 具有更高的产品质量。目前海外主要采用氯化法工艺生产钛白粉。随着国内氯化法钛白

粉技术突破, 氯化法钛白粉产能大幅增加, 但我国仍然受制于国内钛矿品位低、钙镁含量高、难选冶, 造成氯化法钛白粉所需钛原料长期依赖进口^[2]。

氯化法钛白粉使用的富钛料有天然金红石、人造金红石和 UGS 渣、高钛渣等, 其中天然金红石是自然界钛矿资源直接分选获得, 资源储量日趋枯竭,

收稿日期: 2020-07-22

作者简介: 张 涛(1989—), 男, 四川邛崃人, 硕士, 主要从事钛资源、冶金炉渣综合利用研究工作, E-mail: zhangtao@cque.edu.cn。

国内几乎没有天然金红石的生产,全依赖于进口;人造金红石、高钛渣和 UGS 渣是天然金红石的优质替代品,在海外有大量应用。但是,由于我国钛矿资源品位低、杂质含量高、分选难度大,尤其是 CaO、MgO 等杂质含量高,是进口钛精矿数倍,难以通过单一富集处理方式达到氯化法钛白粉对原料的要求^[3-6]。

世界上人造金红石生产的主流工艺为还原锈蚀法,但还原锈蚀法去除钙、镁杂质能力较弱,该工艺仅适用于低钙镁原料。UGS 渣工艺则是针对高钙镁钛铁矿制备富钛料的工艺,该工艺是将钛铁矿冶炼为钛渣,钛渣再采用化学方法去除杂质,但该技术仅被力拓公司掌握^[7]。笔者结合火法和湿法工艺,将我国某地高钙、镁钛铁矿在添加剂作用下进行碳热还原,再进行盐酸浸出,研究制备低钙镁人造金红石的工艺方法。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料及试剂

本试验采用我国某地高钙镁钛铁矿为原料,化学成分如表 1 所示。

表 1 高钙镁钛铁矿化学成分
Table 1 Chemical compositions of ilmenite with high calcium and magnesium %

TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	其它
48.50	34.42	4.95	1.18	5.20	1.65	4.10

试验采用的还原剂为低灰分无烟煤,其固定碳含量为 90%。

1.2 试验仪器和设备

本试验碳热还原采用高温气氛炉,如图 1 所示,浸出过程在玻璃烧瓶内完成。

1.3 试验和表征方法

试验主要分为三个步骤:碳热还原、浸出试验和氧化焙烧。

1.3.1 碳热还原试验

碳热还原试验具体步骤和方法^[8-9]为:首先将钛铁矿配加 12% 还原剂、5% 粘结剂、添加剂混合均匀后,在模具中 8 MPa 条件下压球,将钛铁矿压制直径 $\varnothing 50$ mm 的球团。然后将生球团在干燥箱内于 105 ℃ 下干燥 3 h,取出放入管式炉内,在 1 300 ℃ 下氩气保护还原 4 h。还原过程是为浸出制备还原钛铁矿原料。结合文献^[10-11]报道,在钛铁矿还原过程中加入添加剂对还原过程进行强化,碳热还原

过程中采用的添加剂有: NaOH、Na₂CO₃、硼砂、硼酸。从添加剂成本考虑,笔者在还原过程中加入 3% 添加剂,并重点研究添加剂种类对还原钛铁矿中镁浸出效果的影响。还原处理后,对还原钛铁矿进行 XRD 物相和化学成分分析。



图 1 还原炉

Fig. 1 Reduction furnace

1.3.2 浸出试验

根据课题组长期开展浸出试验经验,采用 22% 盐酸对还原钛铁矿进行浸出处理,液固比选用 3 : 1,浸出时间为 4 h,浸出温度 105 ℃ 条件下,具有较高的浸出效率。笔者主要研究碳热还原过程加入不同添加剂对浸出除钙镁效果的影响。

1.3.3 氧化焙烧

将浸出后还原钛铁矿在温度 1 000 ℃ 的空气环境中进行氧化焙烧 3 h,可以使用钛氧化物充分氧化成金红石型二氧化钛,并将氧化焙烧后的样品进行 XRD 物相分析。

2 试验结果及分析

2.1 碳热还原钛铁矿结果

高钙镁钛铁矿经过碳热还原,大部分铁元素被还原为金属铁。相比未还原的钛铁矿,还原钛铁矿中 Ca、Mg 杂质进一步富集,还原钛铁矿化学成分见表 2。

表 2 还原钛铁矿化学成分
Table 2 Chemical constituents of reduced ilmenite %

TiO ₂	FeO	MFe	CaO	MgO	其它
53.50	6.56	28.15	1.48	5.74	4.57

还原钛铁矿主要物相为 MeTi₅O₁₀ 的黑钛石固溶体结构, Mg 元素与部分 Fe、Ti 元素形成固溶体, Ca

元素与 Si 元素形成硅酸盐。还原钛铁矿 XRD 图谱如图 2 所示。

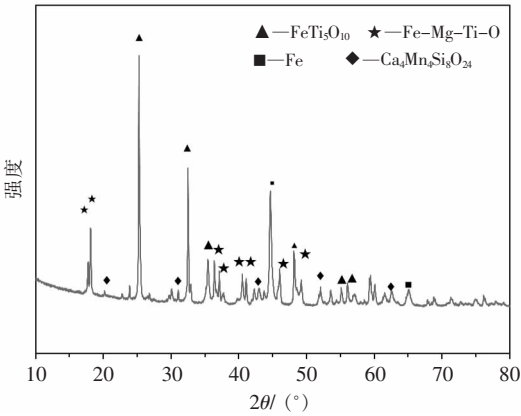


图 2 还原钛铁矿物相分析结果(未加添加剂)
Fig.2 XRD pattern of reduced ilmenite(without additives)

2.2 浸出试验结果

未加添加剂直接碳热还原的高钙镁钛铁矿 , 采用 22% 盐酸浸出 , 浸出后富钛料 TiO₂ 品位达 87.84% , 钛铁矿中 CaO 含量可降低至 0.23% , 钙去除率达 84.46% ; 而 MgO 含量为 5.02% , 镁去除率仅 12.54% 。即未加入添加剂 , 碳热还原钛铁矿浸出 , 杂质钙可以被大量浸出 , 而镁元素未被大量浸出。分析可能的原因: 还原钛铁矿中的硅酸盐可被酸破坏 , 而 Mg 元素与部分 Fe、Ti 元素形成固溶体在酸浸过程中较为稳定 , 结构不易被酸破坏。因此 , 在碳热还原过程中加入添加剂 , 研究加入添加剂后对还原钛铁矿钙、镁浸出效果的影响。本研究采用 NaOH , Na₂CO₃ , 硼砂 , 硼酸作为添加剂制备还原钛铁矿 , 再进行盐酸浸出。浸出效果如表 3 所示。

表 3 不同种类添加剂浸出效果对比
Table 3 Comparison of leaching effects of reduced ilmenite with different additives %

试验编号	添加剂	TiO ₂ 品位	CaO 含量	钙去除率	MgO 含量	镁去除率
浸出前		53.50	1.48		5.74	
1 [#]	无	87.84	0.23	84.46	5.02	12.54
2 [#]	硼砂	87.16	0.29	80.41	5.26	8.36
3 [#]	硼酸	92.04	0.13	91.22	1.23	78.57
4 [#]	Na ₂ CO ₃	88.03	0.21	85.81	4.31	24.91
5 [#]	NaOH	88.73	0.26	82.43	3.99	30.49

在碳热还原过程中加入添加剂后 , 杂质钙浸出效果未有明显变化 , 而不同的添加剂对杂质镁的去除有明显的影响:

- 1) 采用硼砂作添加剂时 , 对去除杂质 Mg 几乎无影响。
- 2) 采用 Na₂CO₃ 和 NaOH 作添加剂时 , 对去除杂质 Mg 有一定的好处 , 去除率分别提高至 24.91% 和 30.49% , 但促进效果有限。
- 3) 采用硼酸作添加剂时 , 还原钛铁矿的杂质镁元素在浸出过程中去除效果明显 , 浸出后富钛料杂质 MgO 含量降低至 1.23% , 镁去除率增加至 78.57% , TiO₂ 品位上升至 92.04% 。分析原因可能是硼酸与还原钛铁矿中的 Fe-Mg-Ti-O 物相反应 , 破坏镁元素在还原钛铁矿中的存在形式 , 更有利于酸浸出。

2.3 人造金红石制备

将以硼酸为添加剂碳热还原钛铁矿后 , 浸出后将富钛料在 1 000 ℃ 条件下空气氧化焙烧 3 h 制备成人造金红石。对人造金红石样品进行 XRD 物相分析(见图 3) 。

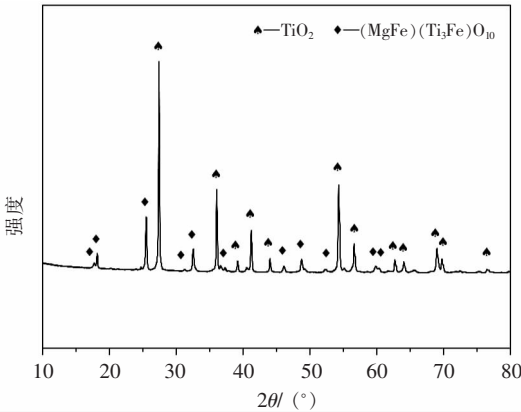


图 3 人造金红石样品 XRD 物相
Fig.3 XRD pattern of synthetic rutile

氧化焙烧后富钛料中主要是金红石型二氧化钛 , 浸出后仍有部分未被去除的 Mg 元素与 Ti、Fe 元素形成复杂结合物。

本工艺采用加入添加剂碳热还原钛铁矿再浸出的方式 , 加入 3% 硼酸作为添加剂时 , 可以制得低钙、镁人造金红石 , 采用其它添加剂时 , 去除镁的效

果不显明。一般而言氯化法钛白粉要求富钛料 CaO 、 MgO 和量低于 1.5% ,其中氧化钙含量低于 0.3% ,本工艺制得的人造金红石 CaO 为 0.13% , MgO 为 1.12% ,适合氯化法钛白粉使用。但是,因使用的高钙、镁钛铁矿粒度较细,制得的人造金红石用于氯化法钛白粉可能造成氯化炉扬析较大,富钛料利用率较低等问题,对细粒级的人造金红石进行造粒,使用人造金红石更适用于氯化法钛白粉行业是下一步研究的重点工作。

3 结论

1) 还原钛铁矿主要物相为 $\text{MeTi}_5\text{O}_{10}$ 的黑钛石固溶体结构, Mg 元素与部分 Fe 、 Ti 元素形成固溶体, Ca 元素与 Si 元素形成硅酸盐。

2) 未加添加剂直接碳热还原的高钙镁钛铁矿,采用 22% 盐酸浸出,浸出后富钛料 TiO_2 品位达 87.84% ,钛铁矿中 CaO 含量可降低至 0.23% ,钙去除率达 84.46% ;而 MgO 含量为 5.02% ,镁去除率仅 12.54% 。碳热还原钛铁矿浸出,杂质钙可以被大量浸出,而镁元素不可被大量浸出。

3) 采用硼酸作添加剂时,还原钛铁矿的杂质镁元素在浸出过程中去除效果明显,浸出后富钛料杂质 MgO 含量降低至 1.23% ,镁去除率增加至 78.57% ,钙去除率为 91.22% , TiO_2 品位上升至 92.04% 。

4) 浸出后的富钛料经氧化焙烧后,主要是金红石型二氧化钛,未被去除的 Mg 元素与 Ti 、 Fe 元素形成复杂结合物。

参考文献

- [1] Tang Wenqian. Analysis and comparison of ecological efficiency of titanium dioxide by sulfuric acid method and chlorination method [J]. Chemical Engineering Design 2011 21(6): 43-46.
(唐文骞. 硫酸法和氯化法钛白生态效率分析与比较 [J]. 化工设计 2011 21(6): 43-46.)
- [2] Liu Changhe. On the development of titanium dioxide industry by chlorination in China [J]. Modern Coatings and Coatings 2002 (1): 40-43.
(刘长河. 谈中国氯化法钛白粉工业发展的思路 [J]. 现代涂料与涂装 2002(1): 40-43.)
- [3] Yang Shaoli, Sheng Jifu, Ao Jinqing. Ilmenite enrichment [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press 2012.
(杨绍利, 盛继孚, 敖进清. 钛铁矿富集 [M]. 北京: 冶金工业出版社 2012.)
- [4] Yang Jia, Li Kui, Tang Aitao *et al.* Current situation and development of comprehensive utilization of ilmenite resources [J]. Materials Guide 2003(8): 44-46.
(杨佳, 李奎, 汤爱涛, 等. 钛铁矿资源综合利用现状与发展 [J]. 材料导报 2003(8): 44-46.)
- [5] Li Yintai. Research process of comprehensive utilization of Panzhihua vanadium titanium magnetite [N]. World Metal Guide, 2013-03-19(B15).
(李殷泰. 攀枝花钒钛磁铁矿综合利用研究历程 [N]. 世界金属导报 2013-03-19(B15).)
- [6] Li Xinghua. Research on comprehensive utilization technology roadmap of Panzhihua vanadium titanium magnetite [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology 2011.
(李兴华. 攀枝花钒钛磁铁矿综合利用技术路线图研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学 2011.)
- [7] Liu Juan. Research on UGS slag production process [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology 2013.
(刘娟. UGS 渣生产工艺研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学 2013.)
- [8] Song Bing. Carbothermal reduction kinetics of Panzhihua titanium oxide concentrate [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2018 39 (4): 41-47.
(宋兵. 攀枝花氧化钛精矿碳热还原动力学 [J]. 钢铁钒钛 2018 39(4): 41-47.)
- [9] Liu Xianghai. Experimental study on reduction of Panzhihua low silicon titanium concentrate [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020 41(3): 41-46.
(刘祥海. 攀枝花低硅钛精矿还原试验研究 [J]. 钢铁钒钛 2020 41(3): 41-46.)
- [10] Guo Jing. Research on low temperature reduction and separation of ilmenite [D]. Zibo: Shandong University of Science and Technology 2013.
(郭靖. 低温还原钛铁矿及分离钛铁技术的研究 [D]. 淄博: 山东理工大学 2013.)
- [11] Zhang Kai. Study on solid phase reduction strengthening method of titanium concentrate [D]. Chongqing: Chongqing University 2014.
(张凯. 钛精矿固相还原强化方法研究 [D]. 重庆: 重庆大学 2014.)

编辑 杨冬梅