酸解残渣回收矿的酸解性能研究

吴健春,路瑞芳,石瑞成

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:以酸解残渣中通过磁选获得的磁选回收矿为原料,使用化学分析、XRD、SEM、岩相分析等手段对比了磁选回收矿与常规钛精矿在化学成分、物相结构、钛元素赋存状态等方面的差异,在此基础上,进行了酸解对比试验。结果表明:磁选回收矿 TiO₂ 品位约为 38%,较钛精矿低约 10%,其主要物相为钛铁矿约占 65%,其次为石英和硅酸盐相,钛元素主要赋存于钛铁矿中约占 87%。磁选回收矿粒度较小、表面有较多裂纹,单独酸解具有较好的酸解性能,但由于品位较低,其酸解钛液浓度偏低,不利于后期浓缩;磁选回收矿可与攀枝花 PT20 矿进行混合酸解,对酸解率无不良影响,添加比例在 10%~15% 时酸解率和过滤速度综合效果最佳,但是磁选回收矿和含镁较高的白马20 矿混合酸解时,较高镁含量导致钛液比重增大,含硅絮凝物不易沉降,过滤速度慢。

关键词: 钛精矿; 残渣; 磁选; 酸解; 沉降

中图分类号:TF823 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2021)03-0037-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.006 开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音 聊科研

Study on the acidolysis properties of titanium ore recovered from acidolysis residue

Wu Jianchun, Lu Ruifang, Shi Ruicheng

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Using the titanium ore recovered from the acidolysis residue and the conventional titanium concentrate as raw materials, the differences in chemical compositions, phase structures and occurrence states of titanium between the materials were analyzed and compared by chemical analysis, XRD, SEM and lithofacies analyses. Based on the analyses, the acidolysis experiments were carried out. The results show that the grade of TiO₂ in the recovered ore is about 38%, 10% lower than that in the conventional titanium concentrate. The main phase is ilmenite accounting for about 65%, followed by quartz and silicate phases. Titanium mainly occurs in ilmenite, accounting for about 87%. The recovered ore has better acidolysis performance because of its smaller particle size and more cracks on the surface. However, the titanium concentration of acidolysis solution is lower due to the lower grade of the recovered ore, which is not conducive to the latter concentration. The recovered ore can be mixed with Panzhihua PT20 ore for acidolysis, which has no adverse effect on the acidolysis rate. At the addition ratio of 10% ~ 15%, the comprehensive effects of acidolysis rate and filtration speed are the best. However, when the recovered ore is mixed with Baima 20 ore for acidolysis, the higher magnesium content in Baima 20 ore leads to the increase of titanium liquid density, and the silica-containing flocs are not easy to settle and the filtration speed is slow.

Key words: titanium concentrate, residue, magnetic separation, acidolysis, settlement

0 引言

钛白粉是应用最广泛的白色颜料,广泛应用于 油墨、涂料、造纸等行业。相比铅白、锌白、立德粉 等其它白色颜料或填料,钛白粉具有白度高、耐候 性好、遮盖力高、光泽好等优点。生产 TiO, 的主要 工艺包括硫酸法和氯化法[1],中国硫酸法工艺占 90%以上,生产原料主要是钛精矿和钛渣[2]。酸解 是硫酸法钛白将钛精矿转变为钛液的步骤,酸解效 果对于提升钛收率至关重要,通常间歇酸解的酸解 残渣不溶二氧化钛(残钛)含量在18%~22%,连续 酸解的酸解残渣不溶二氧化钛 (残钛) 含量在 12%~ 18%。酸解残渣中的残钛主要为未反应的钛铁矿、 金红石相、含钛硅酸盐相及硅酸和硫酸钙等夹带的 部分含钛化合物^[3]。据统计,每生产1t钛白粉约产 生 0.3~0.6 t 酸解残渣,一般酸解残渣的产量与原料 性质和酸解条件有关,使用高钛渣时酸解残渣量较 小,使用钛矿时残渣量大,而当钛矿含有大量不酸溶 的杂质时酸解残渣量会更大[4]。通过回收酸解泥浆 中的钛铁矿,可大幅度提高钛收率,主要的回收方式 有磁选法、重选法、浮选法、酸浸法、萃取法和氢氧 化钠水热转化法[4-6]。其中,磁选法根据钛铁矿具有 弱磁性而主要的脉石矿物无磁性的特点用强磁选机 进行分离,工艺简单,已在工业上获得应用,酸解残 渣中钛回收率可达到 70%~90%[4]; 重选法是利用 被分选矿物颗粒间的相对密度(比重)、粒度、形状 的差异及其在介质中运动速率和方向的不同,使之 彼此分离的方法,酸解废渣中主要的目的矿物为未 分解的钛铁矿,该矿物粒度较细,密度较大,易于重 选法分离;浮选法是根据矿物在水溶液中润湿性的 不同而进行分离的,需要选择适当的浮选剂,综合回 收率 70%~90%; 酸浸法是通过在酸性环境下将部 分可与酸反应的金属氧化物溶液进入液相后过滤掉, 从而提高钛的品位, 其收率也能达到 70%~90%; 萃取法是利用系统中组分在溶剂中有不同的溶解度 来分离混合物的单元操作,即利用物质在两种互不 相溶(或微溶)的溶剂中溶解度或分配系数的不同, 使溶质物质从一种溶剂内转移到另外一种溶剂中的 方法, 回收率在60%~80%, 但要萃取剂回收比较困 难;氢氧化钠水热转化法采用加碱高温焙烧对硫酸 法钛白粉产生的酸解渣进行预处理,再使用硫酸进 行浸出,回收率可达到90%[6],但要消耗大量碱,且

流程比较复杂,目前未见工业上应用。

攀枝花某钛白粉厂具有 12 万 t/a 产能,采用磁选法回收酸解残渣中的钛,每月可回收约 9 000 t 品位约 38% 的回收矿,并将其与常规钛精矿混合回到酸解工序,但应用过程中出现以下 2 个问题:①酸解残渣中残钛由混用前的 18%增加到 20%~22%;②同样沉降时间下 100 mL 钛液过滤时间由 1~2 min 提高到 5 min 以上。磁选回收矿和钛精矿在化学成分和物相上都存在较大的差异,为了充分利用磁选回收矿,有必要对其酸解性能进行深入研究。为此,笔者以该钛白粉厂钛精矿和磁选回收矿为原料,在研究钛精矿和磁选回收矿的化学成分和物相差异的基础上,采用间歇酸解工艺对磁选回收矿和普通钛精矿进行酸解性能对比研究,并通过不同比例搭配酸解应用提高磁选回收矿的酸解性能,为更好的利用磁选回收矿提供参考。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料主要为某钛白粉厂正在使用的攀枝花 PT20 矿和白马 20 矿、磁选回收矿、98%浓硫酸。1.2 试验设备

试验所用主要仪器如下: X 射线荧光光谱仪(型号 S8 TIGER, 德国布鲁克 AXS 公司)、扫描电镜(型号 JSM-7001F, 日本电子株式会社)、X-ray 衍射仪(型号 X'Pert Pro, 帕纳科)、激光粒度仪(型号马尔文 3000, 英国马尔文公司)。

1.3 试验方法

取某钛白粉厂现场钛精矿和磁选回收矿分析化 学成分和物相,然后通过物相分析和实验室酸解试 验考察磁选回收矿的酸解性能。

酸解试验在 1000 mL 烧杯中进行,采用 100 g 矿,按设定酸矿比和反应酸浓度,先将矿粉和浓硫酸混合均匀后用废酸或水引发反应,由于反应量较少,散热较快,引发反应需要用电热套补充热量。反应结束后在 150 ℃下熟化 90 min,然后加入 300 mL 浸取液(废酸或水)在 65~70 ℃下浸取 90 min,浸取完成后加入絮凝剂静置 2 h 后过滤得到滤液和酸解残渣。使用浸取后全部钛液中的二氧化钛量占钛液与残渣中的二氧化钛之和的比例计算酸解率,如式(1)所示。

抽速使用 100 mL 钛液在 100 mL 漏斗下过滤时间表示。

2 结果与讨论

2.1 成分及物相分析 几种钛矿的化学成分见表 1。 从表 1 可见, 磁选回收矿相对于攀枝花 PT20 矿和白马 20 矿, 其 TiO₂ 含量较低, 铁和镁含量较低, CaO、Al₂O₃ 和 SiO₃ 含量较高

为了了解磁选回收矿的酸解性能,对磁选回收矿和常规钛精矿进行物相对比分析。首先使用XRD进行对比分析,结果见图1。

表 1 几种钛矿的化学成分 Table 1 Chemical constituents of several titanium ores

样品名称	w/%						
件吅名你	TiO ₂	FeO	TFe	MgO	SiO ₂	CaO	Al_2O_3
攀枝花PT20矿	47.14	36.02	31.8	4.76	2.89	0.863	0.941
白马20矿	46.81	36.88	33.15	4.68	2.34	0.239	0.616
磁选回收矿	37.96	26.48	24.4	4.1	12.73	2.91	1.96

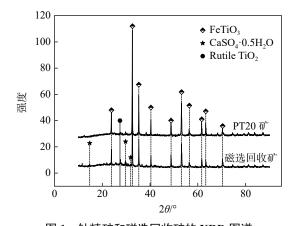
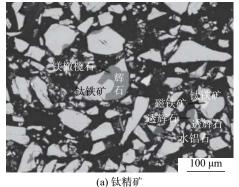


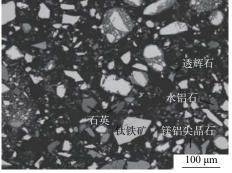
图 1 钛精矿和磁选回收矿的 XRD 图谱 Fig. 1 XRD patterns of titanium concentrate and recovered ore

由图 1 可知,相比于攀枝花 PT20 矿,磁选回收 矿衍射图谱中明显多出了半水石膏的物相,并且金

红石相的衍射峰更加明显, 钛精矿金红石含量约为1.1%, 磁选回收矿中约为1.4%, 磁选矿中金红石占总钛的相对比例是钛精矿2.35 倍。XRD检测所得的金红石含量为晶体结构物相的相对含量, 若考虑非晶相, 则其值应小于检测值。化学成分分析中磁选回收矿含有较高的硅,但XRD图中未见有明显的二氧化硅衍射峰, 这表明大部分硅是以未反应的硅酸盐或非晶形式存在的, 酸解反应过程中硅酸盐与硫酸反应, 生成了硅酸, 干燥后脱水形成无定型硅胶。由于含量较低的物相用XRD进行定量分析误差较大, 因此图1未对其它物相进行标定, 而是采用岩相分析进一步确定。

分别对几种钛矿进行岩相分析, 钛精矿和磁选 回收矿岩相分布 SEM 形貌见图 2, 钛精矿主要物相 体积含量和钛元素在各个物相中赋存比例见表 2。





(b) 磁选回收矿

图 2 钛精矿和磁选回收矿的 SEM 形貌 Fig. 2 SEM of titanium concentrate and recovered ore

表 2 钛精矿主要物相的体积分布及钛元素的赋存比例

Table 2 Volume ratio of main phases of titanium concentrate and occurrence ratio of titanium

₩# #	磁选回		攀枝花PT20矿		白马20矿	
物相名	物相体积	Ti	物相体积	Ti	物相体积	Ti
钛铁矿(FeTiO ₃)	65.13	86.99	88.85	97.6	86.84	98.4
钛铁矿+石英	10.14	8.46	0	0	0	0
透辉石[CaMg(SiO ₃) ₂]	7.51	0.26	0.79	0.03	0.58	0.02
石英	7.21	1.15	0.05	0	0.04	0
斜长石	1.79	0.18	0	0	0	0
镁铝尖晶石	0.93	0.05	0.08	0	0.76	0
石膏	0.68	0.07	0	0	0	0
钛闪石	0.62	0.05	0.83	0.08	0.65	0.06
辉石[XY(Si,Al) ₂ O ₆]	0.62	0.11	0	0	0	0
钛铁矿+辉石	0.57	0.55	0	0	0	0
榍石[CaTiSiO₄O]	0.39	0.36	0.7	0.45	0.03	0.02
金红石	0.34	0.68	0	0	0	0
镁橄榄石[2MgO·SiO₂]	0.17	0	1.33	0.06	6.25	0.27
石英+(Ti,Fe)SO ₄	0.15	0.03	0	0	0	0
绿泥石(硅铝酸盐)	0		3.44	0.39	1.26	0.26
镁钛矿[MgTiO ₃]	0		0.86	0.55	0.8	0.53
其它	3.75	1.06	3.07	0.84	2.79	0.44

从图 2 可见, 钛精矿中的钛铁矿分布比磁选回 收矿密集, 其粒度明显比磁选回收矿中的钛铁矿粗, 钛精矿中的钛铁矿的粒径范围在 8~140 μm, 平均 粒径为 47 μm (约 300 目), 磁选回收矿中钛铁矿的 粒径范围在 12~107 μm, 平均粒径为 34 μm (约 450 目), 且其表面和周边有较多在前期酸解过程中 被硫酸侵蚀形成的裂纹和孔洞, 周围分布很多细小 的石英颗粒。

从表 2 可见,攀枝花 PT20 矿、白马 20 矿和磁 选回收矿的主要物相均为钛铁矿,白马矿含有较高 的镁橄榄石 [Mg₂(SiO₄)] 和镁铝尖晶石。这些含硅 物相在酸解过程中与硫酸反应容易生成硅酸胶体, 对反应过程硫酸扩散和钛液过滤均不利,而镁进入 钛液后也可能对钛液的比重和粘度产生影响。磁选 回收矿的主要物相为钛磁铁矿、石英和透辉石,还 有少量的金红石,其石英含量对钛液过滤性能会产生很大影响。从表 2 钛元素赋存比例可知,钛精矿中的钛 97%以上在钛铁矿中,磁选回收矿中钛主要赋存在钛铁矿中约占 87%,其次存在石英和金红石中,少量存在于其它硅酸盐中。

%

2.2 酸解性能分析

2.2.1 单独酸解

为了对比几种矿的酸解性能,分别采用攀枝花PT20 矿、白马矿和磁选回收矿按照某钛白粉厂现场使用的酸解工艺参数进行酸解对比试验。具体酸解参数如下:酸矿预混合 5 min,酸矿比 1.53,反应酸浓度 84%,熟化温度 150 °C,熟化时间 90 min,浸取采用先加 25% 酸、再加水的方式,浸取温度 70 °C,浸取时间 90 min。结果见表 3。

表 3 不同钛精矿的酸解结果
Table 3 Acidolysis results of different titanium concentrate

	主反应时间/min	最高温度/℃	最大体积/mL	抽速/min	残钛/%	钛液浓度/(g·L ⁻¹)	酸解率/%
攀枝花PT20矿	12.0	184	500	4.5	28.59	120	93.06
自马20矿	8.25	178	500	9.5	35.32	114	89.04
磁选回收矿	7.25	197	500	2.0	5.33	100	96.20

从表 3 结果来看, 在试验所用的酸解参数条件 下磁选回收矿具有较好的酸解性能。白马 20 矿的 酸解性能较差,酸解率低、残钛含量较高。白马20 矿钛液抽速很慢,过滤性能极差。磁选回收矿酸解 效果好的主要原因是:①在当前酸矿比条件下其硫 酸远大于理论用量;②其矿粉粒度比其他钛精矿细, D_{50} 比常规钛精矿低约 7 μ m, 特别是其小于 10 μ m 比例比常规钛精矿高 17% 左右, 马尔文 3 000 检测 粒度分布结果见图 3;③由于其在前期已经过一次 酸解,其表面存在先前被硫酸侵蚀造成的孔洞和裂 纹(图 4)。三方面原因造成其更有利于硫酸与钛矿 充分接触从而促进酸解反应进行。磁选回收矿酸解 钛液过滤快主要是因为相同酸矿比、相同浸取水量 下其钛液浓度较低(比常规钛精矿酸解钛液浓度低 约 15~20 g/L)造成的,过低的浓度后期浓缩时会消 耗大量蒸汽,因此生产应用中不适合单独酸解,需要 考虑与其它矿混合酸解。

为了验证矿粉粒度对酸解的影响,分别使用攀

枝花 PT20 矿和白马 20 矿进行筛分前后酸解试验。一般工业上矿粉粒度要求>45 μm 的粗颗粒(325 目 筛网筛上物)比例在 9%~13%,使用 320 目筛网,通过振动筛分,过筛前后的矿粉使用马尔文 3000 检测结果见图 5。

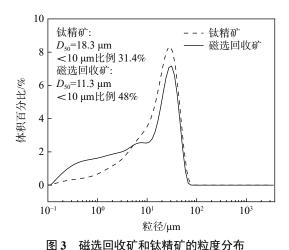


图 3 熾速四收和和私精和的和度分布 Particle size distribution of recovered ore and titanium concentrate

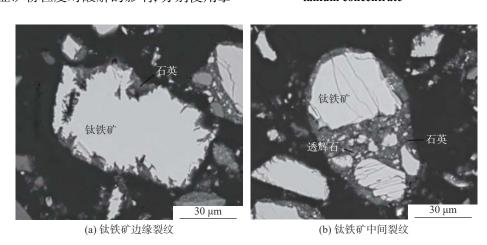


Fig. 3

图 4 磁选回收矿中钛铁矿表面孔洞和裂纹 Fig. 4 Surface pores and cracks of ilmenite in recovered ore

由图 5 可知过筛后矿粉粒度平均粒径较筛前降低约 5 μm,大于 45 μm 的比例降低了约 17%。使用 320 目筛分后的矿粉与筛分前的进行酸解对比,酸解结果见表 4。

从表 4 结果可见, 100 g 矿酸解后, 白马 20 矿筛分后残渣重量减少了 1.86 g, 残钛降低了 1.92 个百分点, 酸解率提高了 1.34 个百分点, 攀枝花 PT20 矿筛分后残渣重量减少了 1.86 g, 残钛降低了 2.22 个百分点, 酸解率提高了 2.21 个百分点。由此可见矿粉粒度对酸解效果有极大的影响, 严格控制矿粉粒度对降低残钛含量非常重要。

2.2.2 配矿酸解

由于磁选回收矿单独酸解时钛液浓度较低,不利于后期浓缩,为此有必要进行钛精矿与磁选回收矿不同配比的对比试验。采用酸矿比 1.53 反应酸浓度 84% 进行酸解,不同磁选回收矿添加比例的酸解结果见图 6。

从图 6 可见, 钛精矿中掺入磁选回收矿对酸解率没有不良影响, 在固定酸矿比的情况下随磁选回收矿掺入比例的增加, 酸解率呈现增加趋势, 残钛含量呈现下降趋势。这主要是因为磁选回收矿粒度较小, 且其中的钛铁矿含有更多的裂纹和孔洞, 有利于

硫酸扩散。攀枝花 PT20 矿掺入磁选回收矿后钛液 抽速影响较小。白马 20 矿酸解钛液的抽速比攀枝 花 PT20 矿高很多, 其抽速随磁选回收矿掺入比例 呈现先增加后降低的趋势。抽速的先增加是因为磁 选回收矿硅含量较高, 磁选回收矿比例增加导致硅 含量增加, 酸解过程使硅以硅酸胶体的形式存在于 钛液中, 若不能将其絮凝沉降到底部, 钛液过滤过程 中会堵塞滤布从而增加抽速。磁选回收矿比例增大 到较高时, 抽速降低是因为磁选回收矿钛品位较低, 掺入比例过大导致浸取钛液浓度较低, 钛液比重和 粘度降低, 絮凝后硅酸、硫酸钙等的聚集体沉降阻 力较小,从而容易沉降,因此上清液容易过滤。白马 20 矿比攀枝花 PT20 矿抽速高可能和其化学成分差异有关,由前文岩相分析可知白马 20 矿中含有远高于攀枝花 PT20 矿的镁橄榄石 [2MgO·SiO₂],经检测,白马矿酸解钛液 MgO 含量为 9.12 g/L, PT20 矿酸解钛液为 6.95 g/L,白马矿酸解钛液中氧化镁含量约比 PT20 矿酸解钛液高 2 g/L。综合考虑酸解率和钛液过滤效果,在钛精矿中掺入 10%~15% 磁选回收矿,可较好利用磁选回收矿且对生产效率影响较小。

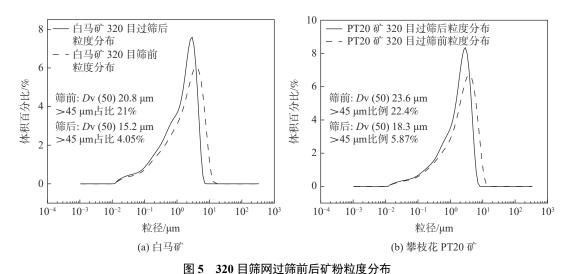


Fig. 5 Size distribution of titanium concentrate before and after mesh screening (320 mesh)

表 4 筛分前后钛精矿的酸解结果
Table 4 Acidolysis results of titanium concentrate before and after screening

	酸矿比	反应酸浓度/%	最高温度/℃	残渣重/g	残钛/%	酸解率/%
白马20矿筛前	1.53	84.5	189	12.21	34.55	90.84
白马20矿筛后	1.53	84.5	189	10.35	32.63	92.18
攀枝花PT20矿筛前	1.53	84.5	189	13.16	33.33	90.32
攀枝花PT20矿筛后	1.53	84.5	187	11.3	31.11	92.53

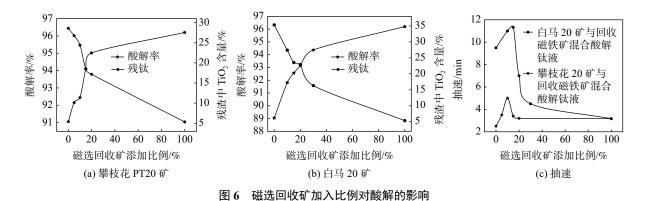


Fig. 6 Influence of addition ratio of the recovered ore on acidolysis

为考察镁含量对抽速的影响,使用攀枝花PT20矿酸解钛液为原料加入不同比例的硫酸镁后絮凝沉降 2 h 检测其抽速,结果见表 5。从表 5 可见随着镁含量的增加,钛液的抽速相应增加。镁含量的增加提高了钛液比重和粘度,产生类似"死海"效应,导致相同大小的絮凝颗粒沉降阻力增加,沉降效果下降,从而导致抽速增加。由此可推断白马矿酸解钛液抽速慢的原因之一是因其使用白马矿中镁含量较高。当掺入磁选回收矿时,钛液中的硅钙含量相应增高,镁含量高导致相同絮凝状态的硅酸不易沉降,而硅酸胶体在过滤过程中易堵塞滤布,两者综合效果最终导致白马矿与磁选回收矿混合使用时钛液抽速较高。

表 5 (镁含量对抽速的影响 Table 5 Effect of magnesium content on filtration rate

编号	沉降时间/h	絮凝剂加量/%	氧化镁加量/(g·L-1)	抽速/min
1	2	0.001 5	0	2
2	2	0.001 5	1	3
3	2	0.001 5	2	4
4	2	0.001 5	3	5

3 结论

- 1) 磁选回收矿中二氧化钛品位约 38%, 主要物相为钛铁矿约占 65%, 钛主要赋存在钛铁矿中约占 87%, 其次存在石英和金红石中, 少量存在于其他硅酸盐中。
- 2) 磁选回收矿粒度较小,表面具有较多裂纹,易于与硫酸充分接触,单独酸解具有较好的酸解性能,但是其酸解钛液浓度较低不利于后期浓缩。
- 3) 磁选回收矿可与攀枝花 PT20 矿、白马 20 矿等进行混合酸解,对酸解率无不良影响,但和含镁较高的白马矿混合酸解时,钛液不易沉降。综合考虑酸解率和钛液过滤效果,在钛精矿中掺入 10%~15% 磁选回收矿,可较好利用磁选回收矿且对生产效率影响较小。
- 4) 建议严格控制球磨后矿粉粒度范围的基础上,将磁选回收矿与攀枝花 PT20 矿按 1:7~1:9 比例混合酸解,尽量不与含镁较高的白马 20 矿进行混合酸解。

参考文献

- [1] Yang F, Hlavacek V. Effective extraction of titanium from rutile by alow-temperature chloride process[J]. AIChE Journal, 2000, 46(2): 355–360.
- [2] Liao Xin, Yang Shaoli, Ma Lan, *et al.* Comparison and analysis of sulfuric acid process titanium dioxide prepared with titanium concentrate and titanium slag as raw materials respectively[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(10): 7–11. (廖鑫, 杨绍利, 马兰, 等. 以钛精矿和钛渣为原料制备硫酸法钛白粉的对比分析[J]. 无机盐工业, 2019, 51(10): 7–11.)
- [3] Gao Jian. Discussion on phase transformation characteristics of titanium concentrate during continuous acidolysis process[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(12): 8–15. (高健. 钛精矿连续酸解过程中物相变化特征探讨[J]. 冶金分析, 2019, 39(12): 8–15.)
- [4] Guo Huiliang, Cao Bo, Yu Yaojie, *et al.* Recovery and utilization of waste residue of titanium dioxide acid hydrolysis[J]. China Coatings, 2017, 32(8): 59–62. (郭会良, 曹波, 于耀杰, 等. 硫酸法钛白粉酸解废渣的回收利用[J]. 中国涂料, 2017, 32(8): 59–62.)
- [5] Meng Fancheng, Xue Tianyan, Liu Yahui, *et al.* Recovery of titanium from undissolved residue (tionite) in titanium oxide industry via NaOH hydrothermal conversion and H₂SO₄ leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1696–1705.
- [6] Yin Jianping He Tingting Tang Mingjie, *et al.* Titanium leaching from waste residues of titanium white acid hydrolysis[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2017, (6): 20–23. (尹建平, 何婷婷, 唐明洁, 等. 钛白酸解废渣中钛的浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017, (6): 20–23.)