

钛铁矿直接还原回收铁同步 制备钛酸钙的研究

李 刚¹, 寇 珏^{1*}, 孙体昌¹, 李小辉^{1,2}

(1. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083; 2. 曲靖师范学院文化旅游学院, 云南 曲靖 655011)

摘 要:研究了钛铁矿煤基包埋法直接还原铁同步制备钛酸钙过程中钛的物相转化和钛酸钙的生成机制, 阐明了添加剂碳酸钙用量和焙烧温度等因素对还原铁和钛酸钙的影响规律和作用机理。结果表明, 含 60% 碳酸钙的钛铁矿生球团在 1 400 °C 下煤基包埋法恒温焙烧 180 min, 可以在制得直接还原铁的同时使钛以纯钛酸钙的形式产出。在添加剂碳酸钙的作用下, 焙烧温度>1 300 °C 时, 钛酸钙开始作为主要含钛物相产出, 试验得出的最佳焙烧温度为 1 400 °C。随着碳酸钙用量的增加, 焙烧产物中黑钛石的含量逐渐减少, 钛酸钙的含量逐渐增多。但是碳酸钙用量大会导致还原铁颗粒变细, 不利于后续的磨矿磁选分离。实验室条件下通过两段磨矿磁选最终获得还原铁产品 TFe 品位为 81.86%、回收率为 91.27%, 钛酸钙产品中 Ti 品位为 26.95%、钛酸钙含量为 76.37%, 钛的回收率为 90.15%。

关键词:钛铁矿; 直接还原; 煤基包埋法; 焙烧; 钛酸钙; 还原铁

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)04-0023-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.04.005

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Simultaneous preparation of calcium titanate from ilmenite by direct reduction and recovery of iron

Li Gang¹, Kou Jue^{1*}, Sun Tichang¹, Li Xiaohui^{1,2}

(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Faculty of Culture and Tourism, Qujing Normal University, Qujing 655011, Yunnan, China)

Abstract: The paper studied the phase transformation of titanium and the formation mechanism of calcium titanate during the simultaneous preparation of calcium titanate by direct reduction of iron from ilmenite coal-based embedding method, and clarified the influence of additives such as calcium carbonate dosage and roasting temperature on reduced iron and titanium. The influence law and mechanism of calcium acid. The results show that the raw ilmenite pellets containing 60% calcium carbonate are roasted at a constant temperature of 1 400 °C for 180 min by the coal-based embedding method, which can produce direct reduced iron while simultaneously producing titanium in the form of pure calcium titanate. Under the action of the additive calcium carbonate, when the calcination temperature is >1 300 °C, calcium titanate begins to be produced as the main titanium-containing phase, and the best calcination temperature obtained by the experiment is 1 400 °C. As the amount of calcium carbonate increases, the content of black titanite in the calcined product gradually decreases, and the content of calcium titanate

收稿日期: 2021-07-29

基金项目: 国家自然科学基金(51674018)资助项目。

作者简介: 李刚(1996-), 男, 硕士研究生, 长期从事矿物加工方面的研究工作, E-mail: 2607790196@qq.com; * 通讯作者: 寇珏(1981-), 女, 教授, 博士生导师, 长期从事矿物加工方面的教学和研究工作, E-mail: koujue@ustb.edu.cn。

gradually increases. However, the large amount of calcium carbonate causes the reduced iron particles to become finer, which is not conducive to the subsequent grinding and magnetic separation. Under laboratory conditions, the TFe grade of the reduced iron product is 81.86% and the recovery rate is 91.27%. The grade of Ti in the calcium titanate product is 26.95%, the content of calcium titanate is 76.37% and the recovery rate of titanium is 90.15%.

Key words: ilmenite, direct reduction, coal-based embedding method, roasting, calcium titanate, reduced iron

0 引言

直接还原-磁选技术可以在低于铁矿石的熔融温度下将铁矿物还原成金属铁,焙烧产物经过磨矿、磁选可实现金属铁与其他非磁性组分的分离,目前已应用于高磷鲕状赤铁矿、褐铁矿、钒钛磁铁矿等多种复杂难选铁矿资源的加工与利用过程中^[1-6]。由于该工艺产品为金属铁,可直接作为电炉炼钢的原料,因此省掉了高炉炼铁环节,缩短了工艺流程,为复杂难选铁矿资源提供了新的方向和思路^[7-8]。

孙体昌等人^[9-11]的研究发现,在钒钛磁铁矿直接还原过程中添加钙盐或镁盐,可以在获得直接还原铁的基础上,将钛转化为钛酸钙或钛酸镁,磁选分离后经过酸浸提纯,可以作为陶瓷材料。李小辉^[12]采用直接还原-磁选工艺,将钒钛磁铁矿与碳酸钙混合造球,在碳酸钙用量为 18%,焙烧温度为 1 400 ℃,褐煤用量为 70%,焙烧时间为 180 min 的条件下进行包埋焙烧,磁选分离得到了铁品位为 90.95%,铁回收率为 92.21% 的还原铁和纯度为 68% 左右的钛酸钙。陈超^[13]采用直接还原-磁选工艺,以钒钛磁铁矿为原料,氧化镁为添加剂,在焙烧温度为 1 250 ℃,焦炭用量为 100%,焙烧时间为 180 min 的条件下,磁选分离后得到了铁品位为 92.54%,铁回收率为 94.67% 的还原铁和钛酸镁。上述研究发现,经过直接还原磁选得到的钛酸钙或钛酸镁主要是钒钛磁铁矿中的钛铁矿成分与含钙或含镁的添加剂反应形成的,焙烧后得到的钛酸钙或钛酸镁虽然比较纯净,但是在磁选过程中仍有部分 Fe 会进入钛酸钙或钛酸镁中,同时原矿中的非磁性杂质也会留在钛酸钙或钛酸镁中,从而降低钛产品的纯度。

钛酸钙具有十分稳定的晶体结构,可以用作介电陶瓷的原料^[14],可用于制造小型高容量的陶瓷电容器^[15];同时钛酸钙是稳定、高效的光催化材料,也受到了广泛的关注^[16-17]。目前钛酸钙的制备方法主要有固相合成法^[18]、溶胶凝胶法^[19]、水热法^[20]、化学共沉淀法^[21]、熔盐法^[22]等,其中固相反应法操作简

单、成本低,应用最为广泛,但该方法主要是以二氧化钛和碳酸钙为原料进行反应,流程相对较长。如果能够直接通过直接还原焙烧-磁选分离提纯出钛酸钙,则可以极大简化工艺流程,实现钛酸钙的短流程制备。

笔者以钒钛磁铁矿中的主要含钛矿物钛铁矿为研究对象,深入探讨了直接还原过程中钛的物相转化和钛酸钙的生成机制,通过对热力学分析、碳酸钙用量以及焙烧温度等研究,阐明了碳酸钙用量和焙烧温度等因素对还原铁和钛酸钙的影响规律和作用机理,确定了最佳的钛酸钙生成条件,为其短流程制备提供理论基础和技术支撑。

1 原料性质与研究方法

1.1 原料性质

1.1.1 钛铁矿精矿试样性质分析

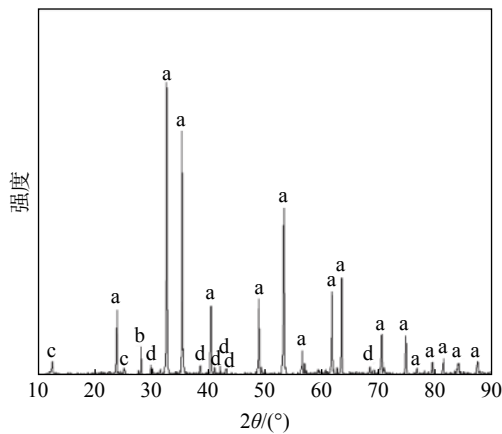
本研究的试验原料是攀西某地的钛铁矿精矿(以下简称试样)。试样的粒度组成如表 1 所示,由表 1 可知该矿中-0.074 mm 粒级占 79.72%。试样的化学组成见表 2,其中 TiO₂ 含量为 45.28%,TFe 含量为 29.01%;试样中 MgO、SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量分别为 4.91%、2.24% 和 0.89%。试样的 XRD 衍射分析结果如图 1 所示,其中主要的金属矿物为钛铁矿(FeTiO₃),还有少量石英(SiO₂)、镁绿泥石((Mg₂Al)(AlSiO₃)(OH)₄)和辉石(CaMgSi₂O₆)。试样中的 CaO 含量为 0.55%,含钙矿物主要为辉石。

表 1 试样粒度组成
Table 1 Grain size composition of samples

粒级/mm	含量/%
+0.074	20.28
-0.074 ~ +0.045	31.19
-0.045 ~ +0.038	32.98
-0.038	15.55
合计	100

表 2 试样的主要化学组成
Table 2 Main chemical compositions of samples

TiO ₂	TFe	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	S	V ₂ O ₅
45.28	29.01	4.91	2.24	0.89	0.610	0.55	0.15	0.058



a-钛铁矿 (FeTiO₃); b-石英 (SiO₂); c-镁绿泥石 ((Mg₂Al)(AlSiO₅)(OH)₄); d-辉石 (CaMgSi₂O₆)
图 1 试样的 XRD 衍射图谱及分析

Fig. 1 XRD diffraction pattern and analysis diagram of the sample

1.1.2 还原剂及添加剂性质分析

试验所用还原剂为四川某地块状烟煤, 经过破碎得到-2 mm 的细粒烟煤, 该烟煤的空干基固定碳含量为 62.24%、挥发分为 30.92%、灰分为 4.69%、

水分为 2.15%。

试验所用添加剂为碳酸钙, 采购自国药集团化学试剂有限公司, 纯度为分析纯。

1.2 试验方法

单个生球制备所用试样量为 100 g, 添加剂碳酸钙用量按照占试样总质量的百分比表示。100 g 试样与不同用量的碳酸钙在玛瑙研钵中充分研磨、混匀, 并添加占物料总质量比例为 20% 的水, 加水后的物料再次混合均匀压制成型为单个湿球, 制备好的湿球在 105 ℃ 的烘箱中烘干 4 h 后得到试验所用生球。

生球的焙烧-磁选流程如图 2(a) 所示。单次试验取 3 个生球放入坩埚中, 用占试样总质量 70% 的还原剂烟煤进行包埋(图 2(b))。坩埚上端加盖以保证还原气氛, 预先设定好马弗炉 (BFX16-B) 的升温程序, 以 10 ℃/min 的升温速率进行加热, 待温度达到预定温度时放入坩埚, 待温度再次达到设定温度时开始计时, 焙烧 3 h 后立即取出, 在室温下自然冷却得到焙烧球。

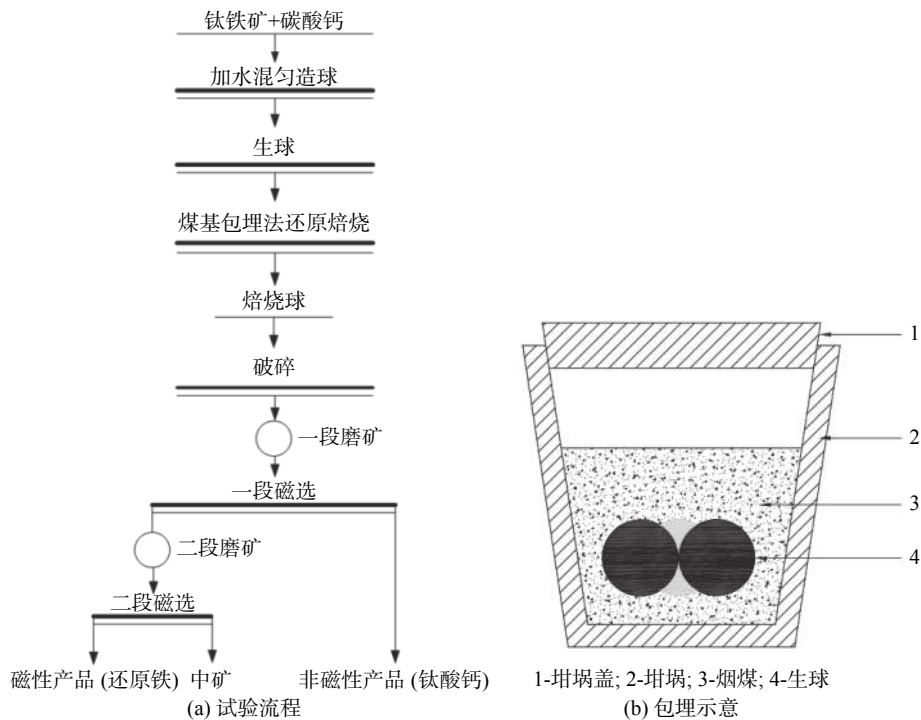


图 2 试验流程及包埋示意
Fig. 2 Schematic diagram of embedding and test flow chart

焙烧球完全冷却后破碎至-2 mm, 破碎产品进行两段磨矿两段磁选, 磨矿采用三辊四筒棒磨机(RK/BM-1.0L), 磨矿浓度为 67%, 一段磨矿细度为-0.015 mm 占 56.07%, 一段磁选采用磁选管(XCGS-73), 磁场强度为 263 kA/m; 一段磁选精矿进行二段磨矿, 磨矿细度为-0.015 mm 占 98.64%, 二段磁选的磁场强度为 80 kA/m。一段磁选所得非磁性产品为钛酸钙, 二段磁选得到的磁性产品为还原铁, 二段磁选得到的非磁性产品为中矿。

1.3 分析测试方法

采用扫描电子显微镜(Carl ZeissEVO18)观察样品中还原铁、铁矿物、钛矿物的微观形态, 同时采用能谱分析仪(Bruke XFlash Detector 5010)检测焙烧球的元素组成。

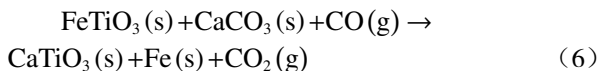
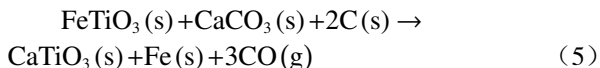
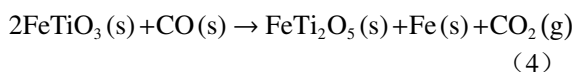
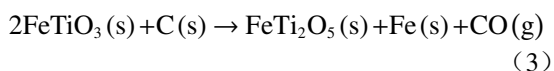
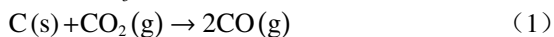
采用 X 射线粉晶衍射(XRD)进行试样及焙烧球的物相分析。研究所用 XRD 设备为日本理学 Ultima IV 型, Cu 靶, 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。样品制备方法为取代表性焙烧球样品, 利用制样机将其制成-0.074 mm 的粉状样品。

利用 image J 软件对低倍数下的 SEM 图片中的矿物颗粒进行粒径分析与统计。通过调整阈值将图片二值化处理, 对识别到的矿物颗粒进行统计并计算每个颗粒的面积, 将识别出来的面积作为等效圆的面积, 并转化成当量圆的直径, 最后根据当量圆直径的频数分布来确定矿物颗粒的粒级分布。

2 试验结果与讨论

2.1 直接还原过程的热力学分析

直接还原过程初期还原剂在高温条件下发生布多尔反应(1), 同时 C/CO 与钛铁矿之间发生反应(3)/(4)生成 FeTi_2O_5 ; 在有添加剂碳酸钙存在的条件下, CaCO_3 一方面分解生成 CaO, 另一方面与钛铁矿反应生成 CaTiO_3 , 反应过程如(2)、(5)和(6)所示。



采用 Factsage 中的 reaction web 模块对试样直接还原过程的主要反应进行了热力学计算, 得到各反应标准吉布斯自由能与温度的变化关系, 结果如图 3 所示。

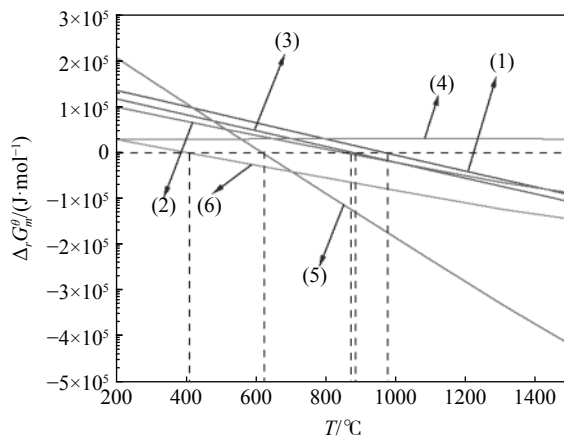


图 3 直接还原过程各反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 与 T 关系
Fig. 3 Relationship between $\Delta_r G_m^\circ$ and T in the direct reduction process

从图 3 热力学计算结果可知, 反应(1)在高于 978 °C 时可以自发进行; 反应(2)在高于 873 °C 时可以自发进行; 反应(3)在高于 884 °C 时可以自发进行; 在 200 ~ 1 500 °C 时, 反应(4)的标准吉布斯自由能均大于零, 说明该温度下反应(4)难以进行自发反应; 反应(5)在高于 623 °C 时可以自发进行; 反应(6)在高于 410 °C 时可以自发进行。

反应(5)和反应(6)能自发进行的温度低于反应(3), 而且温度在 884 ~ 1 500 °C 时, 反应(4)不能自发进行, 反应(3)的吉布斯自由能高于反应(5)和反应(6), 因此说明加入碳酸钙会更利于钛铁矿直接还原过程的进行。同时, 碳酸钙的加入, 使钛铁矿的还原产物从黑钛石(FeTi_2O_5)和直接还原铁(Fe)转变成了钛酸钙(CaTiO_3)和直接还原铁(Fe), 使铁钛物相分别富集于不同矿物中, 为钛铁分离提供了条件。

2.2 不同碳酸钙用量条件下 Fe 与 Ti 的物相转化机制

2.2.1 不同碳酸钙用量下 Fe 和 Ti 的物相变化

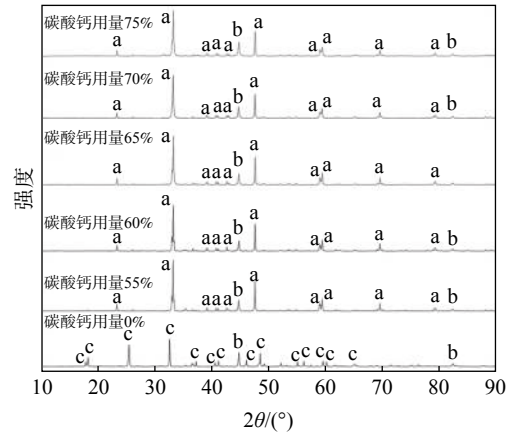
图 4 是焙烧温度 1 400 °C、焙烧时间 3 h、烟煤用量 70% 的固定条件, 碳酸钙用量为 0%、55%、60%、65%、70%、75% 时焙烧产物的 XRD 图谱及其分析结果。从图 4 可以明显看出, 碳酸钙用量的变化影响了焙烧产物中 Fe、Ti 的物相转化, 在没有加入碳酸钙时, 直接还原产物中主要是还原铁(Fe)和黑钛石($(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.46}\text{Mg}_{0.21})(\text{Ti}_{1.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_5$), 而在添加

碳酸钙后, 直接还原的产物主要是还原铁 (Fe) 和钛酸钙 (CaTiO_3)。此时焙烧产物中的 Fe 主要是以还原铁的形式存在, Ti 主要以钛酸钙的形式存在, 说明加入碳酸钙会使 Ti 的存在形式发生变化。研究表明碳酸钙用量为 55% 时, 黑钛石的衍射峰全部消失, 焙烧产物中只有还原铁和钛酸钙。

2.2.2 不同碳酸钙用量条件下直接还原铁颗粒微观形貌

图 5 是不同碳酸钙用量时直接还原产物的 SEM-EDS 形貌。其中图 5(a) 是不添加碳酸钙时的 SEM 图像, 其中相对较亮的白色部分为还原铁, 根据图中点 1 的 EDS 能谱可知白色颗粒中除了 Fe 没有其他元素存在, 说明这部分是还原铁且非常纯净。由图 5(a) 中相对较暗的灰色颗粒点 2 的 EDS 能谱可知该颗粒中的主要元素组成是 Fe、Mg 和 Ti。由文献^[23]可知, 黑钛石常见于钒钛磁铁矿、钛铁矿精矿还原球团中, 由于熔炼配料、还原气氛和温度的

不同, 黑钛石中 Fe、Mg 和 Ti 的元素会有所区别, 此处可以确定该较暗的灰色颗粒主要为黑钛石。



a-钛酸钙 (CaTiO_3); b-还原铁 (Fe); c-黑钛石

$((\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.46}\text{Mg}_{0.21})(\text{Ti}_{1.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_5)$

图 4 不同碳酸钙用量下焙烧产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of roasted ores with different calcium carbonate contents

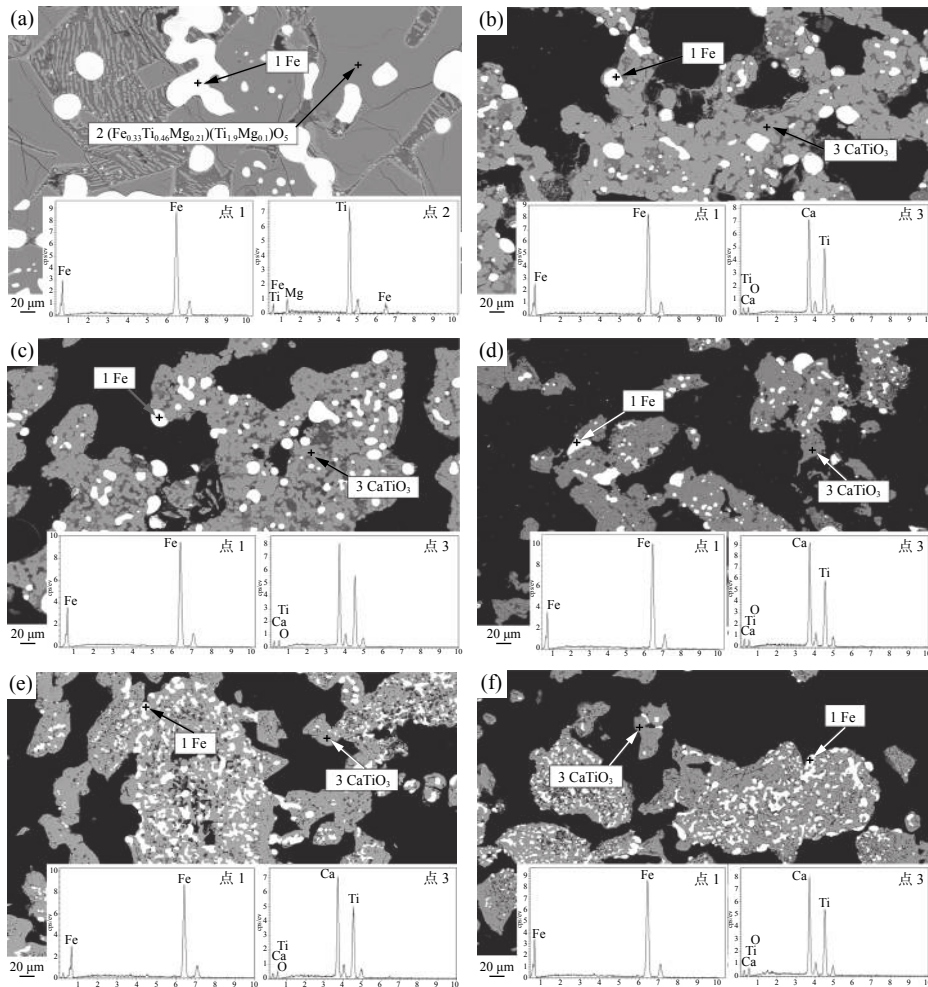


图 5 不同碳酸钙用量时直接还原产物的 SEM-EDS 形貌

Fig. 5 SEM-EDS morphologies of direct reduction products with different amount of calcium carbonate

图 5(b)~(f) 分别是碳酸钙用量为 55%、60%、65%、70% 和 75% 的 SEM-EDS 形貌, 根据各图中点 1 的 EDS 能谱可知白色颗粒中除了 Fe 没有其他元素存在, 说明这部分是还原铁且非常纯净。而根据各图中点 3 的 EDS 能谱可知浅灰色颗粒中的元素是 Ca、Ti 和 O, 并无其他元素存在, 因此确定该浅灰色颗粒为钛酸钙。

碳酸钙用量从 55% 提高到 75% 时, 焙烧产物都可以生成纯净的还原铁和钛酸钙, 但是还原铁和钛酸钙的微观差异却较大。当碳酸钙用量为 55% 和 60% 时, 还原铁和钛酸钙颗粒呈规则粒状分布且边界明显。当碳酸钙用量增加到 65% 时, 铁颗粒仍呈规则的粒状存在, 但还原铁和钛酸钙的边界开始不易区分。当碳酸钙用量提高到 70% 和 75% 的时候, 还原铁和钛酸钙都呈不规则的形状存在, 已经没有了明显边界。

还原铁和钛酸钙的分离是通过磨矿-磁选的方式实现的, 所以还原铁的粒度分布对磨矿实现钛铁分离也具有十分重要的影响。为此利用 image J 软件对不同碳酸钙用量下的还原铁颗粒进行统计, 其粒度分布如图 6 所示。

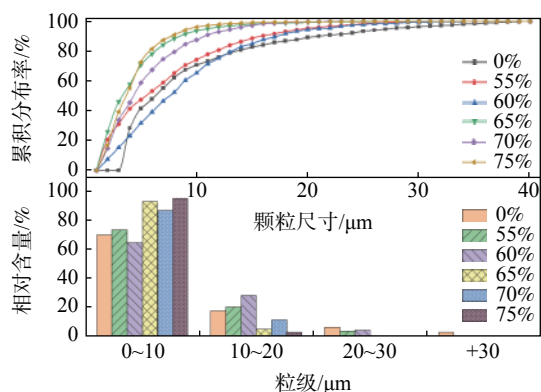


图 6 不同碳酸钙用量条件下焙烧矿中铁颗粒的粒度分布
Fig. 6 Particle size distribution of iron in roasted ore with different calcium carbonate content

从图 6 可以看出, 无论是否添加碳酸钙, 焙烧产物中 50% 以上的铁颗粒粒度都在 10 μm 以下。其中碳酸钙用量为 60% 时焙烧矿中粒度小于 10 μm 的铁颗粒含量为 65.37%。随着碳酸钙用量的增加, 铁颗粒粒度有明显的降低趋势。碳酸钙用量提高到 75% 时粒度小于 10 μm 的铁颗粒含量增加到 96.12%, 仅有不到 4% 的铁颗粒粒度大于 10 μm。碳酸钙用量为 0%、55% 和 60% 时焙烧矿中粒度大于 20 μm 的铁颗粒占比分别为 10.83%、4.67% 和

5.59%, 碳酸钙用量增大为 65%、70% 及 75% 时, 焙烧矿中大于 20 μm 的颗粒占比分别下降到 0.71%、0.36% 和 0.27%。说明了随着碳酸钙用量增加, 焙烧产物中还原铁颗粒的粒度会变细, 这会导致焙烧矿中还原铁颗粒磨矿解离困难, 使直接还原铁品位难以提高, 影响钛铁分离效果。而在直接还原过程中碳酸钙的加入会使其分解成氧化钙和二氧化碳, 有研究表明^[24-25], 氧化钙对钛铁矿还原有催化作用, 是良好的助熔剂, 同时使金属还原的活化能降低, 加快其界面的反应速率。同时, 也有指出是改善碳表面活性, 从而加速布多尔反应, 其速度随温度的升高而降低。但是随着用量增多, 体系的黏度会增大, 流动性变差, 这也是铁颗粒变细的原因, 体系黏度过大, 导致铁颗粒不能聚集长大。

图 7 是碳酸钙用量为 55%、60% 时焙烧矿中各组分的局部扫描电镜图像与 EDS 能谱分析结果。

由图 7 可知, 在碳酸钙用量为 55% 时, 除了图 5 中提到的直接还原铁(点 1)钛酸钙(点 3)之外, 焙烧产物中还存在钛酸镁(点 4)。根据李小辉的研究^[26], 钛酸镁的产出原因是含 Ca 化合物用量不足, 导致钛铁矿与含 Mg 矿物发生反应从而生成钛酸镁。图 7 中产出的钛酸镁包裹部分的钛酸钙和还原铁, 单体解离困难, 容易导致还原铁产品中 Mg 和 Ti 含量的增加。碳酸钙用量升高到 60% 时, 焙烧矿中没有再出现钛酸镁, 说明针对此种钛铁矿的最佳钛酸钙用量应控制在 60% 左右, 保证钛元素仅以钛酸钙的形式产出。根据图 7 的结果, 碳酸钙用量 55% 和 60% 的时候焙烧矿中都出现了辉石(点 5), 辉石粒度小于 10 μm, 是直接还原焙烧产品中无法避免的杂质组分, 夹杂于钛酸钙和还原铁的空隙中。

因此该钛铁矿中添加 60% 碳酸钙进行直接还原焙烧, 是保证直接还原铁和钛酸钙纯度和粒度的最佳添加剂用量。

2.3 不同焙烧温度条件下 Fe 与 Ti 的物相转化机制

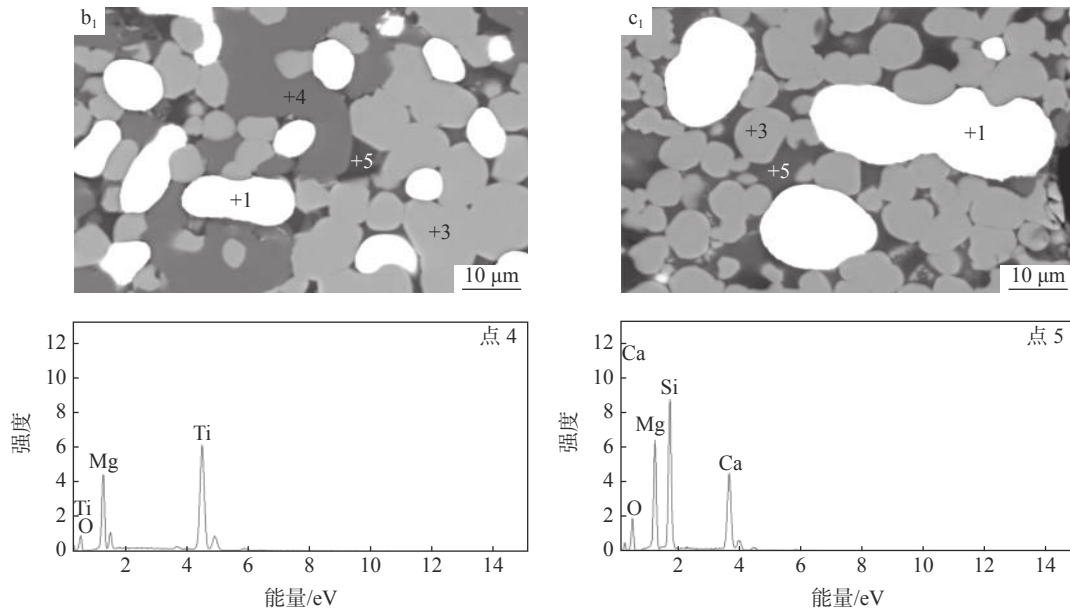
2.3.1 不同焙烧温度条件下直接还原产物的物相变化

图 8 是固定碳酸钙用量 60%、焙烧时间 3 h 和烟煤用量 70% 的条件下, 焙烧温度分别为 1 100、1 200、1 300、1 400、1 500 °C 时焙烧产物的 XRD 图谱及其分析结果。由图 8 可知, 直接还原焙烧温度对焙烧产物的物相组成有很重要的影响作用。

在 1 100 °C 时, 焙烧产物主要是黑钛石 ($\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_5$)、还原铁、氧化钙以及钛酸钙, 说明该温度下碳酸钙发生分解反应生成了氧化钙, 同时

发生了钛铁矿的直接还原反应(生成黑钛石)以及钛铁矿与碳酸钙的直接还原反应(生成钛酸钙)。随着温度升高到 1 400℃ 时,黑钛石的衍射峰和氧化钙的衍射峰逐渐消失,钛酸钙的衍射峰逐渐增强,说明温度升高有利于进行钛铁矿与碳酸钙的直接还原

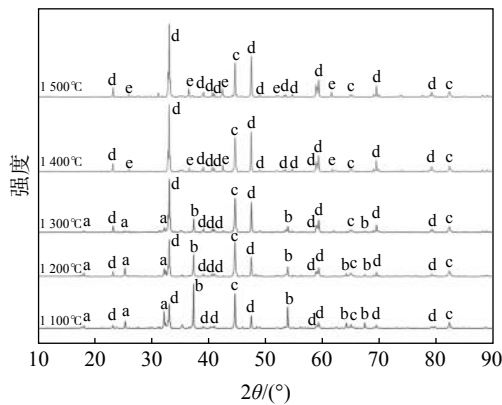
反应,结合上述分析结果可知,随着温度的升高,钛铁矿和碳酸钙的直接还原反应(反应(5)、反应(6))相比钛铁矿的直接还原反应(反应(3)、反应(4))的标准吉布斯自由能更低,所以升高温度更加有利于向反应(5)、反应(6)进行,所以钛酸钙的衍射峰增强。



(b₁) 碳酸钙用量 55%; (c₁) 碳酸钙用量 60%; 点 1-还原铁(Fe); 点 3-钛酸钙(CaTiO₃); 点 4-钛酸镁(MgTi₂O₆); 点 5-辉石(CaMgSi₂O₆)

图 7 碳酸钙用量 55% 和 60% 的 SEM-EDS 形貌

Fig. 7 SEM-EDS morphologies of 55% and 60% calcium carbonate



a-黑钛石($\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_3$); b-氧化钙(CaO); c-还原铁(Fe); d-钛酸钙(CaTiO_3); e-辉石($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)

图 8 不同焙烧温度条件下焙烧产物的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of calcined products at different calcination temperatures

2.3.2 不同焙烧温度条件下直接还原产物微观结构变化的影响研究

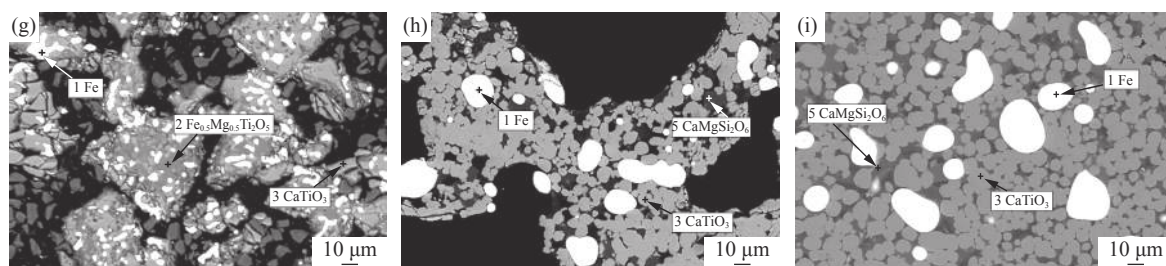
由 XRD 分析结果可知,在 1 100℃、1 200℃ 生成钛酸钙的衍射峰强度非常低,焙烧温度升至 1 300℃ 以上钛酸钙衍射峰强度才逐渐增强,因此只分析了焙烧温度为 1 300、1 400、1 500℃ 条件下

对直接还原产物的影响,结果如图 9 所示。

由图 9 可知,焙烧温度在 1 300、1 400、1 500℃ 时焙烧产物中都产出了直接还原铁(点 1)和钛酸钙(点 3),且在对应的 EDS 能谱中没有发现其他杂质元素,说明产物是纯净的直接还原铁和钛酸钙。

在焙烧温度 1 300℃ 时,除了钛酸钙和还原铁颗粒之外,焙烧产物中还存在黑钛石(点 2),产出的黑钛石会包裹部分钛酸钙和还原铁,各矿物之间的边界不明显,单体解离困难;而且含 Ti 矿物存在于不同矿物之间,不利于钛铁分离。当焙烧温度提高到 1 400、1 500℃ 时,黑钛石消失,含 Ti 矿物仅以钛酸钙形式存在,说明了尽管有碳酸钙作为添加剂,也必须达到足够温度才能使钛铁矿被还原成直接还原铁和钛酸钙。另外,在图 9(h)和图 9(i)中还发现了辉石(点 5),这是直接还原过程不可避免的杂质组分,且常夹杂于钛酸钙和直接还原铁的空隙中。

利用 image J 软件分析了焙烧温度为 1 300、1 400、1 500℃ 时焙烧矿中铁颗粒的粒度分布,如图 10 所示。



(g) 焙烧温度 1300 °C; (h) 焙烧温度 1400 °C; (i) 焙烧温度 1500 °C

图 9 不同温度时直接还原产物的 SEM-EDS 形貌

Fig. 9 SEM-EDS morphologies of direct reduction products at different temperatures

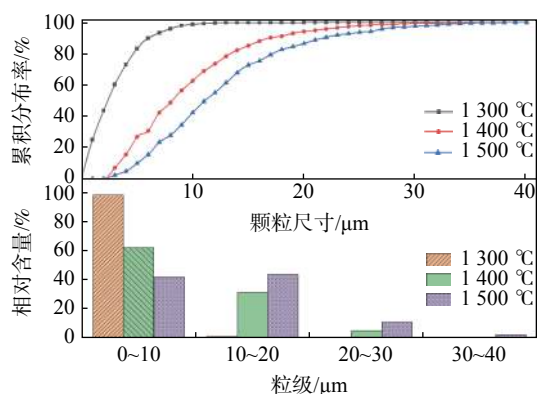


图 10 不同焙烧温度条件下焙烧矿中的铁颗粒粒度分布

Fig. 10 Distribution of iron particle size at different roasting temperatures

由图 10 可以看出,焙烧温度对铁颗粒的大小有着十分重要的影响。在 1 300 °C 时焙烧矿中铁颗粒粒径小于 10 μm 的含量为 98.71%。随着焙烧温度的升高,铁颗粒有明显的聚集长大的趋势。当焙烧温度升高到 1 500 °C 时,粒径小于 10 μm 的含量降低到 42.32%。焙烧温度在 1 300、1 400、1 500 °C 时,焙烧矿中 10~20 μm 的占比分别为 1.21%、31.55% 和 44.16%,大于 20 μm 的占比分别为 0.08%、5.25% 和 13.10%。说明了随着焙烧温度升高,焙烧产物中的铁颗粒会长大变粗,会更加有利于还原铁的磨矿解离。

另外,随着温度的升高,铁颗粒也逐渐长大,但是在试验过程中发现,温度达到 1 500 °C 时,焙烧球会变得特别硬,破碎难度大,结合 XRD 和扫描电镜的结果来看,在 1 400 °C 已经达到生成钛酸钙的目的,同时铁钛也分别富集在不同矿物中,铁颗粒也已经聚集长大,因此最终确定 1 400 °C 为最佳焙烧温度。

2.4 还原铁和钛酸钙的分离

通过碳酸钙用量和焙烧温度对直接还原产物影响的研究,确定了碳酸钙用量 60%、焙烧温度 1 400 °C

为最佳条件,在该条件下对还原铁和钛酸钙进行磨矿磁选分离。由于钛铁产品粒度较细且不均匀,因此选用了两段磨矿两段磁选,一段主要回收钛酸钙,二段富集回收还原铁。最终磁选分离获得还原铁产品 TFe 品位为 81.86%、回收率为 91.27%,钛酸钙产品 Ti 品位为 26.95%、回收率为 90.15%,所得钛酸钙纯度为 76.37%。

3 结论

1) 在热力学分析的过程中,证明了添加碳酸钙相比不添加时反应的标准吉布斯自由能更低,更有利于钛铁矿直接还原反应的进行,并且通过控制碳酸钙用量和焙烧温度可以保证 Ti 仅以钛酸钙一种物相的形式存在。

2) 随着碳酸钙用量的增加,黑钛石物相逐渐减少,钛酸钙物相增多,适量的碳酸钙会促进反应的进行,但是用量过多会导致体系黏度增大,使还原铁产品颗粒急剧变细,最终确定碳酸钙用量 60% 是保证直接还原铁和钛酸钙纯度和粒度的最佳添加剂用量。

3) 焙烧温度对直接还原过程影响较大,在温度低于 1 300 °C 时生成钛酸钙和黑钛石无法进行铁钛分离,直至温度大于 1 300 °C 时,Ti 的主要物相才是钛酸钙,同时温度在 1 300 °C 时生成的还原铁颗粒较细,随着温度升高铁颗粒聚集长大,但温度在 1 500 °C 时焙烧产物过硬,难以破碎,最终确定最佳焙烧温度为 1 400 °C。

4) 在碳用量 60%、焙烧温度 1 400 °C、焙烧时间 180 min、烟煤用量 70% 的条件下,磁选分离得到还原铁 TFe 品位为 81.86%、回收率为 91.27%,钛酸钙产品中钛品位为 26.95%、回收率为 90.15%,钛酸钙纯度为 76.37%。

参考文献

- [1] Zhang Tao, Song Bing. Research status of preparation of artificial rutile from iron and titanium by reduction grinding separation of ilmenite[J]. *Light Metals*, 2020, (502): 42–44.
(张涛, 宋兵. 钛铁矿还原-磨选法分离铁钛制备人造金红石研究现状[J]. *轻金属*, 2020, (502): 42–44.)
- [2] Guo Yufeng, You Gao, Jiang Tao, *et al.* Solid state reduction behavior of Panzhihua ilmenite[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2010, 41(195): 1639–1644.
(郭宇峰, 游高, 姜涛, 等. 攀枝花钛铁矿固态还原行为[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2010, 41(195): 1639–1644.)
- [3] Wu Shichao, Sun Tichang, Yang Huifen. Study on phosphorus removal of high-phosphorus oolitic hematite abroad by direct reduction and magnetic separation[J]. *Metal Mines*, 2019, 48(11): 109–114.
(吴世超, 孙体昌, 杨慧芬. 国外某高磷鲕状赤铁矿直接还原-磁选降磷研究[J]. *金属矿山*, 2019, 48(11): 109–114.)
- [4] Chen Jiang'an. Mineral transformation law and mechanism in coal-based direct reduction process of low-grade limonite[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
(陈江安. 低品位褐铁矿石煤基直接还原过程矿物转化规律及机理[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.)
- [5] Zhang Jun, Xu Haichuan, Wang Feng, *et al.* New process for utilization of sea sand vanadium-bearing titanomagnetite[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(2): 5–9.
(张俊, 许海川, 王锋, 等. 海砂钒钛磁铁矿高效综合利用新工艺[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(2): 5–9.)
- [6] Xie Zhicheng, Hu Bing, Hu Peiwei. Research on new technology of high-efficient comprehensive utilization of vanadium-titanium magnetite[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(5): 14–21.
(谢志诚, 胡兵, 胡佩伟. 钒钛磁铁矿高效综合利用新工艺研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(5): 14–21.)
- [7] Shen Fengman, Jiang Xin, Gao Jianqiang, *et al.* Situation and prospect on production technology of reduction iron[J]. *Iron and Steel*, 2017, 52(1): 7–12.
(沈峰满, 姜鑫, 高强健, 等. 直接还原铁生产技术的现状及展望[J]. *钢铁*, 2017, 52(1): 7–12.)
- [8] Liu Zhenggen, Chu Mansheng, Tang Jue, *et al.* Research on coal-based direct reduction magnetic separation for characteristic metallurgical resources[C]// *Proceedings of 2014 National Ironmaking Production Technology Conference and Annual Ironmaking Academic Conference (Part 2)*. Zhengzhou: The Chinese Society for Metals, 2014: 413–420.
(柳政根, 储满生, 唐珏, 等. 特色冶金资源煤基直接还原-磁选分离研究[C]//2014年全国炼铁生产技术会暨炼铁学术年会文集(下). 郑州: 中国金属学会, 2014: 413–420.)
- [9] Li Xiaohui, Kou Jue, Sun Tichang, *et al.* Effect of direct reduction time of vanadium titanomagnetite concentrate on the preparation and photocatalytic performance of calcium titanate[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2020, 57(1): 75–86.
- [10] Chen Chao, Sun Tichang, Geng Chao, *et al.* Formation and mechanism of magnesium titanate in the process of ilmenite reduction[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2019, (2): 1–10.
- [11] Li Xiaohui, Kou Jue, Sun Tichang, *et al.* Coal and coke based reduction of vanadium titanomagnetite concentrate by the addition of calcium carbonate[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2021, 42(2): 115–122.
- [12] Li Xiaohui, Kou Jue, Sun Tichang, *et al.* Formation of calcium titanate in the carbothermic reduction of vanadium titanomagnetite concentrate by adding CaCO_3 [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2020, 27(6): 745–753.
- [13] Chen Chao. Study on the formation and mechanism of magnesium titanate during the direct reduction of vanadium titanomagnetite[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
(陈超. 钒钛磁铁矿直接还原过程中钛酸镁生成及机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.)
- [14] Zhao Hongyu. Synthesis and characterization of CaTiO_3 particles with controlled shape and size[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2013.
(赵鸿宇. 形状和尺寸可控的钛酸钙颗粒的制备与表征[D]. 兰州: 兰州大学, 2013.)
- [15] Zhu Haikui, Liu Min, Zhou Hongqing. Effect of additives on CaTiO_3 effect of ceramic properties[J]. *Electronic Components and Materials*, 2005, 24(7): 38–40.
(朱海奎, 刘敏, 周洪庆. 添加剂对 CaTiO_3 陶瓷性能的影响[J]. *电子元件与材料*, 2005, 24(7): 38–40.)
- [16] Peng Mengni, Yan Zhiguo, Yin Xia, *et al.* Progress in perovskite oxide catalysis[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 46(9):

- 212–216.
(彭梦妮, 闫志国, 殷霞, 等. 钙钛矿氧化物催化研究进展[J]. 应用化工, 2020, 46(9): 212–216.)
- [17] Zhang Hongjie. Study on doping of calcium titanate photocatalyst and its electronic structure[D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2010.
(张红杰. 钛酸钙光催化剂掺杂改性及电子结构的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.)
- [18] Han Chong, Yang He, Xue Xiangxin. Photocatalytic property of the solid-phase synthesized titanate calcium[J]. Environmental Chemistry, 2010, 29(5): 831–834.
(韩冲, 杨合, 薛向欣. 固相合成钛酸钙的光催化性能[J]. 环境化学, 2010, 29(5): 831–834.)
- [19] Zeng Pujun, Yu Liping, Qiu Zhongxian, *et al.* Significant enhancement of luminescence intensity of $\text{CaTiO}_3: \text{Eu}^{3+}$ red phosphor prepared by sol-gel method and co-doped with Bi^{3+} and Mg^{2+} [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2012, 64(2): 315–323.
- [20] Gao Qiang, Meng Jie, Yang Ya, *et al.* Zirconium doping in calcium titanate perovskite oxides with surface nanostep structure for promoting photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Surface Science, 2021, 542: 148544.
- [21] Singh D K, Manam J. Structural and luminescence properties of $\text{CaTiO}_3: \text{Eu}^{3+}$ phosphor synthesized by chemical co-precipitation method for the application of solid state lighting devices[C]//AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2016.
- [22] Chen Wanbing, Zhang Shaowei, Wang Zhoufu, *et al.* Fabrication of CaTiO_3 powder by molten salt synthesis[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2007, 117(6): 581–583, 591.
(陈万兵, 张少伟, 王周福, 等. 熔盐合成法制备 CaTiO_3 粉体的研究[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2007, 117(6): 581–583, 591.)
- [23] Hong Bingxin, Fu Wenzhang. Mineralogical characteristics of anosovite solid solution[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2012, 175(3): 55–58, 66.
(洪秉信, 傅文章. 黑钛石固溶体的矿物学特征[J]. 矿产综合利用, 2012, 175(3): 55–58, 66.)
- [24] Yang Shaoli, Sheng Jifu. Ilmenite smelting titanium slag and pig iron technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 196–197.
(杨绍利, 盛继孚. 钛铁矿熔炼钛渣与生铁技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 196–197.)
- [25] Wang Shuai, Guo Yufeng, Zheng Fuqiang, *et al.* Behavior of vanadium during reduction and smelting of vanadium titanomagnetite metallized pellets[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(6): 1687–1696.
- [26] Li Xiaohui. Study on recovering iron and simultaneous forming calcium titanate by direct reduction from vanadium titanomagnetite concentrate[D]. Beijing: Beijing University of science and technology, 2021.
(李小辉. 钒钛磁铁矿精矿直接还原回收铁同步生成钛酸钙的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.)

编辑 杨冬梅

澳大利亚钒业计划每年生产 1.1 万 t 五氧化二钒

澳大利亚钒业公司 (Australian Vanadium Ltd) 打算成为全球性的钒生产商。钒是一种关键金属, 主要用于制造钢铁, 也可能成为电池的一个关键成分。

该公司计划每年生产约 1.1 万 t 五氧化二钒 (V_2O_5), 该项目总经理文森特·阿尔加 (Vincent Algar) 表示, 这可能占全球供应量的 5% 左右。

该计划的矿石来自于高质量的钒钛磁铁矿矿床 Meekatharra, 并送至杰拉尔顿 (Geraldton) 附近的加工厂, 可以做进一步处理, 并雇佣当地员工, 以减少成本, 预计每年生产约 1.1 万 t 五氧化二钒 (V_2O_5)。

从目前的供应情况来看, 这将占全球产量的 4% 至 5%。

该项目目前的开采年限为 25 年 (比之前的预估值增加了 47%), 矿石储量为 3 220 万 t (以 1.05% 的五氧化二钒含量计算, 上涨了 77%), 税前净现值为 9.09 亿澳元 (增加了 184%)。

摘自 <https://luliao.lgmi.com/html/202107/27/7609.htm>