

采用 KOH 亚熔盐处理钛中矿富集钛资源研究

邹 敏, 王琪琳, 江文世

(西昌学院理学院, 四川 西昌 615013)

摘 要: 采用 KOH 亚熔盐处理钛中矿以实现钛资源的富集, 考察了反应温度、反应时间、碱浓度和钛中矿粒度等因素对钛中矿分解情况的影响, 采用 X 射线衍射分析了产物的物相, 得出下述结论: ①采用 KOH 亚熔盐处理钛中矿可实现钛中矿的有效分解, 其较佳工艺参数为搅拌速度 400 r/min, 碱渣质量比 6 : 1, 反应温度为 240 °C, 反应时间 180 min, 碱浓度为 80%, 原料粒度 70~80 μm , 在此反应条件下, 钛中矿中钛的转化率达 99% 以上, 铝的转化率 98% 以上, 硅的转化率在 85% 以上; ②X 射线衍射分析表明, 亚熔盐分解产物经 800 °C 的高温煅烧 3 h 后测得的产物主要为六钛酸钾($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), 说明 KOH 可有效分解钛中矿并去除其中的铝、硅等元素。

关键词: 提钛; 钛中矿; KOH 亚熔盐; 分解率

中图分类号: TD951, TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)05-0030-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.05.004

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on enrichment of titanium resources by treating titanium middling ore with KOH sub molten salt

Zou Min, Wang Qilin, Jiang Wenshi

(College of Science, Xichang University, Xichang 615013, Sichuan, China)

Abstract: The treatment of titanium middling ore with KOH sub molten salt was studied to realize the enrichment of titanium resources. The effects of reaction temperature, reaction time, alkali concentration and particle size on the decomposition of titanium middling ore were investigated, and the phase of the product was analyzed by X-ray diffraction. The following conclusions were drawn. Firstly, the effective decomposition can be realized by treating titanium middling ore with KOH sub molten salt. The better process parameters include stirring speed of 400 r/min, alkali residue mass ratio of 6 : 1, reaction temperature of 240 °C, reaction time of 180 min, alkali concentration of 80%, raw material particle size of 70~80 μm . Under these reaction conditions, the decomposition rate of titanium in the ore is more than 99% , while the decomposition rate of aluminum and silicon is more than 98% and 85%, respectively. Secondly, X-ray diffraction analysis shows that the decomposition product of sub molten salt is mainly potassium hexatitanate ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) after calcination at 800 °C for 3 h, indicating that KOH can effectively decompose titanium middling ore and remove aluminum, silicon and other elements.

Key words: titanium extraction, titanium middling ore, KOH sub molten salt, decomposition rate

收稿日期: 2022-06-30

基金项目: 先进钢铁流程及材料国家重点实验室 2019 年开放性基金(2019018)资助。

作者简介: 邹敏, 1974 年出生, 男, 四川遂宁人, 博士, 教授, 主要从事冶金工程及功能材料制备研究, E-mail: myzou1974@163.com。

0 引言

钛中矿是钒钛磁铁矿选矿尾矿经二次选矿后的产物, 其 TiO₂ 含量在 28%~36%, 这部分产品因 TiO₂ 含量过低而不能直接作为钛白原料加以利用, 一直以来是钒钛磁铁矿综合利用中重大难题和关键技术之一^[1]。

目前针对钛中矿综合利用的相关研究较少, 其中具有代表性的是吴恩辉等人的“盐酸浸出工艺”^[2]和冯海亮等人的^[3]“磁选—重选—浮选联合选矿工艺”。上述工艺虽然都能实现钛中矿中 TiO₂ 的进一步富集, 但都一定程度上存在工艺流程复杂、设备种类较多、生产成本低以及环境污染大等问题, 因此工业化受到限制。

亚熔盐是一种类似于熔盐, 但含有少量水分的

特殊熔体, 其碱金属盐的浓度介于溶液和熔盐之间, 具有反应活性高、沸点高、蒸气压低、性能可控等优点^[4], 是两性金属矿产资源分离提取的有效处理方式。中科院过程所等^[5-8]单位已将亚熔盐体系应用于钒钛磁铁矿的综合利用中, 实现了钛、铁等有价值组分的高效分离。但目前尚未看到采用亚熔盐处理钛中矿的相关报道。

笔者采用 KOH 亚熔盐和钛中矿为原料, 研究了反应温度、反应时间、原料粒度以及亚熔盐浓度、碱矿比和搅拌速度等因素对钛中矿中 TiO₂ 富集情况的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料

选用攀枝花恒誉工贸有限责任公司生产的钛中矿为试验原料, 其化学成分如表 1 所示。

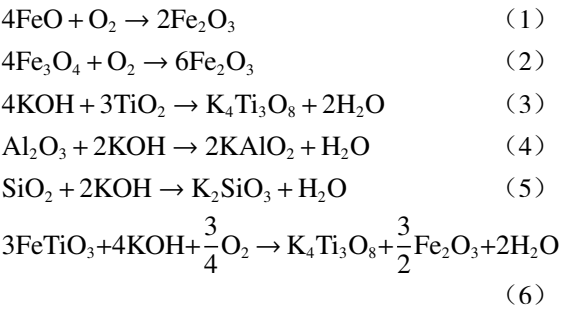
表 1 钛中矿的化学组成
Table 1 Main chemical composition of the titanium middling ore %

TiO ₂	TFe	FeO	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
29.62	33.56	30.08	4.27	8.07	2.29	2.38

此外, 试验中还使用了氢氧化钾(分析纯)、硫酸(分析纯)、盐酸(分析纯)、焦硫酸钾(分析纯)和纯净水等原料。

1.2 试验原理

分析表 1, 可知氢氧化钾熔盐和处理钛中矿过程中发生的主要化学反应如下:



其中铝、硅等杂质元素生成可溶性产物在洗涤过程中可除去, 钛、铁、钙、镁等组分可通过加酸水解等步骤予以分离, 从而实现钛资源的富集。

1.3 试验设备与步骤

试验所使用的反应釜为自制, 由于试验过程是在高温和强碱溶液下进行的, 因此选择不锈钢烧杯为反应容器, 电动搅拌器中的搅拌桨选择不锈钢搅拌桨。由于反应温度为 200 ℃ 以上, 为了防止反应

过程中水分的散失对试验结果造成影响, 在烧杯上盖上一块已按照相应尺寸打好孔的铁片, 分别插入搅拌桨、测温棒和回流冷凝管, 试验装置示意图 1。

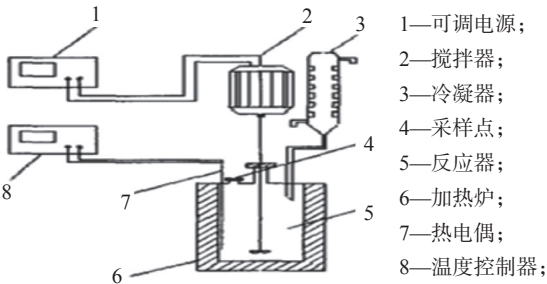


图 1 试验装置示意
Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

称取一定质量的 KOH 固体于反应釜内, 按所需浓度加入一定量的蒸馏水, 将反应釜升温至反应温度, 按一定碱/矿比加入钛中矿, 开启电动搅拌器, 反应一定的时间后关闭电源, 待样品冷却后用 5% 左右的稀盐酸溶解、洗涤、过滤, 用电感耦合等离子体原子吸收光谱 (ICP-AES) 分析滤液中的钛、铝、硅等元素。

1.4 分析测试方法

1) 钛中矿钛分解率的计算

由于钛中矿在氢氧化钾亚熔盐介质中生成的产物钛酸钾 $K_4Ti_3O_8$ 不溶于水, 因此采用稀盐酸与钛酸钾反应后生产可溶性的 $TiOCl_2$, 通过测定 $TiOCl_2$ 水溶液中钛离子的含量来表征钛中矿中钛的分解率。钛中矿在 KOH 亚熔盐中的分解率可按式(7)进行计算^[9]:

$$X_{Ti} \% = \frac{V \times M_{Ti}}{m_p \times \frac{m_2}{m_4} \times C_{Ti} \%} \times 100\% \quad (7)$$

式中, X_{Ti} 为钛中矿分解率, %; V 为用来溶解亚熔盐反应产物的盐酸的体积, L; M_{Ti} 为稀释后的滤液中 Ti 离子的测量浓度, g/mL; m_4 为钛中矿的总质量, g; m_2 为反应所用原料的总质量, g; m_p 为盐酸溶解时称取的亚熔盐反应产物的质量, g; C_{Ti} 为原料中 Ti 的百分含量, %。

2) 硅、铝转化率的计算

本研究采用焦硫酸钾法^[10]对钛中矿进行熔样, 采用电感耦合等离子体原子吸收光谱 (ICP-AES) 分析滤液中的钛、铝、硅等元素, 从而获得钛中矿中各元素含量, 进而计算转化率。

2 试验结果与讨论

2.1 反应温度对钛、铝、硅转化率的影响

反应温度是亚熔盐反应过程中的关键因素之一, 温度过低会降低碳还原产物的分解率, 温度过高一方面会增加能耗, 另一方面会增加亚熔盐体系水分的散失, 使得反应传质流动性变差, 反而不利于反应的进行。固定搅拌速度 400 r/min, 碱矿质量比 6 : 1, 碱浓度为 80%, 钛中矿粒度为 70 ~ 80 μm , 反应时间为 180 min, 考察了反应温度对钛中矿中钛、硅、铝等元素转化率的影响, 结果如图 2 所示。

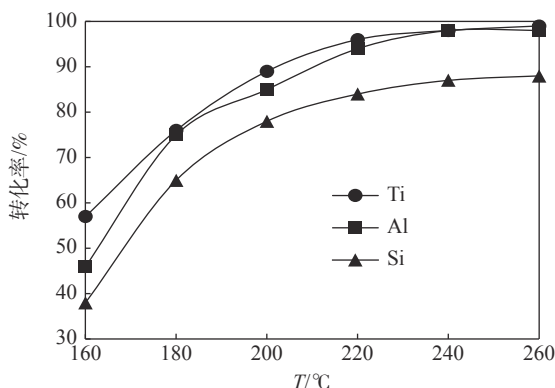


图 2 反应温度对钛、铝、硅转化率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on conversion of Ti, Al and Si

从图 2 可看出, 钛中矿中各元素转化率随反应温度的升高而升高, 当温度超过 200 °C 后, 钛中矿转化率增加缓慢, 当温度 240 °C 后, 钛中矿中钛的转化率达 99%, 说明钛中矿中的钛基本转化完全, 故本研究较佳反应温度为 240 °C。在此温度条件下, 铝的转化率达 97%, 硅的转化率为 87%。

2.2 反应时间对钛、铝、硅转化率的影响

固定搅拌速度 400 r/min, 碱矿质量比 6 : 1, 碱浓度为 80%, 钛中矿粒度为 70 ~ 80 μm , 反应温度为 240 °C, 考察了反应时间对钛中矿中钛、硅、铝等元素转化率的影响, 结果如图 3 所示。

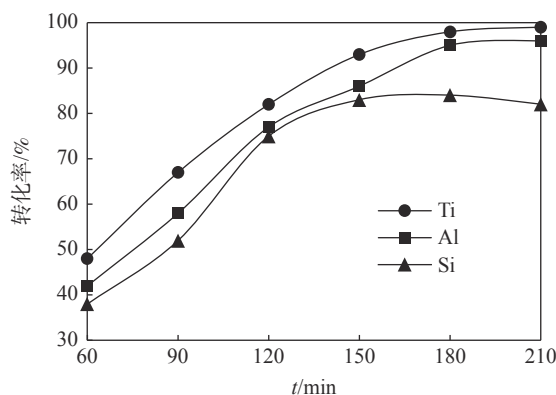


图 3 反应时间对钛、铝、硅转化率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on conversion of Ti, Al and Si

从图 3 可以看出, 随着反应时间的延长, 钛中矿中钛、铝、硅等元素的转化率均呈上升趋势。当反应时间超过 150 min 后, 钛、铝的转化率升高速度减缓, 并在 180 min 左右接近最大值 98% 和 95%。硅的转化率在 150 min 之后逐渐呈下降趋势, 其原因可能是由于反应初期硅与氢氧化钾反应生成可溶性的硅酸盐 (SiO_4^{4-}), 但随着反应时间的延长, 这种四面体结构的 SiO_4^{4-} 数量增多, 离子之间相互聚合生成不溶于水和稀酸的复杂硅酸盐, 导致硅的转化率达到峰值后又随着时间的延长而降低^[10], 综合各种因素考虑, 确定较佳的反应时间为 180 min。

2.3 碱浓度对钛、铝、硅转化率的影响

固定搅拌速度 400 r/min, 碱矿质量比 6 : 1, 钛中矿粒度为 70 ~ 80 μm , 反应温度为 240 °C, 反应时间 180 min, 考察了碱浓度对钛中矿中钛、硅、铝等元素转化率的影响, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 随着碱浓度的增加, 钛、铝、硅三种元素的转化率都呈上升趋势。其中钛的转化率在碱浓度为 80% 左右接近最大值 98%, 在此条件下, Al、Si 的转化率分别为 97% 和 86%。由于碱渣

完全反应的理论质量比约为 1 : 1, 本研究碱质量比 6 : 1, 碱是过量的, 为保证尽可能多的硅从钛中矿中溶出, 故较佳的碱浓度为 80% 左右。

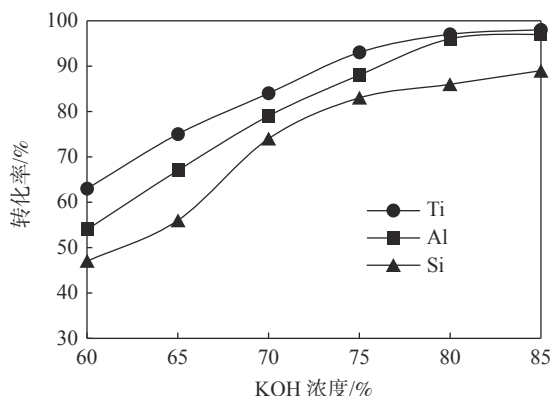


图4 碱浓度对钛、铝、硅转化率的影响

Fig. 4 Effect of KOH concentration on conversion of Ti, Al and Si

2.4 钛中矿粒径对钛、铝、硅转化率的影响

固定搅拌速度 400 r/min, 碱矿质量比 6 : 1, 反应温度为 240 ℃, 反应时间 180 min, 碱浓度为 80%, 考察了钛中矿粒径对钛、铝、硅等元素转化率的影响, 结果如图 5 所示。

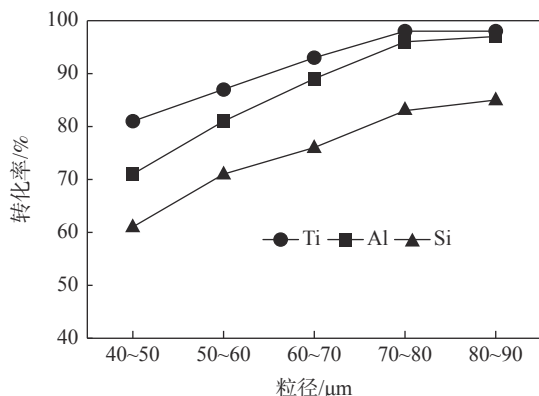


图5 粒度对钛、铝、硅转化率的影响

Fig. 5 Effect of mineral particle size on conversion of Ti, Al and Si

从图 5 可以看出, 随着钛中矿粒径的减小, 钛、铝、硅三种元素的转化率均呈上升趋势。在 70 ~ 80 μm 时, 钛、铝的转化率分别达最大 98% 和 97%, 硅的转化率也有 83%, 说明在此条件下, 钛、铝的反应基本完全, 综合成本等因素考虑, 钛中矿粒径的较佳参数为 70 ~ 80 μm。

2.5 碱矿比对钛、铝、硅转化率的影响

固定搅拌速度 400 r/min, 反应温度为 240 ℃, 反应时间 180 min, 碱浓度为 80%, 钛中矿粒径为

70 ~ 80 μm, 考察了碱矿比对钛、铝、硅等元素转化率的影响, 结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 随着碱矿质量比逐渐增大, 钛、铝、硅三种元素的转化率均呈上升趋势。在碱矿比为 6 : 1 时, 钛、铝的转化率分别达最大 98% 和 99%, 硅的转化率也有 84%, 之后进一步增加碱矿比对各元素转化率影响不大。说明在此条件下, 钛、铝、硅的反应基本完全, 综合成本等因素考虑, 碱矿质量比的较佳范围为 6 : 1。

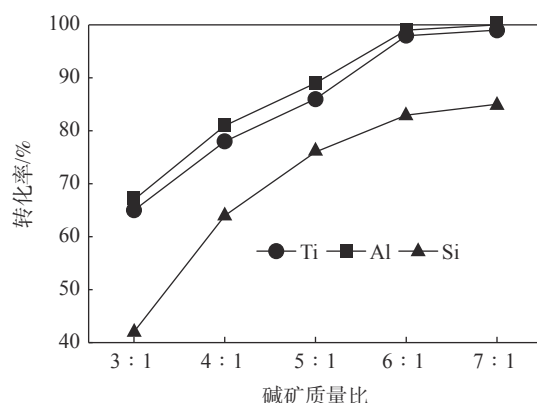


图6 碱矿质量比对钛、铝、硅转化率的影响

Fig. 6 Effect of mass ratio of alkali to ore on conversion of Ti, Al and Si

2.6 搅拌速度对钛、铝、硅转化率的影响

固定碱矿质量比 6 : 1, 反应温度为 240 ℃, 反应时间 180 min, 碱浓度为 80%, 钛中矿粒径为 70 ~ 80 μm, 考察了搅拌速度对钛、铝、硅等元素转化率的影响, 结果如图 7 所示。

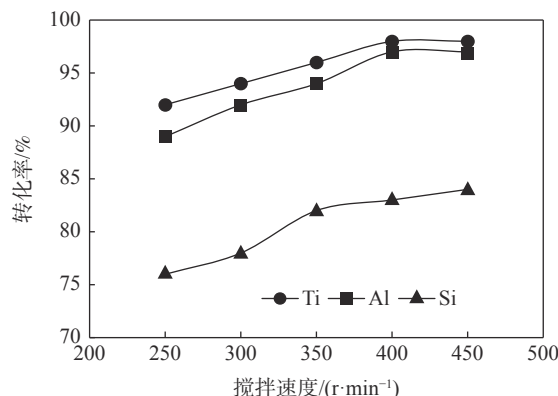


图7 搅拌速度对钛、铝、硅转化率的影响

Fig. 7 Effect of stirring speed on conversion of Ti, Al and Si

从图 7 可以看出, 随着搅拌速度的增加, 钛、铝、硅三种元素的转化率均呈上升趋势, 但其增加幅度远不如其他因素的影响明显。当搅拌速度达到

400 r/min 时, 钛、铝、硅的转化率分别达 98%、97% 和 83%, 之后再增加搅拌速度对上述元素的转化率影响不大, 因此较佳的搅拌速度为 400 r/min。

2.7 综合试验

在上述优化后的反应条件(即搅拌速度 400 r/min, 碱矿质量比 6 : 1, 反应温度为 240 ℃, 反应时间 180 min, 碱浓度为 80%, 原料粒度 70 ~ 80 μm)下, 对钛中矿进行了 3 次亚熔盐分解平行试验, 考察了最佳条件下钛中矿的分解情况及稳定性, 结果见表 2。

表 2 优化工艺条件下钛中矿的分解情况

Table 2 Decomposition of titanium middling ore under optimized process conditions

编号	转化率/%		
	Ti	Al	Si
1	99.1	98.2	85.8
2	99.1	98.4	86.1
3	99.2	98.1	85.9

从表 2 可以看出, 在优化条件下, 钛中矿中钛、铝、硅等元素不仅具有较高的转化率且重现性良好。

2.8 钛中矿分解产物的 X 射线衍射分析

由于钛元素经亚熔盐分解后的产物 $K_4Ti_3O_8$ 为无定形钛, 不能直接通过 X 射线衍射分析其形貌, 故将钛中矿经亚熔盐分解后的产物经水洗去除多余的氢氧化钾后, 在电阻炉中 800 ℃ 煅烧 3 h 后进行 XRD 分析, 试验结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出, 亚熔盐水洗产物经煅烧后的主要物相组成为六钛酸钾($K_2Ti_6O_{13}$), 此外, 亚熔盐产物中含有的铁、镁、钙等元素也分别与钛元素在亚熔盐体系中反应生成了新的化合物。从图 8 还可以看出, 产物中未出现铝、硅等元素相关的物相, 也进一步说明了在亚熔盐反应过程中, 上述元素生成可溶性物质进入到液相之中。

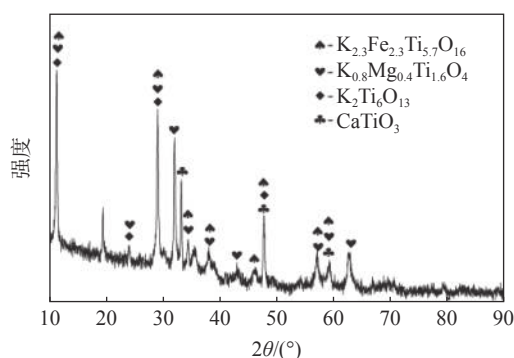


图 8 产物经 800 ℃ 煅烧 3 h 后的 X 射线衍射谱
Fig. 8 X-ray diffraction spectrum of the product calcined at 800 ℃ for 3 h

3 结论

采用 KOH 亚熔盐处理钛中矿, 可有效分解原料中钛、铝、硅等元素, 从而实现钛元素和硅、铝等杂质元素的有效分离, 不溶于水的固相产物 $K_4Ti_3O_8$ 经酸洗后水解可制得 TiO_2 , 从而为采用钛中矿直接制备钛白粉开辟了一条新的途径, 对实现钛中矿的综合利用具有重要意义。考察了反应温度、反应时间、碱浓度和钛中矿粒度等因素对钛中矿分解情况的影响, 得出下述结论:

1) 采用 KOH 亚熔盐处理钛中矿可实现其有效分解, 其较佳工艺参数为搅拌速度 400 r/min, 碱矿质量比 6 : 1, 反应温度为 240 ℃, 反应时间 180 min, 碱浓度为 80%, 原料粒度 70 ~ 80 μm。在此反应条件下, 钛中矿中钛的转化率达 99% 以上, 铝的转化率 98% 以上, 硅的转化率在 85% 以上。

2) 较佳工艺条件下的重复性试验显示, 该工艺不仅对钛中矿具有较好的分解效果, 还具有重现性。

3) X 射线衍射分析表明, 亚熔盐分解产物经 800 ℃ 的高温下煅烧 3 h 后测得的产物主要为六钛酸钾($K_2Ti_6O_{13}$), 说明 KOH 可与钛中矿充分反应并有效去除其中的铝、硅等元素。

参考文献

- [1] Zhao Guojun, Zhao Qibin, Lan Jingzhi, *et al.* Characteristics of vanadium titanium magnetite resources and new beneficiation technology in Panxi area[J]. *Modern Mining*, 2017, 33(7): 198–200.
(赵国君, 赵祺彬, 兰井志, 等. 攀西地区钒钛磁铁矿资源特点及选矿新技术[J]. *现代矿业*, 2017, 33(7): 198–200.)
- [2] Wu Enhui, Li Jun, Hou Jing, *et al.* Experimental study on preparation of ilmenite concentrate by hydrochloric acid leaching of titanium middling ore at atmospheric pressure[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019, 12(3): 48–51.
(吴恩辉, 李军, 侯静, 等. 攀西地区钛中矿盐酸常压浸出制备钛精矿探索试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019, 12(3): 48–51.)
- [3] Feng Hailiang, Che Xiaokui, Zheng Qi, *et al.* Study on beneficiation process of a refractory titanium middling ore[J]. *Nonferrous Metals (Beneficiation)*, 2016, (3): 27–32.
(冯海亮, 车小奎, 郑其, 等. 某地难选钛中矿选矿工艺研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2016, (3): 27–32.)

(下转第 44 页)