



亚毫米级细粒人造金红石搅拌制粒研究

任雨荞¹, 陈 凤¹, 叶恩东^{2*}, 郭宇峰¹, 张 濛¹, 王 帅¹, 杨凌志¹

(1. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:对亚毫米级细粒人造金红石搅拌制粒工艺进行研究。通过试验对比, 选定最佳制粒制度为: NA 为添加剂, NA 添加量 1.5%, 制粒水分 20%, 混合转速为 300、600 r/min 的时间分别为 3、5 min, 切割刀转速 600 r/min。获得粒径为 0.097~0.45 mm 的制粒产品, 制粒后粒径小于 0.097 mm 的颗粒占比低于 15%。对制粒产品进行强度检测, 干燥及 1 000 °C 热处理后磨损指数分别为 8.54%、4.40%, 表明经过热处理后颗粒的强度得到有效提升。制粒后产物在流态化氯化环境中仍能保持完整形态, 氯化反应 30 min 后, 残余物中 TiO₂ 占比仅 12.64%, 氯化效果较好。

关键词:亚毫米级细粒人造金红石; 高速搅拌; 沸腾氯化; 钛资源利用

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0083-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.012

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



与作者互动
听语音
聊科研

Study on the granulation of sub-millimeter fine-grade artificial rutile with high-speed stirring

REN Yuqiao¹, CHEN Feng¹, YE Endong^{2*}, GUO Yufeng¹, ZHANG Meng¹, WANG Shuai¹, YANG Lingzhi¹

(1. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The high-speed stirring process of sub-millimeter fine-grained artificial rutile was studied in this paper. Through testing and comparison, the optimal granulation conditions were determined as follows: NA as an additive, 1.5% NA addition, 20% moisture content, a mixing speed of 300 r/min and 600 r/min for 3 and 5 minutes, respectively, and a cutting knife speed of 600 r/min. The resulting granulated products had particle sizes ranging from 0.097 mm to 0.45 mm, with particles smaller than 0.097 mm comprising less than 15% of the total. The strength of the granulated products was assessed, revealing wear indices of 8.54% after drying and 4.40% after heat treatment at 1 000 °C, indicating a significant improvement in granule strength after heat treatment. The pelletized product maintained its structural integrity in a fluidized chlorination environment. After 30 min of chlorination, the residual TiO₂ content was only 12.64%, demonstrating effective chlorination performance.

Key words: sub-millimeter fine-grade artificial rutile, high-speed stirring, boiling chlorination, titanium resource utilization

0 引言

钛白粉与海绵钛是我国钛工业主要产品^[1]。氯化法是生产钛白粉及海绵钛的重要工艺^[2-5], 其现行

生产工艺包括沸腾氯化法和熔盐氯化法两种。沸腾氯化法生产效率高, 工业生产环境好, 三废排放量少, 但其对原料品质要求高, 国际大型沸腾氯化炉通常要求原料中钙镁含量小于 1.5%, CaO 小于 0.15%^[6];

收稿日期: 2024-06-21

作者简介: 任雨荞, 2000 年出生, 湖南常德人, 博士研究生, 研究方向为钒钛资源清洁生产, E-mail: 225607001@csu.edu.cn;

* 通讯作者: 叶恩东, 1974 年出生, 四川大竹人, 工程硕士, 正高级工程师, 研究方向为攀西钛资源综合利用, E-mail: 419739881@qq.com。

熔盐氯化法对原料适应性强,但废盐排放量大,且后续处理利用困难^[6-7]。因此,沸腾氯化工艺是目前氯化法主要应用方向。

沸腾氯化原料主要有天然金红石,高钛渣及人造金红石^[8]。天然金红石是一种优质的沸腾氯化炉料,主要是通过对原生金红石矿进行选矿处理后得到^[9-10],但资源储量低,应用少^[11]。沸腾氯化工艺主要以钛精矿制备的高钛渣或人造金红石为原料,同时要求原料粒度在0.1~0.45 mm范围的要大于90%。当原料粒度小于入炉要求时,易对炉内流态化状态的稳定性造成不利影响,降低氯化反应速率及床层的稳定性^[12-14]。攀西钛精矿受其自身特性影响制备的人造金红石存在粒度偏细问题,需对其进行制粒处理,使其满足沸腾氯化炉炉料要求。

国内外对细粒级含钛原料的研究主要集中在粘结剂选择及制粒方式两个方面:CHEN等人^[15]以羧甲基纤维素钠为粘结剂,采用流化床制粒的方式对平均粒度为17 μm 的细粒天然金红石进行制粒,制粒所得产物的平均粒径为103 μm 。叶恩东等人^[16]以重油、纤维素钠、糊精组成复合粘结剂,采用圆盘制粒的方式对粒度小于95 μm ,占比超过90%的人造金红石进行制粒研究,最终得到产物粒度分布在0.45~1 mm。陈祝春等人^[17]同样选用复合粘结剂形式,以食用面粉和聚丙烯酰胺作为有机-有机复合粘结剂对细粒钛原料进行制粒处理,产物颗粒的粒度分布在0.104~1.84 mm。以上研究多选用有机粘结剂作为制粒粘结剂,具有较好的制粒效果,但有机粘结剂高温下易分解,无法维持颗粒粘结结构,使得制粒后颗粒在沸腾氯化炉中易破碎散落,影响工业生产。蒋训熊等人^[18]采用苛性碱(NaOH、KOH)作为粘结剂对粒度分布在-0.1 mm,占比超过30%的人造金红石进行制粒,制粒产物经过干燥及高温固结处理后粒度分布在+0.1 mm,占比在80%~95%。刘祥海等^[19]采用高温烧结或电炉熔化的方式进行细粒级富钛料造粒,通过高温作用使细粒级富钛料粘结成块后破碎至所需粒级,从而得到产品。以上方法与常温制粒方法相比增加了高温固结或熔化工序,能耗更高。

目前对沸腾氯化工艺原料制粒的研究均未见产业化报道,选用粘结剂对沸腾氯化工艺存在一定影响。笔者结合当前国内沸腾氯化工业需求,以亚毫米级细粒人造金红石为原料,选用无机粘结剂,采用搅拌法在常温下制备0.097~0.45 mm粒径沸腾氯化炉料,研究了制粒后人造金红石颗粒在沸腾氯化体系中的氯化行为,为实际工业应用提供理论和技术依据。

1 试验原料及研究方法

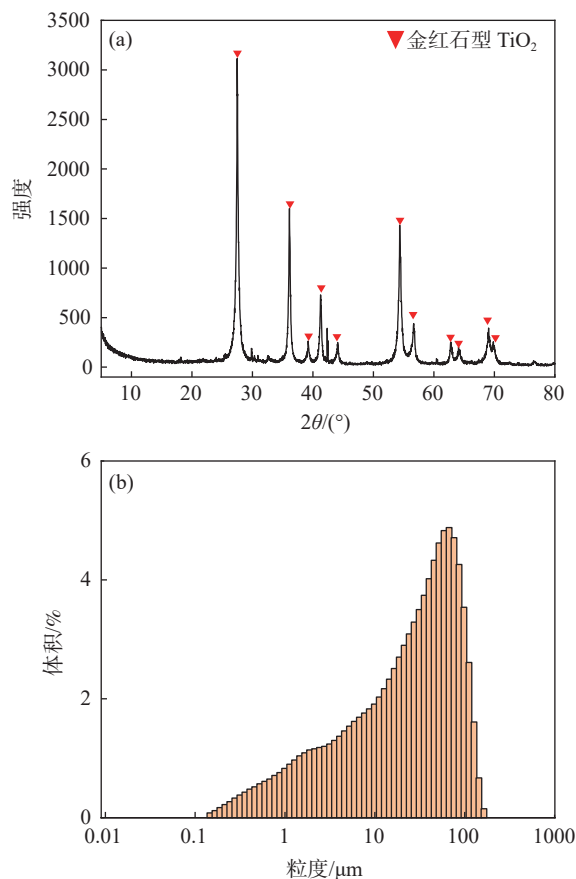
1.1 试验原料

试验原料亚毫米级细粒人造金红石由攀枝花钢铁研究院提供。由表1可知,人造金红石主要化学成分为 TiO_2 ,占比达88.62%,钙镁杂质含量均低于1%。其物相基本为金红石型 TiO_2 ,见图1(a)。亚毫米级细粒人造金红石平均粒径24.818 μm ,最大粒级162.989 μm 。与沸腾氯化炉炉料要求粒径0.097~0.45 mm相比差距较大。

表1 亚毫米级细粒人造金红石主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of sub-millimeter fine grade artificial rutile %

TiO_2	TFe	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO
88.62	2.40	5.19	0.394	0.615	0.753



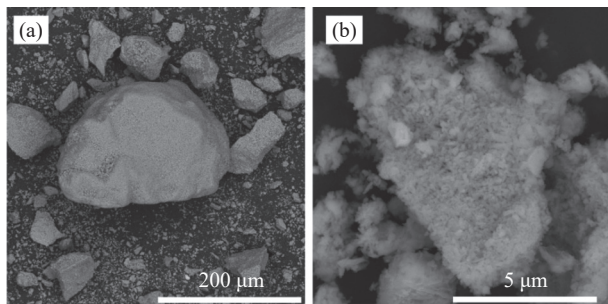
(a) 物相组成; (b) 粒度分布

图1 亚毫米级细粒人造金红石物相及粒度组成

Fig.1 Phase and particle size composition of sub-millimeter fine-grade artificial rutile

图2为亚毫米级细粒人造金红石扫描电镜图。亚毫米级细粒金红石颗粒多呈不规则状,形状完整,部分大颗粒表面存在细小凸起,如图2(a)所示;细颗粒表面粗糙,表面粘附大量絮状微细颗粒,如

图2(b)所示。亚毫米级细粒人造金红石测得最大分子水及毛细水分别为14.23%及22.68%,含量均较高。根据以上测定的水分含量可初步确定制粒水分范围。



(a)颗粒粒径 $>100\ \mu\text{m}$; (b)颗粒粒径 $<100\ \mu\text{m}$

图2 亚毫米级细粒人造金红石微观形貌

Fig. 2 Micromorphology of sub-millimeter fine-grade artificial rutile

试验采用的制粒粘结剂NA为碱金属硅酸盐类粘结剂与沸腾氯化收尘渣混合物^[20],粘结剂PR、QS、JS为不同种类复合无机粘结剂。

1.2 研究方法

1.2.1 粘结剂选择试验

采用压团试验选择适宜制粒粘结剂,通过制备团块并测定团块强度的方法从而对粘结剂的作用进行对比。外配5%不同种类的粘结剂(NA, PR, QS, JS)和20%的水,与亚毫米级细粒人造金红石充分混合,每次称取2 g混合物料利用实验室内手动液压压团机制备团块,压力保持5 kN(压强50 MPa),压团模具为 $\varnothing 10\ \text{mm} \times 35\ \text{mm}$ 。对成型团块进行干燥、焙烧处理。为保证团块完全干燥,设定团块干燥温度为 $105\ ^\circ\text{C}$,干燥时间为4 h。为模拟沸腾氯化炉中还原气氛,团块放入石墨坩埚中送入马弗炉,在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 条件下焙烧1 h取出后立即放入焦炭中冷却。检测团块干燥、热强度。

1.2.2 制粒试验

试验中亚毫米级细粒人造金红石制粒设备型号为GHL-3,工作容积3 L,混合转速范围 $0 \sim 1\ 500\ \text{r/min}$,切割转速范围 $0 \sim 3\ 000\ \text{r/min}$ 。设备制粒原理及结构示意图如图3所示。设备利用搅拌桨对原料进行混合搅拌,使原料颗粒间碰撞作用,粘结成团;利用切割刀对搅拌过程中形成的较大团块进行切割,保证制粒产品粒度分布均匀。

搅拌制粒步骤如下:

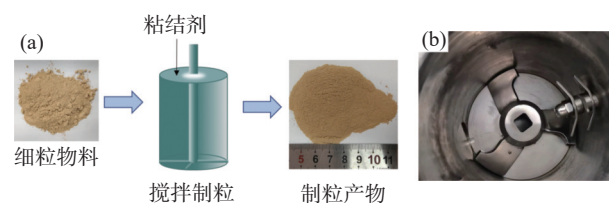
1)取500 g亚毫米级细粒人造金红石放入料筒内,分别称取0.7%、1.0%、1.5%粘结剂混入金红石原料中,调节搅拌机转速 $300\ \text{r/min}$,加入20%水,使物料混合均匀;

2)调节混合转速($300 \sim 600\ \text{r/min}$),切割刀转速($300 \sim 700\ \text{r/min}$),设置制粒时间($6 \sim 9\ \text{min}$);到达设置制粒时间后,停止机器,并将制粒产物从料筒内取出;

3)对制粒后物料进行 $105\ ^\circ\text{C}$ 干燥。干燥后产物采用振动筛分,每次干筛时间为5 min,所用筛子规格为 0.450 、 $0.097\ \text{mm}$,对不同颗粒进行称重并计算其占比;

4)用合格粒级制粒产物模拟沸腾氯化炉中还原气氛,在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 条件下还原焙烧1 h;

5)对干燥后 $0.097 \sim 0.45\ \text{mm}$ 颗粒产物取样进行强度、显微结构及氯化行为检测,对焙烧后颗粒产物进行强度、显微结构检测。



(a)设备制粒原理; (b)设备内部结构

图3 设备制粒原理及内部结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of equipment granulation principle and internal structure

1.2.3 氯化试验

通过研究制粒后亚毫米级细粒金红石氯化行为,判断其进行沸腾氯化工业生产可行性。小型沸腾氯化试验装置如图4所示。使亚毫米级超细人造金红石制备人造金红石颗粒与石油焦质量配比为 $10:3$,反应温度 $900 \sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$,氯气流化气速 $0.2 \sim 0.45\ \text{m/s}$,氯化时间分别15、30 min,收集反应残渣,检测其化学成分。



(a)装置整体结构; (b)内部反应器

图4 小型沸腾氯化试验装置

Fig. 4 Small-scale boiling chlorination experimental device

1.3 检测手段

采用X射线衍射分析仪(XRD)对亚毫米级细粒人造金红石的物相组成进行分析。利用离心法及

容量法检测亚毫米级细粒人造金红石原料最大分子水及毛细水。采用X射线荧光分析仪对原料及制粒后,氯化后产品的主要化学成分进行检测,分析制粒对亚毫米级细粒人造金红石成分的影响及其氯化行为。采用激光粒度分析亚毫米级细粒人造金红石粒度组成。采用场发射扫描电镜观察其亚毫米级细粒人造金红石粉末颗粒及制粒产物颗粒的微观形貌,分析制粒产物粘结形式。

通过测定制粒产物颗粒磨损指数表征颗粒产物冷、热强度。利用还原粉化转鼓对产物颗粒的磨损指数进行检测,转鼓尺寸为 $\Phi 130\text{ mm} \times 200\text{ mm}$,转速为 30 r/min ,时间为 10 min 。每次称取 100 g 分布在 $0.097 \sim 0.450\text{ mm}$ 的颗粒物料进行试验,每次试验重复3次,取其算术平均值作为磨损指数 $\text{RDI}_{\text{磨}}$,计算如式(1)所示。

$$\text{RDI}_{\text{磨}} = \frac{m_{\text{D}0} - m_{\text{D}1}}{m_{\text{D}0}} \times 100 \quad (1)$$

式中: $m_{\text{D}0}$ —转鼓前试样的质量; $m_{\text{D}1}$ —转鼓后 $+0.097\text{ mm}$ 的质量。

2 结果与讨论

2.1 粘结剂选择试验

对不同粘结剂制备团块进行强度检测,团块冷、热强度如图5所示。配加粘结剂的团块中PR的冷强度最差为 7.49 N/个 ,QS、NA、JS的团块冷强度分别为 14.77 、 22.96 、 52.7 N/个 。采用埋焦对团块进行焙烧处理后,团块的强度均得到提升。配加PR的团块强度提升至 104.92 N/个 ,配加QS、NA、JS的团块强度分别提升至 64.95 、 241.20 、 176.48 N/个 。

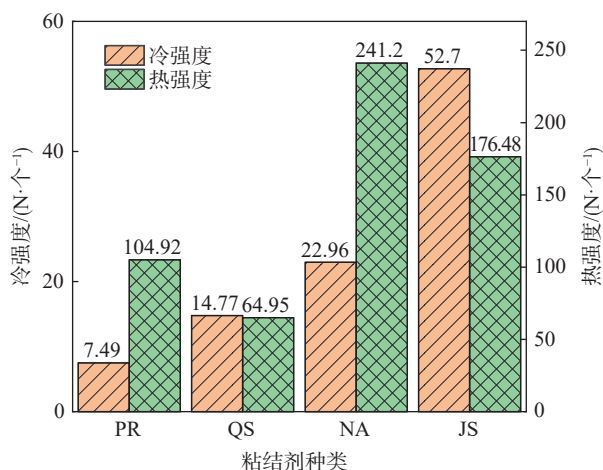


图5 不同粘结剂压团冷/热强度对比

Fig. 5 Comparison of cold/hot strength of different binders

四种粘结剂中PR团块的冷强度较差,QS团块热强度较差。NA及JS冷热强度条件均较高,但JS中结晶水干燥温度高,因此,选用NA作为亚毫米级细粒人造金红石制粒粘结剂。

2.2 制粒制度优化试验

固定制粒水分添加量 20% ,研究粘结剂添加量、制粒转速、切割刀转速、制粒时间对亚毫米级细粒人造金红石搅拌制粒产物颗粒粒径分布及质量的影响。

1) 粘结剂添加量

设定混合转速为 400 、 600 r/min ,时间为 3 、 5 min ,切割刀转速 600 r/min ,调节粘结剂配加量,对亚毫米级细粒人造金红石进行搅拌制粒,并对产物进行干燥筛分处理。试验结果如表2所示。

制粒产物粒度受粘结剂添加量影响较大,NA添加量降低,产物中 $+0.45\text{ mm}$ 大颗粒占比明显降低, -0.097 mm 小颗粒占比不断提升。组3与组1相比, -0.097 mm 颗粒占比大幅上升,亚毫米级细粒人造金红石制粒效果明显减弱。

2) 制粒转速

设定粘结剂配加量 1.5% ,低速阶段 3 min ,高速阶段 5 min ,切割刀转速 600 r/min ,调节制粒转速,试验结果如表3所示。

高速段搅拌桨转速增加,促使 -0.097 mm 颗粒占比增加,组2与组1相比 -0.097 mm 颗粒占比大幅提高;低速段搅拌桨转速增加,促使颗粒粒径增加,粒径分布向大颗粒方向发展。组3与组1相比, -0.097 mm 颗粒占比减少, $+0.45\text{ mm}$ 颗粒占比增大。

3) 切割刀转速

设定粘结剂添加量为 1.5% ,混合转速为 400 、 600 r/min ,时间分别为 3 、 5 min ,调节切割刀转速 300 、 400 、 500 、 600 、 700 r/min 。试验结果如表4所示。

切割刀转速增加,颗粒粒级整体减少, -0.097 mm 颗粒占比增加, $+0.45\text{ mm}$ 颗粒占比减少。但组3中 $+0.45\text{ mm}$ 颗粒占比升高,推测切割刀转速与制粒转速存在对应关系。当切割刀转速升至 600 r/min 时, $+0.45\text{ mm}$ 颗粒占比大幅下降至 25.29% 。

4) 制粒时间

设定粘结剂添加量为 1.5% ,混合转速为 300 、 600 r/min ,切割刀转速 600 r/min ,调节各转速制粒时间。试验结果如表5所示。

组1、2控制制粒总时间 8 min 不变,调整不同转速时间分布,当高转速制粒时间增加, $+0.45\text{ mm}$

颗粒占比降低, 0.097 ~ 0.45 mm 及 -0.097 mm 颗粒占比增加, 但 0.097 ~ 0.45 mm 粒级占比增加幅度更大。固定低转速或高转速制粒时间, 调整另一转速

制粒时间, 当高转速时间增加或低转速时间减少时, 制粒产物整体粒度均降低, +0.45 mm 颗粒占比降低, 0.097 ~ 0.45 mm 及 -0.097 mm 颗粒占比增加。

表 2 粘结剂添加量对产物粒度分布的影响
Table 2 Influence of binder addition on product particle size distribution

编号	NA添加量/%	制粒时间/min		切割刀转速/(r·min ⁻¹)	制粒产物粒度分布/%		
		400 r/min	600 r/min		+0.45 mm	0.097 ~ 0.45 mm	-0.097 mm
1	1.5	3	5	600	29.20	58.10	12.70
2	1.0				9.63	59.38	30.99
3	0.7				4.54	48.18	47.28

表 3 制粒转速对产物粒度分布的影响
Table 3 Influence of granulation speed on product size distribution

编号	NA添加量/%	制粒转速/(r·min ⁻¹)		切割刀转速/(r·min ⁻¹)	制粒产物粒度分布/%		
		3 min	5 min		+0.45 mm	0.097 ~ 0.45 mm	-0.097 mm
1	1.5	300	600	600	25.29	60.48	14.28
2		300	700		26.50	53.35	20.16
3		400	600		29.20	58.10	12.70

表 4 切割刀转速对产物粒度分布的影响
Table 4 Influence of cutting knife speed on product particle size distribution

编号	NA添加量/%	制粒时间/min		切割刀转速/(r·min ⁻¹)	制粒产物粒度分布/%		
		300 r/min	600 r/min		+0.45 mm	0.097 ~ 0.45 mm	-0.097 mm
1	1.5	3	5	300	45.28	43.95	10.77
2				400	31.76	57.32	10.92
3				500	39.40	49.19	11.41
4				600	25.29	60.48	14.23

表 5 制粒时间对产物粒度分布的影响
Table 5 Influence of granulation time on product size distribution

编号	NA添加量/%	制粒时间/min		切割刀转速/(r·min ⁻¹)	制粒产物粒度分布/%		
		300 r/min	600 r/min		+0.45 mm	0.097 ~ 0.45 mm	-0.097 mm
1	1.5	4	4	600	42.93	43.65	13.42
2		3	5		25.29	60.48	14.23
3		3	6		35.27	49.18	15.55
4		2	5		30.04	48.96	21.00

综合以上试验结果, 制粒制度对制粒产物粒度分布影响如下: 粘结剂用量减少, 切割刀转速增加, 高转速制粒环节搅拌桨转速增大、制粒时间延长均使制粒产品粒度降低, -0.097 mm 颗粒占比增加, +0.45 mm 颗粒占比降低。

对比制粒产物粒度分布, 选定最佳制粒制度为: NA 添加量 1.5%, 制粒水分 20%, 混合转速 300 r/min 和 600 r/min, 时间分别为 3 min 和 5 min, 切割刀转速 600 r/min。此时亚毫米级细粒人造金红石制粒产物粒度分布更集中, 0.097 ~ 0.45 mm 占比达 60.48%, +0.45 mm 及 -0.097 mm 颗粒占比均较少。

2.3 产品性能表征

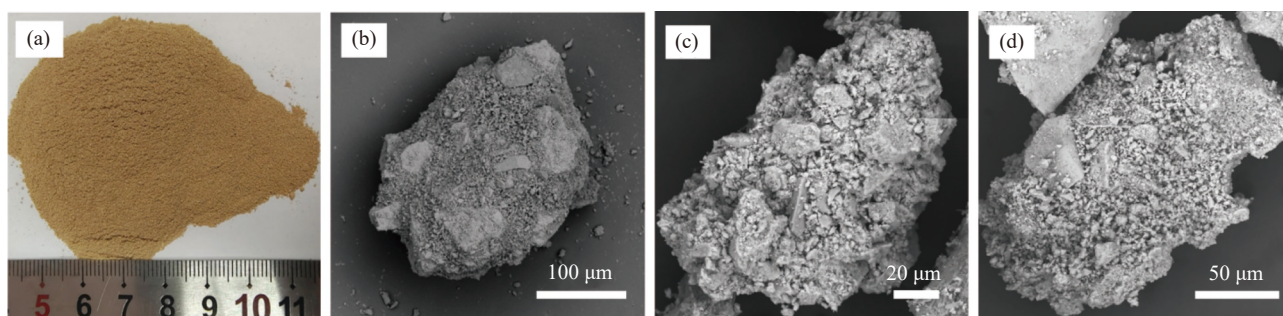
2.3.1 产品磨损指数

以 2.2 中最优制粒制度下的亚毫米级细粒人造

金红石制粒产物为样品, 对 0.097 ~ 0.45 mm 粒级的颗粒干燥及 1 000 ℃ 热处理后进行强度检测。NA 作粘结剂时制备的亚毫米级细粒金红石颗粒经干燥处理后颗粒磨损指数为 8.54%, 经 1 000 ℃ 热处理后磨损指数为 4.40%。经过热处理后颗粒的强度得到有效提升, 与小型压团试验团块的强度经过热处理后得到的有效提高保持一致。

2.3.2 产品颗粒形貌

图 6 为 NA 作粘结剂制备的亚毫米级细粒金红石颗粒形貌图。制粒后颗粒呈现近球状结构, 由大颗粒相互咬合粘结形成主体结构, 细小颗粒附着于主体结构上。对比图 6(c)(d)与图 6(b), 颗粒在经过 1 000 ℃ 热处理后, 颗粒整体粘结更加紧密, 故热处理后颗粒强度更高。



(a)制粒后 0.097 ~ 0.45 mm 粒级产物; (b)1 000 °C 热处理后颗粒; (c)(d)105 °C 干燥处理后颗粒

图 6 亚毫米级细粒人造金红石制粒产物形貌

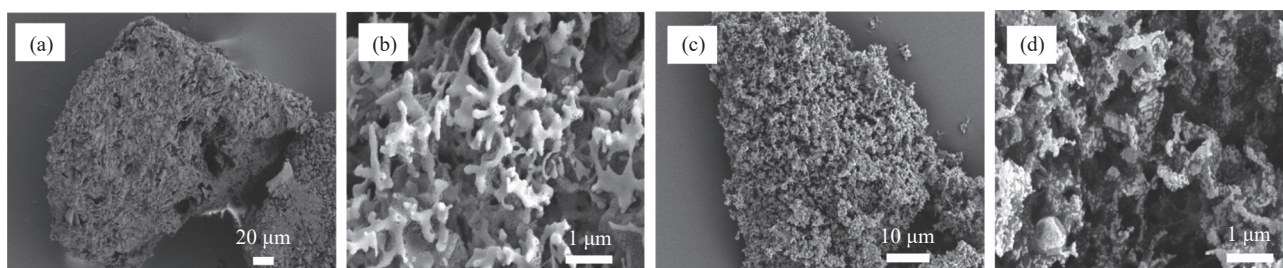
Fig. 6 Morphology of sub-millimeter fine-grade artificial rutile granulation products

2.3.3 产品氯化特性

由图 7 可知,经过氯化试验后,制粒后人造金红石颗粒呈蜂窝状结构,仍然保持主体结构。随氯化时间增加,颗粒中空洞不断增加,颗粒结构松散,骨架连接结构断裂,存在少量细颗粒脱落现象。

表 6 为氯化试验后人造金红石颗粒化学成分对比。组 1、2、3 分别对应制粒后人造金红石颗粒,人造金红石颗粒氯化 15 min 后残渣及人造金红石颗粒氯化 30 min 后残渣。制粒后人造金红石颗粒中

TiO_2 含量达 88.62%,氯化 30 min 后尾渣中 TiO_2 含量降至 12.64%,氯化效果较好;Fe 含量随氯化时间增加,含量不断降低。人造金红石颗粒中 CaO 、 MgO 随着氯化反应的进行不断反应生成 CaCl_2 、 MgCl_2 液相^[6,21],部分在尾渣中富集,占比增加。根据沸腾氯化炉中氯化反应顺序: $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeO} > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ ^[4], SiO_2 反应顺序靠后,氯化 30 min 时依然存在部分未氯化物组成颗粒中骨架结构,维持颗粒整体结构。



(a)(b) 15 min; (c)(d) 30 min

图 7 亚毫米级细粒人造金红石制粒产物不同时间氯化后颗粒微观形貌

Fig. 7 Sub-millimeter fine grained artificial rutile granulating product after different chlorination time

表 6 不同条件下亚毫米级细粒人造金红石制粒产物化学成分

Table 6 Chemical compositions of sub-millimeter fine-grade artificial rutile granulation products under different conditions

组号	重量/g	化学成分/%					
		CaO	MgO	TFe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
1	130	0.753	0.615	2.4	5.19	88.62	0.394
2	49.47	1.31	0.94	0.672	7.71	49.69	0.47
3	21.00	2.58	1.92	1.05	11.55	12.64	0.74

注:氯化后样品化学成分中包含配入石油焦,其含量未标注在内。

以 NA 作为制粒粘结剂,制粒后人造金红石颗粒可在氯化试验环境中保持颗粒完整结构,未出现大量粉化等颗粒碎裂行为,氯化反应 30 min 后 TiO_2

基本回收完成,回收液澄清,品质较高。该制粒方法对后续沸腾氯化工艺适应性高,具有可行性。

3 结论

1)通过搅拌制粒试验,得出亚毫米级细粒人造金红石最佳制粒制度为:NA 添加量 1.5%,制粒水分 20%,混合转速 300 r/min 和 600 r/min,时间分别为 3 min 和 5 min,切割刀转速 600 r/min。在最佳制粒制度条件下,制粒产物粒度分布集中在 0.097 ~ 0.45 mm,占比达 60.48%, -0.097 mm 颗粒占比较少,仅 14.23%。制粒产物颗粒强度较高,干燥处理后磨损指数仅 8.54%,1 000 °C 热处理后磨损指数仅 4.40%。通过观察制粒产物颗粒微观形貌,

亚毫米级细粒人造金红石利用粘结剂的粘结作用及颗粒间的啮合成团长大。1 000 ℃ 热处理后颗粒存在细小粘结桥,制粒产物颗粒强度明显提升。

2)以 NA 为粘结剂进行亚毫米级细粒人造金红

石制粒所得产物在沸腾氯化试验过程中可较好保持颗粒整体骨架结构,未随氯化反应进行而碎裂,氯化试验效果较好,表明本制粒工艺具有工业应用可行性。

参考文献

- [1] AN Z S, CHEN Y, ZHAO W, *et al.* Report on China titanium industry progress in 2023[J]. Titanium Industry Progress, 2024, 41(2): 41-48.
(安仲生, 陈岩, 赵巍, 等. 2023 年中国钛工业发展报告[J]. 钛工业进展, 2024, 41(2): 41-48.)
- [2] NGUYEN T H, LEE M S. A review on the recovery of titanium dioxide from ilmenite ores by direct leaching technologies[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2019, 40(4): 231-247.
- [3] GÁZQUEZ M J, BOLÍVAR J P, GARCÍA-TENORIO R, *et al.* A review of the production cycle of titanium dioxide pigment[J]. Materials Science and Applications, 2014, 5: 441-458.
- [4] MO W, DENG G Z, LUO F C. Titanium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998.
(莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998)
- [5] LI Z. Research on upgrading Panzhihua-Xichang ilmenite to prepare synthetic rutile[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering), 2021.
(李哲. 攀西钛精矿提质制备人造金红石研究[D]. 北京: 中国科学院大学 (中国科学院过程工程研究所), 2021.)
- [6] LIU J. Development of study on preparation of Ti-rich raw materials for boiling chlorinated from Panzhihua titanium resources[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(6): 49-53.
(刘娟. 攀枝花钛资源制备沸腾氯化用富钛原料研究进展[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(6): 49-53.)
- [7] ZHU F X, MA S R, MA Z S, *et al.* Preparation of $TiCl_4$ from panzhihua ilmenite concentrate by boiling chlorination[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 23: 2703-2718.
- [8] BONSACK J P, SCHNEIDER F E. Entrained-flow chlorination of titaniferous slag to produce titanium tetrachloride[J]. Metallurgical Materials Transactions B 2001, 32: 389-293.
- [9] ZHANG W S, ZHU Z W, CHENG C Y. A literature review of titanium metallurgical processes[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(3): 177-188.
- [10] KAHN J A. Non-rutile feedstocks for the production of titanium[J]. JOM, 1984, 36(7): 33-38.
- [11] CHEN Q, KASOMO R M, LI H Q, *et al.* Froth flotation of rutile-An overview[J]. Minerals Engineering, 2021, 163: 106797.
- [12] LI Z, CHEN C X. Development status of global titanium resources industry[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2021, 42(2): 245-250.
(李政, 陈从喜. 全球钛资源行业发展现状[J]. 地球学报, 2021, 42(2): 245-250.)
- [13] HOU X L, CHEN F, ZHENG F Q, *et al.* Research status of granulation technology process of fine-grade rich titanium material[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(4): 100-105.
(侯晓磊, 陈凤, 郑富强, 等. 细粒富钛料制粒工艺技术研究现状[J]. 矿产综合利用, 2022(4): 100-105.)
- [14] WANG H P. Design and optimization of fluidized reactor adapting to fine-grade rich titanium material[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
(王海鹏. 细粒级钛原料循环流态化工艺的模型实验及温度效应研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.)
- [15] CHEN X L, ZHOU X W, GAN M, *et al.* Study on the fluidized bed granulation of fine-grained rutile concentrate[J]. Powder Technology, 2017, 315: 53-59.
- [16] YE E D, MIAO H J, CHENG X Z, *et al.* Fine-grained synthetic rutile pelletizing binding agent and its method of use, CN105271390B [P/OL].
(叶恩东, 缪辉俊, 程晓哲, 等. 细粒级人造金红石造粒结合剂及其使用方法, 中国: 105271390B [P/OL].)
- [17] CHEN Z C, LU P, WANG J X, *et al.* A fine-grained titanium raw material agglomeration method, CN102776365A [P/OL].
(陈祝春, 陆平, 王建鑫, 等. 一种细粒级钛原料的团粒方法, CN102776365A [P/OL].)
- [18] JIANG X X, JIANG W, WANG S D, *et al.* A method of fine-grained titanium-rich material granulation, CN106319246B [P/OL].
(蒋训雄, 蒋伟, 汪胜东, 等. 细粒级富钛料造粒方法, CN106319246B [P/OL].)
- [19] LIU X H, MING C L, LI L, *et al.* Experimental study on granulation of fine titanium-rich materials[J]. Ferro-Alloys, 2019, 50(6): 30-34.
(刘祥海, 明崇伦, 李露, 等. 细粒级富钛料造粒试验研究[J]. 铁合金, 2019, 50(6): 30-34.)
- [20] CHEN F, YE E D, GUO Y F, *et al.* A composite binder and a granulation method used for granulation of fine-grained titanium raw material, CN202411201665.9 [P/OL].
(陈凤, 叶恩东, 郭宇峰, 等. 一种用于细粒富钛料制粒的复合粘结剂、制粒方法, CN202411201665.9 [P/OL].)
- [21] LI L, ZHU F X, DENG P, *et al.* Behavior of magnesium impurity during carbochlorination of magnesium-bearing titanium slag in chloride media[J]. Journal of Materials Research Technology, 2021, 13: 204-215.