

朝阳地区钛渣钠化焙烧过程工艺参数研究

闫家棋¹, 赵 亮¹, 董 辉^{1*}, 冯军胜²

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 安徽建筑大学环境与能源工程学院, 安徽 合肥 230601)

摘 要: 利用钠化焙烧工艺对朝阳地区钛渣进行提质处理, 对高温下熔融碳酸钠与钛渣反应的控制环节和活化能进行分析计算, 对焙烧过程的工艺参数, 如焙烧温度、时间以及碱渣比的影响效果进行研究。动力学分析表明, 焙烧过程的控制性环节为反应物在固体产物层中的内扩散, 反应活化能为 50.13 kJ/mol。吉布斯自由能随温度变化情况表明在温度高于 900 °C 时反应基本均可发生; 转化率随时间变化情况表明在 1 h 后反应基本完成。通过分析各参数对焙烧过程的影响效果, 最终确定焙烧温度 900 °C, 碳酸钠与钛渣质量比值 1.0, 焙烧时间 1.5 h 为兼具了除杂效果和经济性的最佳工艺参数。

关键词: 钛渣; 固废利用; 钠化焙烧; 反应动力学; 人造金红石

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)04-0008-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.04.002

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 the parameters of sodium roasting process of titanium slag from Chaoyang area

YAN Jiaqi¹, ZHAO Liang¹, DONG Hui^{1*}, FENG Junsheng²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, Anhui, China)

Abstract: The paper used a sodium roasting process to improve the quality of titanium slag from Chaoyang area. The controlling steps of the process were analyzed and the activation energy of the reactions between molten sodium carbonate and titanium slag were calculated. The effects of process parameters such as roasting temperature, time, and alkali to slag ratio were also discussed. Kinetic analysis shows that the controlling step of the process is the internal diffusion of reactants through the solid product layer, with a reaction activation energy of 50.13 kJ/mol. The change in Gibbs free energy with temperature indicates that the reactions can occur mostly at temperatures above 900 °C, and the change in conversion rate over time indicates that the reactions are essentially completed after 1 hour. According to the analysis of the effects of various parameters on the roasting process, the optimal process parameters for both impurity removal and cost-effectiveness are determined to be roasting at 900 °C, a sodium carbonate to titanium slag mass ratio of 1.0, and a roasting time of 1.5 hours.

Key words: titanium slag, solid waste utilization, sodium roasting, reaction kinetics, synthetic rutile

0 引言

辽宁省朝阳地区的钒钛磁铁矿资源, 远景储量

可达 200 亿 t, 其精矿中 V_2O_5 含量可达到 1.36%, 具有极高的开发利用价值^[1]。在矿石的冶炼流程中, 钒和铁组分率先被分离出来^[2-3], 钛组分富集于钛渣

收稿日期: 2025-01-22

基金项目: 国家重点研发计划 (2020YFC1909303)。

作者简介: 闫家棋, 2001 年出生, 男, 辽宁沈阳人, 硕士研究生, 研究方向: 钛渣资源化利用, E-mail: 2980260276@qq.com;

*通讯作者: 董辉, 1969 出生, 男, 辽宁锦州人, 教授, 研究方向: 炉窑内热工过程, 传热传质, E-mail: dongh@mail.neu.edu.cn。

之中,含量大约为37%。这些钛渣年产量约为300万t^[4],目前主要的利用方法为生产建材和吸附材料,而对于其中钛组分加以充分利用的方法仍需进一步探索和完善^[5]。其利用过程中主要的问题在于钛渣中TiO₂品位较低,且杂质的存在会影响生产过程,因此其资源化过程的研究重点在于对钛渣进行除杂富集,使其成为高品位富钛料,从而满足下游钛白粉等钛产品的生产。

针对于利用钛铁矿或钛渣等含钛料生产人造金红石的工艺,目前已有部分研究,主要集中在以酸碱联合浸出为代表的湿法浸出和以焙烧-浸出法为代表的火法湿法相结合两大类。对于直接浸出工艺而言^[6-7],钛渣中在高温下形成的一些固溶体物质对于无机酸具有惰性,为了保证浸出效果,会导致对试验条件的高要求,如高温高压和较高的溶液浓度,这些都会使设备严重腐蚀。此外,过程中可能还会导致绿矾(FeSO₄·7H₂O)等固废的大量生成^[8]。

因此,焙烧-浸出方法逐渐成为研究的热点。高温热处理可以有效地破坏钛渣中的黑钛石固溶体结构并将Ti组分氧化到Ti(IV)^[9],大大改善了浸出的效果。在空白氧化焙烧的基础上,一些工艺引入了还原焙烧来将Fe(III)还原为Fe(II),以获得更好的酸溶性。但此类工艺对高钙镁含量的钛渣处理效果较差,同时两段高温加热也会造成对能源的大量消耗。所以另一些研究在焙烧过程中引入了如H₃PO₄^[10]、(NH₄)₂SO₄、B₂O₃^[11]或钠的碱性化合物作为改性剂,来强化氧化焙烧的效果。研究证实磷酸的加入可以促进黑钛石固溶体(M₃O₅)向金红石型TiO₂的转化,也有利于钛渣中MgTi₃O₅和CaSiO₃的分解^[12]。但是磷酸的大量使用对环境有极大的负面影响,同时相应的回收费用较为高昂。类似地,(NH₄)₂SO₄可以和钛渣中FeTiO₃等化合物反应生成对应的硫酸盐,硫酸盐随着焙烧时间的进一步延长会生成相应的金属氧化物和TiO₂,后续浸出得到的主要产物为未反应的FeTiO₃和生成的TiO₂^[13]。然而,焙烧过程中有毒气体,如SO₂的生成制约了它在工业上的应用。因此,综合考虑到产品质量、环境效益和经济效益,钠化焙烧-浸出法具有良好的应用前景,工艺过程主要分为钠化改性^[14]和中间产物水解生成H₂TiO₃两个部分,最后通过煅烧去除结晶水即可得到纯度较高的TiO₂^[15-16]。在焙烧过程中,大多数杂质转变为如NaAlO₂和Na₂SiO₃等可溶性化合物^[17],通过水洗即可去除,另一部分转变为如MgO、CaO等简单氧化物,可以通过酸洗去除^[18]。

目前针对以氢氧化钠作为钠化焙烧改性剂的研究居多,因为氢氧化钠熔点较低,在400~500℃即可熔融并与钛渣发生反应,但考虑到工业生产实际,氢氧化钠价格大概是碳酸钠价格的2~3倍,甚至更多,同时氢氧化钠碱性极强,尤其熔融状态对设备腐蚀十分严重,所以在大规模生产的可行性上,碳酸钠优于氢氧化钠。然而目前对于碳酸钠焙烧处理朝阳地区钛渣的工艺参数研究较少,同时对于碳酸钠熔融状态(850~950℃)下与钛渣反应过程机理以及反应活化能尚不明晰。故笔者对朝阳地区钛渣钠化焙烧过程的反应控制环节以及活化能进行分析计算,并对钛渣钠化焙烧主要影响参数进行讨论优化。

1 试验设计

1.1 原料分析

试验所研究的钛渣由朝阳地区钒钛磁铁矿经过直接提钒和还原磁选提铁后得到,主要成分如表1所示。对焙烧前的钛渣进行酸洗预处理,去除其中大部分Ca、Al、Si等杂质,后续试验中所用酸洗处理后渣样成分见表2。10g原料经预处理后得到约5.1g酸洗钛渣。

表1 朝阳地区钛渣化学成分
Table 1 Chemical composition of titanium slag from Chaoyang area %

TiO ₂	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TFe	FeO	Mn	V
36.77	13.65	3.67	4.42	11.97	8.82	6.73	0.56	2.31

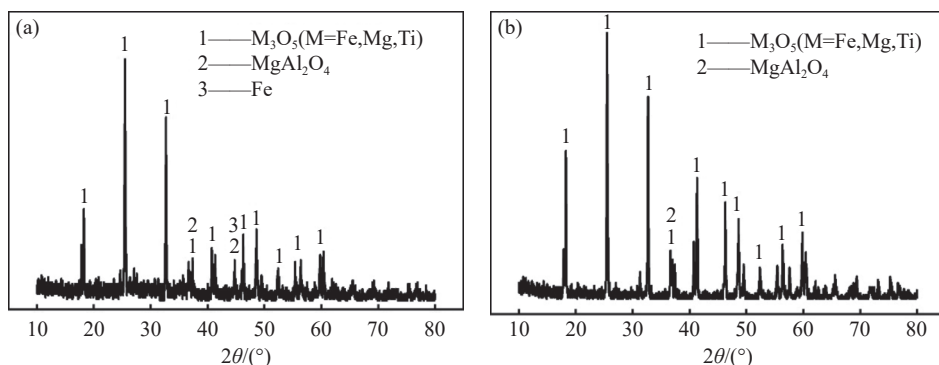
表2 酸洗预处理后钛渣主要化学成分
Table 2 Chemical composition of acid-leached titanium slag %

TiO ₂	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
70.95	0.047	6.07	2.22	4.91

朝阳地区钛渣的主要物相如图1(a)所示,主要由黑钛石固溶体(M₃O₅),镁铝尖晶石(MgAlO₄)和金属铁组成,其中黑钛石固溶体主要晶体结构为Ti₃O₅,部分溶质原子,如Fe或Mg会取代部分Ti原子而形成复杂的固溶体相,因此M可以代表Fe、Mg、Ti等,这是多金属元素共存的钒钛磁铁矿矿物经高温冶炼后冷却形成的常见物相。除了高温增强溶质原子活性形成取代固溶体这种说法外,也有研究提出一种更宏观的说法,即黑钛石固溶体是由于熔渣冷却时其中氧化物按酸碱性强弱排序相互结合而形成的,TiO₂在渣中表现出酸性氧化物的性质,仅次于SiO₂,而MgO在渣中表现出碱性氧化物的

性质, 仅次于 CaO, 二者之间的结合形成黑钛石固溶体^[19]。酸洗后钛渣的物相组成见图 1(b), 可以看

出酸洗预处理并没有改变钛渣的主要物相, 只是对其中金属铁有着一定的去除效果。



(a) 原料; (b) 酸洗后钛渣

图 1 钛渣 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of titanium slag

1.2 试验步骤

现将预处理后的钛渣原料在 110 °C 下干燥 5 h, 然后研磨至约 75 μm(-200 目)以备后续试验。

将 5.1 g 钛渣样品按照一定碱渣质量比与碳酸钠充分混合后置于刚玉坩埚中, 送入马弗炉, 在设定的温度下焙烧一定时间, 温升速率控制在 10 °C/min。焙烧完成后待产物冷却至室温, 取出后用粉碎机进行粉碎, 对粉碎后的产物加水进行湿磨和水洗, 将水洗产物在 105 °C 下干燥 8 h。

对于钛渣反应动力学机理分析试验, 将 2 g 钛渣按照碱渣比 1 : 1 与碳酸钠均匀混合后放入刚玉方舟中, 待管式炉升温至一定温度后将方舟推入中心加热区, 焙烧一定时间后取出, 冷却后研磨至约 75 μm(-200 目)。取 1 g 产物加入 100 mL 质量浓度为 4.7% 的盐酸溶液浸出 12 h, 测定浸出液中钛含量, 并计算转化率。

1.3 试验试剂和设备

试验所用浓盐酸质量浓度为 36.46%。所用无水碳酸钠为分析纯。试验中用于溶液配制和物料水洗的均为去离子水。原料和产品的物相用 X 射线衍射仪 (D/Max 2550X, Rigaku, Japan) 进行检测, 检测参数: 铜靶, 波长 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA。样品的微观形貌和元素分布由配置能谱仪 (EDS) 的扫描电镜 (SEM, ZEISS Gemini SEM 460, ZEISS, German) 进行检测。样品中各元素的含量由等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Prodigy7, Leeman, US) 进行测定。

1.4 分析计算方法

TiO₂ 的回收率由公式(1)计算, 杂质的去除率由公式(2)计算。焙烧过程中钛元素的转化率由式(3)计算。

$$K = m_2 w_2 / m_1 w_1 \quad (1)$$

$$\alpha_i = (m_1 w_{i1} - m_2 w_{i2}) / m_1 w_{i1} \quad (2)$$

$$\eta = \left(V \times \frac{W_{\text{Ti}}}{m_p} \times \frac{G_t}{G_i C_{\text{Ti}}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中 K 代表 TiO₂ 的回收率, m_1 和 m_2 分别代表样品在反应前和反应后的质量(g)。 w_1 和 w_2 代表反应前和反应后样品中 TiO₂ 的质量百分数, 而 w_{i1} 和 w_{i2} 代表样品中反应前和反应后的 i 杂质在样品中的质量百分数。 V 代表浸出液的体积(L), W_{Ti} 代表浸出液中 Ti 的质量浓度(g/L), m_p 为用于浸出的那部分产物的质量(此处为 1 g), G_t 为产物的总质量(g), G_i 为所用酸洗处理后钛渣的质量(此处为 2 g), C_{Ti} 代表原料中 Ti 的质量分数。

2 结果讨论

首先对于钛渣钠化焙烧过程中反应控制环节以及反应活化能进行了分析计算, 随后进一步对其中主要工艺参数的影响效果进行了分析。

2.1 钠化焙烧过程动力学分析

钛渣的熔点在 1 580 ~ 1 700 °C, 碳酸钠的熔点为 851 °C, 而生成 Na₂TiO₃ 产物的熔点为 1 030 °C, 因此反应过程是熔融的碳酸钠与固相钛渣生成不溶性产物 Na₂TiO₃ 的过程。碳酸钠先与表层钛渣发生反应生成 Na₂TiO₃ 产物层并包裹在钛渣表面, 碳酸钠在扩散作用下通过产物层继续与内部钛渣反应, 产物层随反应进行逐渐增厚, 而反应物钛渣体积逐渐减小, 因此将钛渣近似地看成球体, 反应过程可以通过未反应核模型来描述。

反应过程可能由以下 3 个环节来控制:

1) 熔融碳酸钠液相到产物层表面的外扩散

环节:

$$X = \frac{3K_M MC_A}{x\rho r} t = k_b t \quad (4)$$

2) 碳酸钠与钛渣在反应物界面处的化学反应环节:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{MK_c C_A t}{x\rho r} = k_c t \quad (5)$$

3) 熔融碳酸钠在产物层中的内扩散环节:

$$1 + 2(1 - X) - 3(1 - X)^{2/3} = \frac{6MDC_0 t}{x\rho r^2} = k_d t \quad (6)$$

式中 X 是反应时间 t 对应的焙烧转化率(%); M 是钛渣的分子质量(g/mol); K_M 是反应物在液相边界层中的扩散系数(m/s); K_c 是化学反应速率常数; C_0 是 Na_2CO_3 的浓度(mol/m³); ρ 是颗粒的密度(g/m³); r 是颗粒的初始半径(m); D 是反应物在产物层的传质系数(m²/s); x 是计量系数; k_b 、 k_c 、 k_d 是总表观速率常数。

钛渣中钛元素在不同温度、不同焙烧时间下的反应转化率 X 如图2所示, 将同一温度下转化率代入方程(4)~(6)中, 得到不同控制环节所对应的控制方程代数与反应时间的拟合情况如图3所示。可以看出, 转化率与内扩散环节的控制方程拟合效果较好, 可以证明反应过程主要由反应物在产物层的内扩散环节控制。这是因为反应温度整体较高, 化学反应速率较快, 同时液相熔盐侧传质效果较好, 基本可以视为浓度均匀的体系, 所以化学反应环节和外扩散环节反应潜力较大。而随着反应的持续进行, 固相产物层会逐渐增厚, 扩散阻力逐渐增大, 所以内扩散环节是反应过程中限制反应速率的主导环节。因此采用内扩散控制方程来对不同温度下的转化率进行拟合, 拟合结果如图4所示, 可以看出在 875~950 °C 的温度区间内, 内扩散控制方程都有着良好的拟合效果。不同温度下线性拟合的斜率如表3所示。

根据阿累尼乌斯公式(式(7)), 等式两边同时取对数得到式(8)。可以看出反应速率常数与温度倒数之间存在着线性关系, 其斜率在数值上等于 $(-E_a/R)$ 。为了将活化能 E_a 的单位转化为 kJ/mol, 以温度倒数的 1 000 倍作为自变量, 即 $1000/T$, 反应速率常数的对数与该自变量的关系如图5所示。经求得斜率为 -6.029 01, 所以反应的活化能为 $E_a=50.13$ kJ/mol。

$$k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (8)$$

式中 k 是反应速率常数; A 是频率因子; E_a 是活化能 (kJ/mol); R 是摩尔气体常数 (J/(mol·K)); T 是反应温度(K)。

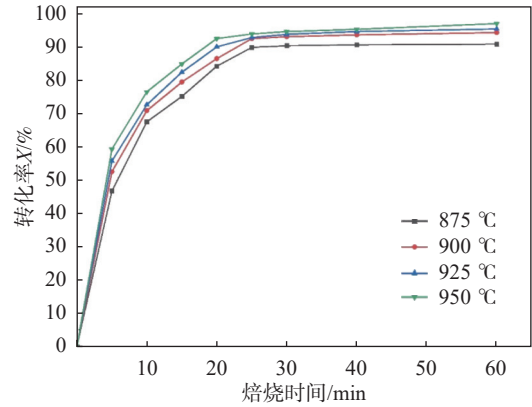


图2 钛元素转化率随焙烧温度和时间变化情况

Fig. 2 Effect of roasting temperature and time on titanium conversion

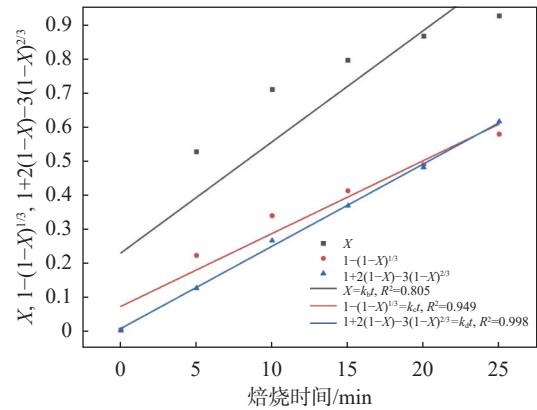


图3 钛渣转化率在三个控制方程下的拟合情况(900 °C)

Fig. 3 Fitting results of titanium conversion rate by three kinetics equations (900 °C)

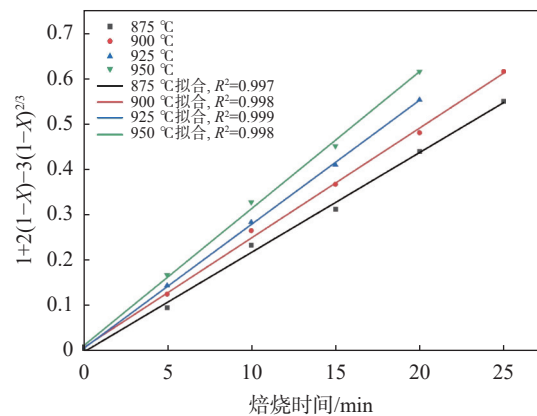


图4 不同温度下焙烧动力学拟合

Fig. 4 Fitting of roasting kinetics under various reaction temperatures

表3 不同温度下的反应速率常数
Table 3 Reaction rate constant at various temperatures

$T/^\circ\text{C}$	T/K	$(1\,000/T)/\text{K}^{-1}$	k_d	$\ln k_d$
875	1 148	0.871 1	0.022 00	-3.816 7
900	1 173	0.852 5	0.024 20	-3.721 4
925	1 198	0.834 7	0.027 36	-3.598 7
950	1 223	0.817 7	0.030 21	-3.499 6

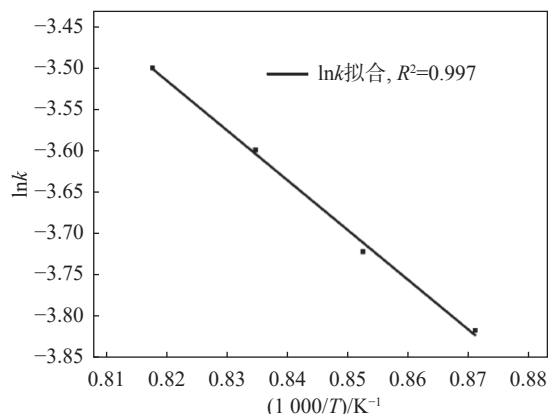
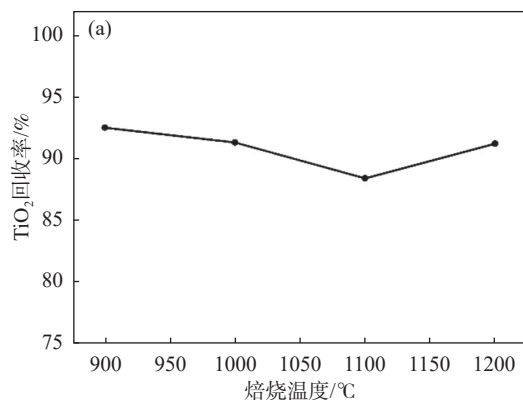


图5 反应速率常数对数值与温度倒数关系

Fig. 5 Relationship between natural logarithm of reaction rate constant and reciprocal temperature

根据上述反应动力学分析中焙烧温度和焙烧时间等试验参数对于钛渣中钛元素转化率的影响效

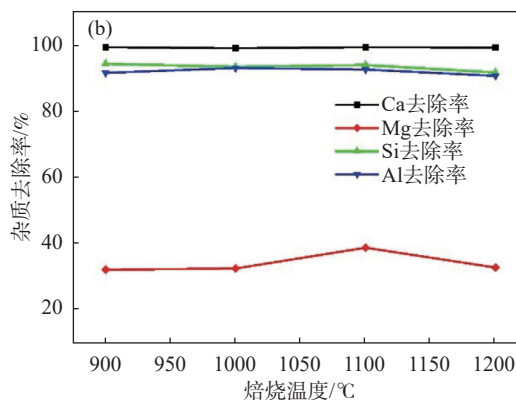


果,结合钠化焙烧过程影响因素的探讨分析^[17, 20-21],认定焙烧温度、碱渣比和焙烧时间为影响焙烧过程的主要参数,并对于其影响效果进行进一步的试验分析。

2.2 焙烧过程参数优化及结果分析

2.2.1 焙烧温度对产物影响效果

改性剂 Na_2CO_3 的加入使得焙烧后产物质量相比之前略有增大,在渣中 TiO_2 质量并没有发生明显变化的情况下,其对应的 TiO_2 质量分数总体下降,且变化趋势主要受杂质的去除效果来调控,因此探究其质量分数变化对焙烧过程的指导意义不大,主要以 TiO_2 的回收率和杂质的去除率作为评价 TiO_2 富集效果的指标。从图 6(a) 中可以看出, TiO_2 的回收率随着温度的升高总体呈下降趋势,从 92.49% 下降到 87% ~ 88%,导致这种现象的主要原因是产物的熔化。以主要产物 Na_2TiO_3 来分析,其熔点为 1 128 $^\circ\text{C}$,但实际情况下焙烧产物熔点更低,在马弗炉中空气气氛下 1 000 $^\circ\text{C}$ 到 1 100 $^\circ\text{C}$ 即可发生熔化,熔化过程以及熔化的速率可能受到气氛和传热性质的影响。产物熔化导致产物与坩埚或方舟间粘合严重,致使部分物料无法正常取出,导致回收率的下降。



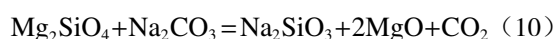
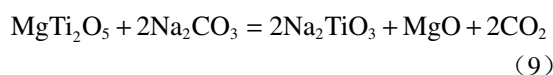
(a) TiO_2 回收率; (b) 杂质去除率

图6 焙烧温度对产物的影响

Fig. 6 Effect of roasting temperature on products

在杂质元素的浸出率方面, Ca 杂质活性较强,在物相分析中并未形成稳定的晶相,容易被酸洗去除,其中 99% 的 Ca 杂质在酸洗预处理中得到去除,因此焙烧产物中的 Ca 杂质含量总体偏低。另一方面, Na_2CO_3 与钛渣中含 Si、Al 的组分发生反应,形成水溶性的 NaAlO_2 和 Na_2SiO_3 ,经过湿磨水洗后, Al、Si 杂质得到了进一步的去除,二者的去除率基本稳定在 90% ~ 93%。Mg 杂质的去除率始终保持在较低水准,最大去除率也仅为 1 100 $^\circ\text{C}$ 下的 38.55%,这是因为反应(9)(10)等对应生成的 Mg 的氧化物

水溶性较差,基本无法通过水洗去除。总体来讲,焙烧温度在 900 $^\circ\text{C}$ 即可获得较为理想的效果,焙烧过程中主要反应的吉布斯自由能随温度变化情况经 HSC 6.0 计算后如图 7 所示,可以看出除去反应(15)外其他反应的吉布斯自由能在 900 $^\circ\text{C}$ 下均小于 0,反应均可发生。



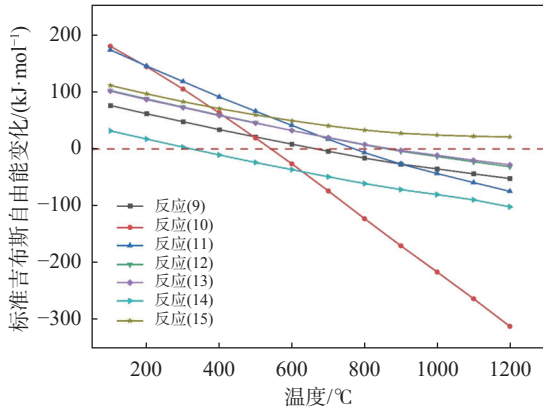
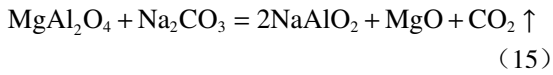
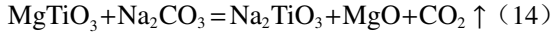
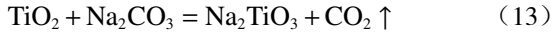
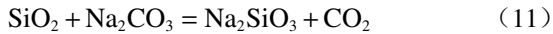
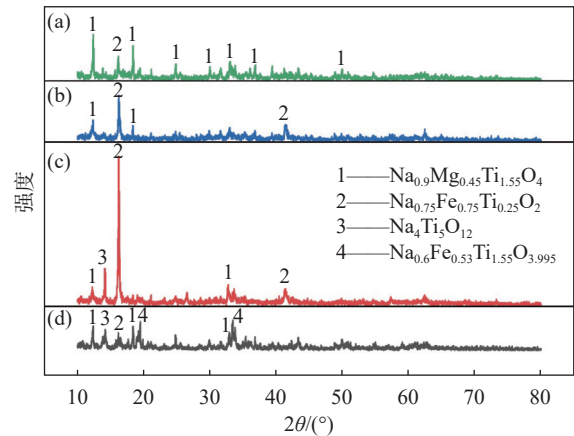


图7 焙烧过程中主要反应吉布斯自由能变化

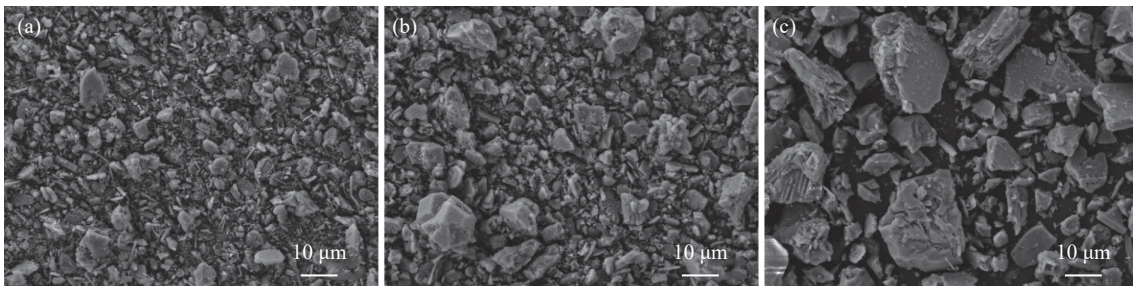
Fig. 7 The change in Gibbs free energy of the main reaction during the roasting process

焙烧产物中的物相变化如图8所示,当焙烧温度达到900℃时,钛渣中的黑钛石固溶体 M_3O_5 与 Na_2CO_3 反应生成 $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$ 和 $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$,其他图中没有体现出的物相可能还有 NaFeTiO_4 和 $\text{Na}_{0.68}\text{Mg}_{0.34}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$ 。温度从900℃上升到1000℃时,产物中 $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$ 物相的峰强度在一定程度上减弱,而 $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 的衍射峰稍微增强。当温度进一步上升到1100℃时, Na_2CO_3 进一步和钛的氧化物反应生成新的 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相。上述过程中, Na_2CO_3 和钛渣的主要化学反应都为吸热反应,温度的升高有利于反应的进行,因此在1200℃时,产物中原先的 $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 进一步转化为Na-Fe和Ti-Fe计量比更高的化合物 $\text{Na}_{0.6}\text{Fe}_{0.53}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_{3.995}$ 。

钠化焙烧的目的在于破坏原先钛渣中稳定的黑钛石固溶体结构,并形成常规反应条件下可溶于水或酸的化合物,DONG等人^[22]研究表明Na-Fe-Ti-O和Na-Mg-Ti-O系化合物可以被硫酸溶解,CHEN等人^[16]也指出伴有晶格缺陷的非计量Na-Fe-Ti-O系化合物会因为结晶度较低而更易被酸浸出。因此,在试验设定的焙烧温度范围内均可以达到对钛渣的改性效果,如刘娟^[23]也同样在研究中指出,当焙烧温度高于869℃时,碳酸钠与钛渣的反应基本均可进行。而在选取最优的焙烧温度时,不仅要考虑反应的充分进行,而且要考虑产物的状态,当温度高于1000~1100℃时,产物会出现严重的熔化现象,导致出料状态急剧恶化,同时焙烧温度过高会造成产物晶粒的烧结而导致晶粒粗大,如图9(a)(b)所示,在相同的放大倍数下,1100℃焙烧产物晶粒相较于900℃整体较大,晶粒表面光滑而紧密,不利于后续浸出,所以900~1000℃是较为适宜的焙烧温度。根据图2中对于900~975℃下的转化率进一步分析可知,温度高于900℃后最终转化率的提升并不明显,因此最终选定900℃为最佳焙烧温度。



(a) 900 °C; (b) 1000 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C

图8 不同焙烧温度下产物XRD图谱
Fig. 8 XRD patterns of samples under varied roasting temperature

(a) 温度900℃, 碱渣比0.8, 时间1.5 h; (b) 温度1100℃, 碱渣比0.8, 时间1.5 h; (c) 温度900℃, 碱渣比1.4, 时间1.5 h

图9 不同焙烧条件产物扫描电镜图片

Fig. 9 SEM images of roasted slags under various conditions

2.2.2 碱渣比对产物影响效果

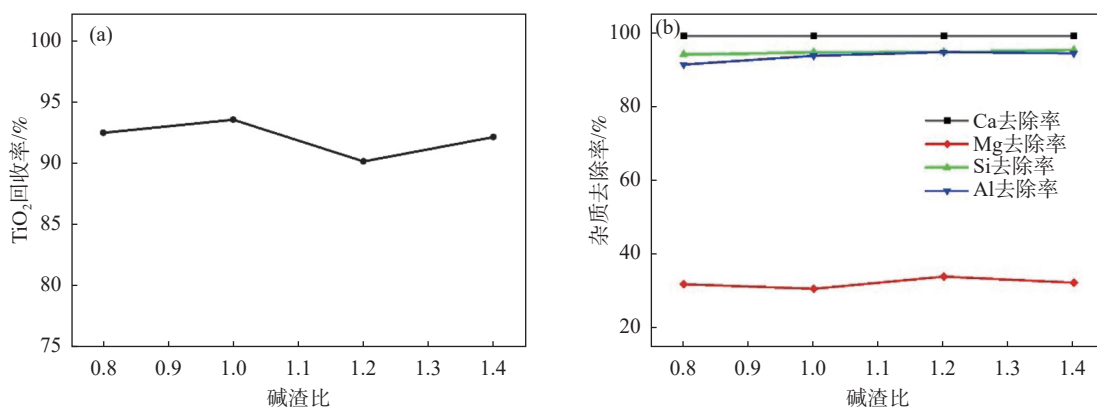
对于试验中碱渣比的变化范围按过程中主要反应的方程式进行核算。由于实际渣样组成十分复杂且各组分存在形式多变,所以仅对其中几种理想组分的纯物质与碳酸钠的反应进行计算。并根据反应式(9)~(15),在计算过程中提出如下假设:

1) 原料中 Ca 元素含量非常少(<0.05%),因此焙烧过程中忽略 Ca 元素的反应;

2) 分析反应方程式假定, Mg 元素在反应中对 Na_2CO_3 净消耗为 0, 1 mol Si 元素消耗 1 mol Na_2CO_3 , 1 mol Ti 元素消耗 1 mol Na_2CO_3 , 2 mol Al 元素消耗 1 mol Na_2CO_3 。

在如上假设下计算得到: 5.1 g 预处理后钛渣原料需要 5.23 g Na_2CO_3 , 对应碱渣比比值为 1.03。所以为了探究实际过程中碱渣比对于焙烧产物的影响, 设定碱渣比的研究范围为 0.8 ~ 1.4, 并固定焙烧温度为 900 °C, 焙烧时间为 2 h, 最终得到的反应结果

如图 10 所示。由图 10 可知, 随着碱渣比的增大, TiO_2 的回收率没有发生明显变化, 上下浮动范围不超过 3%, 同时 Mg 杂质的去除率变化也不明显, 最小值为碱渣比 1.0 下的 30.63%, 相比于碱渣比 1.2 下的最大值 33.96%, 变化幅度也仅有 3% 左右。随着碱渣比的变化, Ca 杂质的去除率依然保持较高水准, Si 杂质的去除率也稳定在 95% 左右, Al 杂质的去除率先随着碱渣比的上升而轻微上升, 在碱渣比 1.0 ~ 1.4 的区间内基本保持不变, 维持在 94% 左右。得益于焙烧前的酸洗处理, Ca、Al、Si 杂质去除率总体较高且随碱渣比变化不大, 尤其是 Ca 杂质。对比下来发现 Al 杂质去除率提高较为明显, 达到 14% 左右, Si 杂质只是略有升高, 大约在 4% ~ 5%。杂质随碱渣比的变化趋势表明最优参数处于 0.8 ~ 1.4, 导致区间内变化不明显, 仍需进一步考虑物相转化和结晶情况。



(a) TiO_2 回收率; (b) 杂质去除率

图 10 碱渣比对产物的影响

Fig. 10 Effects of A/S ratio on products

焙烧产物物相随碱渣比的变化如图 11 所示, 当碱渣比从 0.8 上升到 1.0 时, 物相的组成并无明显变化, 只有 $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 的峰强度得到提升。进一步提高碱渣比, $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$ 峰强度明显下降, 同时 $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 的峰强度持续上升, 在碱渣比达到 1.4 时, 产物中 $\text{Na}_{4.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_{4.7}\text{O}_{12}$ 相消失, 只有 $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$ 和 $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 存在。从焙烧结果来看, 当碱渣比为 0.8 时黑钛石固溶体基本全部转变为钛酸钠盐等中间产物, 但结晶度总体较差, 相比之下碱渣比 1.0 时结晶效果较好, 碱渣比 1.2 时杂峰较少, 但当 Na_2CO_3 用量进一步升高时, 如碱渣比 1.4 的情况, 可以看到各相的衍

射峰强度大大降低, 证明过量的 Na_2CO_3 会覆盖在钛渣表面, 从而阻碍氧化反应的进行和黑钛石的分解^[24], 进而影响产物结晶效果。同时, 过量的 Na_2CO_3 还会导致产物的烧结, 致使晶粒粗大^[5], 如图 9(c) 所示, 碱渣比 1.4 下产物品粒相较于 0.8 尺寸偏大, 晶粒分布集中, 且部分大晶粒表面上粘附有小晶粒。因此, 较为理想的碱渣比范围应该在 1.0 到 1.2 间选择。综合考虑保持改性效果和减少药品用量, 应在保持碱渣比稍过量的情况下, 设定最优的碱渣比为 1.0。

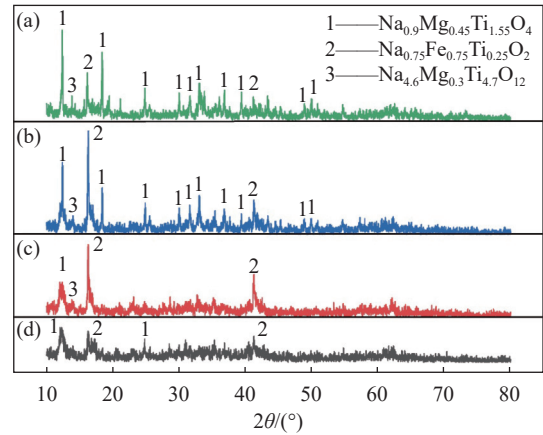
2.2.3 焙烧时间对产物影响效果

对焙烧时间的影响进行试验时, 设定焙烧温度

为 900 ℃, 碱渣比为 1.0, 结果如图 12 所示。随着焙烧时间的延长, TiO_2 回收率呈总体波动下降的趋势, 从 1.5 h 下的 93.97% 下降到 3 h 下的 89.35%。另一方面, Ca、Al 杂质的去除率和产品中 TiO_2 质量分数基本保持不变, 其中 Ca 杂质去除率稳定在 99% 左右, Al_2O_3 去除率稳定在 95% 左右。Mg 和 Si 杂质的去除率呈现出相似的变化趋势, 先下降后上升, 在 2 h 时达到最低, 波动范围为 1% ~ 3%。

图 13 为不同焙烧时间下产物的 XRD 图谱, 如图 13 所示, 当焙烧时间从 1.5 h 延长到 3 h, 产物中的物相主要由 $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$, $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.6}\text{Fe}_{0.53}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_{3.995}$ 组成。结合图 2 分析得知, 焙烧过程中钛渣转化率其实在 1 h 后已总体趋于稳定, 因此 1.5 ~ 3 h 时物相组成相似, 只是衍射强度发生改变。适当延长焙烧时间有利于反应的进行, 但要

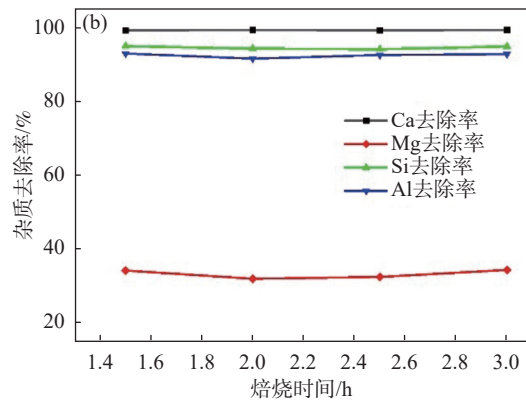
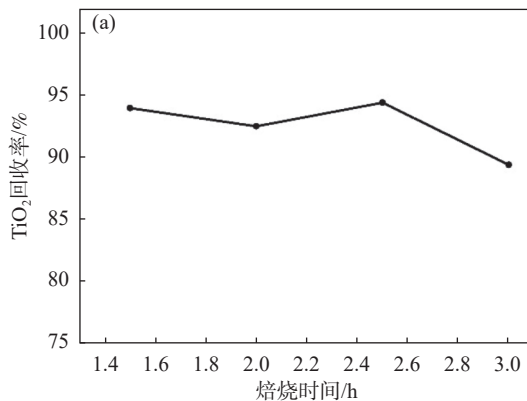
防止焙烧时间过长导致的过度烧结现象。最终选择 1.5 h 为适宜的焙烧时间。



(a) 0.8; (b) 1.0; (c) 1.2; (d) 1.4

图 11 不同碱渣比下产物的 XRD 图谱

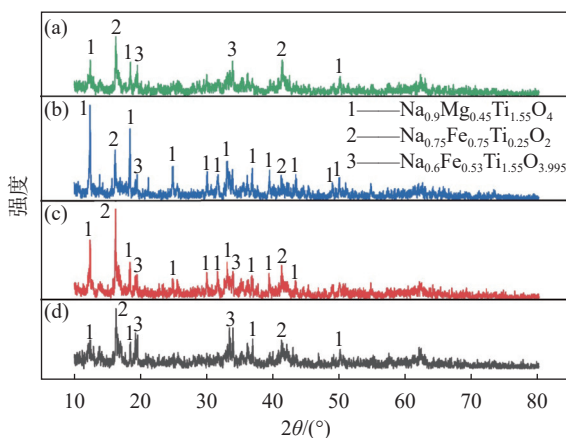
Fig. 11 XRD patterns of samples under varied A/S ratio



(a) TiO_2 回收率; (b) 杂质去除率

图 12 焙烧时间对产物的影响

Fig. 12 Effects of roasting time on products



(a) 1.5 h; (b) 2.0 h; (c) 2.5 h; (d) 3.0 h

图 13 不同焙烧时间下产物的 XRD 图谱

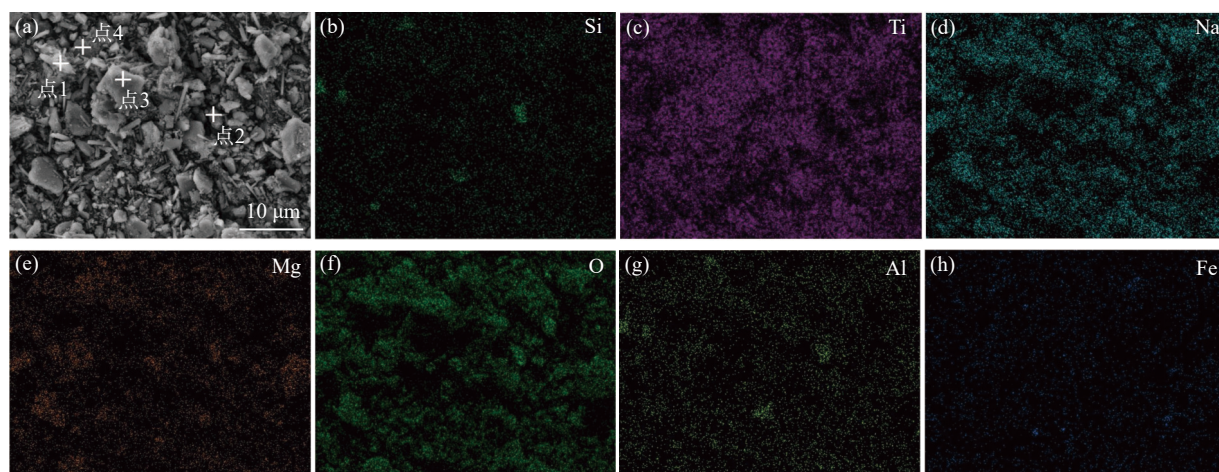
Fig. 13 XRD patterns of samples under varied roasting time

2.2.4 焙烧产物分析

在焙烧温度 900 ℃, 焙烧时间 1.5 h, 碱渣比 1.0 条件下焙烧产物的元素分布如图 14 所示, 可以看出, 经焙烧后 Na 和 Ti 元素广泛分布在产物的各个区域, Si 和 Al 元素的分布区域重合度较高。结合表 4 中的信息, 焙烧产物中存在 Mg、Al 和 Si 含量较高而 Ti 含量很少的区域, 如图 14(a) 中点 2, 主要成分为 Na-Mg-Al-Si-O 系化合物, 可能由镁铝尖晶石和 Na_2CO_3 反应而来, 也有其他金属元素含量较少而 Ti 较高的区域, 如图 14(a) 点 3, 主要为 Na-Ti-O 系化合物, 可能由 Na_2CO_3 和钛的氧化物反应产生。更多的是, 如图 14(a) 中点 1 和点 4, 为 Na-Mg-Ti-O 和 Na-Fe-Ti-O 的分布区域, 由黑钛石固溶体和 Na_2CO_3 反应得到。焙烧后产物的质量约为 5.151 7 g,

在此产物质量下计算得到 TiO_2 回收率和杂质元素的去除率如表 5 所示, Al 杂质的去除率显著上升,

Si 杂质的去除率也有 5% 左右的提高, Mg 杂质因其产物不溶于水, 所以去除率无明显变化。



(a) 扫描电镜; (b)~(h) 元素分布

图 14 焙烧后钛渣表征分析

Fig. 14 Characterization analysis of roasted slag

表 4 图 14(a) 中焙烧产物不同区域 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis of different regions of roasted sample in figure 14(a) %

图14(a)中点位	O	Na	Mg	Al	Si	Ti	Fe	Total
1	42.87	14.83	4.11	1.73	2.09	34.37		100.00
2	40.90	17.12	12.13	8.82	15.37	5.65		100.00
3	21.13	10.87	1.92		0.13	65.95		100.00
4	36.79	11.69	8.67	0.98	0.30	35.46	6.12	100.00

表 5 焙烧产物结果分析

Table 5 The results analysis of roasted product

组分	质量分数/%	回收率K/%	去除率 α_i /%
TiO_2	65.91	92.343 9	
CaO	0.10		98.596 3
MgO	5.72		33.330 9
SiO_2	0.81		96.942 9
Al_2O_3	1.04		95.524 0

3 结论

1) 反应动力学分析表明, 在钛渣的钠化焙烧过

程的三个反应环节中, 控制性环节为熔融碳酸钠在固相产物层中的内扩散。最后经过计算得出反应活化能为 50.13 kJ/mol。

2) 反应热力学分析表明, 焙烧温度高于 900 °C 时, 过程中除镁铝尖晶石与碳酸钠的反应外, 其他主要反应的吉布斯自由能变化值均小于 0, 反应均可发生。经试验得到焙烧过程中钛元素转化率在反应 1 h 后基本趋于稳定, 反应基本完成。

3) 焙烧过程最优试验参数为焙烧温度 900 °C, 焙烧时间 1.5 h, 碱渣质量比 1.0, 在此条件下, 黑钛石固溶体的结构被破坏形成酸溶性的 Na-Mg(Fe)-Ti-O 系化合物, Al 和 Si 杂质形成水溶性化合物使得水洗后杂质去除率进一步提升。

致谢

本研究得到了国家重点研发计划 (2020YFC1909303) 的支持, 特此表示感谢。

参考文献

- [1] LÜ J W, YU Z X, LI J L, *et al.* Resource characteristics and exploitation prospect of vanadium titano magnetite in Chaoyang, Liaoning province[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2023, 39(3): 9-11.
(吕佳卫, 于泽新, 李玖龙, 等. 辽宁朝阳钒钛磁铁矿资源特点及开发利用前景[J]. 有色矿冶, 2023, 39(3): 9-11.)
- [2] HAN J Q, ZHANG J, ZHANG J H, *et al.* Recovery of Fe, V and Ti in modified Ti-bearing blast furnace slag[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(1): 333-344.
- [3] ZHANG Y M, YI L Y, WANG L N, *et al.* A novel process for the recovery of iron, titanium and vanadium from vanadium-

- bearing titanomagnetite: sodium modification-direct reduction coupled process[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2017, 24(5): 504-511.
- [4] SHI J J, QIU Y C, YU B, *et al.* Titanium extraction from titania-bearing blast furnace slag: A review[J]. The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2022, 74(2): 654-667.
- [5] LIU X J, CHEN D S, CHU J L, *et al.* Recovery of titanium and vanadium from titanium-vanadium slag obtained by direct reduction of titanomagnetite concentrates[J]. Rare Metals, 2022, 41(5): 1688-1696.
- [6] JING J F, GUO Y F, CHEN F, *et al.* A novel sequential leaching process for titanium slag to increase TiO_2 grade to prepare boiling chlorinated charges[J]. Hydrometallurgy, 2023, 217.
- [7] SUI Q Q, DOU Z H, ZHANG T A, *et al.* Study on the one-step acid conversion of the alkali conversion product of high titanium slag to prepare TiO_2 of high purity[J]. Hydrometallurgy, 2022, 211.
- [8] XUE T Y, WANG L N, QI T, *et al.* Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(1-2): 22-27.
- [9] ZHANG L, ZHANG L N, WANG M Y, *et al.* Recovery of titanium compounds from molten Ti-bearing blast furnace slag under the dynamic oxidation condition[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(7): 684-693.
- [10] ZHENG F Q, GUO Y F, LIU S S, *et al.* Removal of magnesium and calcium from electric furnace titanium slag by H_3PO_4 oxidation roasting-leaching process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(2): 356-366.
- [11] FAN H L, WANG R X, XU Z F, *et al.* Migration and enrichment behaviors of Ca and Mg elements during cooling and crystallization of boron-bearing titanium slag melt[J]. Crystals, 2021, 11(8): 888.
- [12] LIU S S, GUO Y F, QIU G Z, *et al.* Preparation of Ti-rich material from titanium slag by activation roasting followed by acid leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(4): 1174-1178.
- [13] ABDELGALIL M S, EL-BARAWY K, YANG G, *et al.* The recovery of TiO_2 from ilmenite ore by ammonium sulfate roasting-leaching process[J]. Processes, 2023, 11(9): 2570-2587.
- [14] MA J, LI W, FU G Q, *et al.* Effect of TiO_2 on the phase transformation and microstructure evolution of Ti-containing melting slag in the alkali fusion process[J]. Jom, 2024, 76(6): 3021-3027.
- [15] CHEN J, JIANG Q, LI K Q, *et al.* The productive preparation of synthetic rutile from titanium slag via an improved microwave heating and acid-alkali joint leaching approach[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2022, 172, 108773.
- [16] CHEN J, PENG J H, HE A X, *et al.* Investigation on the decomposition of titanium slag using sodium carbonate for preparing rutile TiO_2 [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 290, 126626.
- [17] MA J, LI W, FU G Q, *et al.* Effect of roasting characteristics on the alkali fusion behavior and mechanism of melting titanium slag[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8(3): 1381-1391.
- [18] CHEN J, GUO S H, OMRAN M, *et al.* Microwave-assisted preparation of nanocluster rutile TiO_2 from titanium slag by NaOH-KOH mixture activation[J]. Advanced Powder Technology, 2022, 33(5): 103549.
- [19] Fan H L. Fundamental research on modification of molten titanium slag from electric furnace and removal of calcium and magnesium impurities[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.
(范鹤林. 熔融电炉钛渣改性及钙镁杂质去除的基础研究[D].重庆: 重庆大学, 2019.)
- [20] CHEN W, LIU B G, DING J, *et al.* Mechanism and kinetics study on sulfuric acid leaching of titanium from NaOH roasting ilmenite[J]. Jom, 2024, 76(9): 5365-5375.
- [21] DE O A L B, DA S G D S, DE A P F, *et al.* Optimization of alkaline roasting to enable acid leaching of titanium from anatase ores[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023, 9(1): 183-193.
- [22] DONG H G, JIANG T, GUO Y F, *et al.* Upgrading a Ti-slag by a roast-leach process[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113-114: 119-121.
- [23] LIU J. 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.)
- [24] KANG J X, GAO L, ZHANG M Y, *et al.* Synthesis of rutile TiO_2 powder by microwave-enhanced roasting followed by hydrochloric acid leaching[J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(3): 1140-1147.