

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2019.04.008

攀西钛精矿流态化氧化-磁选提质研究

李哲^{1,2}, 范川林^{1,2}, 潘锋^{1,2}, 杨海涛^{1,2}, 朱庆山^{1,2}

(1.中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室,北京 100190; 2.中国科学院大学,北京 100049)

摘要:随着氯化法钛白产业不断发展,利用我国攀西钛精矿生产氯化法用富钛料是重要的发展趋势。针对攀西钛精矿因杂质含量高无法满足电炉还原-钛渣升级原料要求的问题,笔者开展了流态化氧化焙烧-磁选提质实验研究,分析氧化过程的物相结构转变,考察焙烧参数、磁选条件等对提质效果的影响。结果表明,基于钛铁矿弱氧化可形成磁性的钛铁矿-赤铁矿固溶体原理,在 650~750 °C 温度范围内攀西钛精矿流态化氧化焙烧可获得较高磁性,在 3 500 Gs 下直接磁选精矿产率达 70% 以上;经进一步球磨-磁选后,可获得满足生产升级钛渣(UGS)用原料指标的提质矿,钛回收率 49.29%,且通过优化磁选可进一步提高提质效果。通过流态化氧化-磁选实现攀西钛精矿提质利用具有较好的可行性。

关键词:攀西钛精矿;流态化氧化;磁选;升级钛渣;物相转变

中图分类号:TD95

文献标志码:A **文章编号:**1000-582X(2019)04-063-09

Upgrading Panzhihua-Xichang ilmenite using a fluidizing oxidation-magnetic separation process

LI Zhe^{1,2}, FAN Chuanlin^{1,2}, PAN Feng^{1,2}, YANG Haitao^{1,2}, ZHU Qingshan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: With the continuous development of titanium dioxide production using chlorination method in China, the production of Ti-rich materials for chlorination process from Panzhihua-Xichang ilmenite concentrate becomes an inevitable trend. In order to use Panzhihua-Xichang ilmenite that contains a high volume of impurities and is unfit for the electric furnace reduction-upgraded titanium slag process, which is a feasible technical route, the fluidization oxidation roasting-magnetic separation process for upgrading Panzhihua-Xichang ilmenite was studied in this work. The transformation of phase structure during oxidation process, the effects of roasting parameters, and magnetic separation conditions were investigated. Based on the principle that weak oxidation of ilmenite can form a magnetic ilmenite-hematite solid solution, the results of experiments showed that high magnetic ore can be obtained by fluidization

收稿日期:2019-01-14

基金项目:国家自然科学基金项目(51774262, 51504231, 51504232, 21736010)。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51774262, 51504231, 51504232, and 21736010)

作者简介:李哲(1985—)男,硕士研究生,高级工程师,主要研究无机化工应用技术,(E-mail)zhe.li@foxmail.com。

通讯作者:范川林,副研究员,主要从事高纯氧化物粉体及其产品工程的应用基础研究和技术开发,(E-mail)chlfan@ipe.ac.cn。

oxidation in the temperature range of 650 °C to 750 °C, and the concentrate yield of direct magnetic separation is over 70% with magnetic field intensity of 3 500 Gs. Furthermore, the upgraded ore that meet the material requirements for producing upgraded titanium slag (UGS) were obtained by ball-milling and magnetic separation, with a titanium recovery rate of 49.29%. The process could be further improved by optimizing magnetic separation. It is proved that fluidization oxidation-magnetic separation is feasible for upgrading and utilization of Panzihua-Xichang ilmenite.

Keywords: Panzihua-Xichang ilmenite; fluidization oxidation; magnetic separation; upgraded titanium slag; phase transformation

钛白粉广泛用于涂料、造纸、橡胶等领域^[1],是市场价值仅次于合成氨和磷化工的第三大无机化工产品。2017年,我国钛白粉总产量达 2.87×10^6 t,主要用于生产钛白粉的钛精矿产量约 3.73×10^6 t,同时进口钛精矿 3.00×10^6 t 以上,钛精矿对外依存度高于 40%^[2]。我国钛精矿普遍品质差,主要用于能耗高、污染重的硫酸法钛白工艺,而适用于先进的氯化法钛白工艺的钛精矿只能依赖进口。近年来,国内钛行业已逐步掌握氯化法钛白生产技术,在国家相关宏观政策和环保要求提高的影响下,未来氯化法必然部分取代硫酸法^[3-4],将进一步加剧钛精矿对外依存度过高的局面。因此,发展我国钛精矿提质制备氯化法用富钛料技术对保障国家战略资源安全和促进钛工业可持续发展均具有重要意义。

我国钛资源储量占全球的 24%^[5],90%赋存于四川攀西等地区的钒钛磁铁矿,从中选别得到主要矿相为钛铁矿的钛精矿约占全国总产量的 70%。攀西钛精矿粒度较细,品位低,非铁杂质尤其是钙镁含量高,采用国外主流的钛精矿电炉熔炼生产钛渣或还原-锈蚀法制备人造金红石等工艺难以有效去除钙镁杂质,无法满足氯化法用富钛料的原料要求(化学组成 $\text{TiO}_2 \geq 90\%$ 、 $\text{CaO} \leq 0.2\%$ 、 $\text{CaO} + \text{MgO} \leq 1.0\%$ 、粒度范围 $425 \sim 75 \mu\text{m}$ 比例 $\geq 90\%$)^[6]。国内经过几十年的不断努力,先后开发了加压浸出、弱氧化-前磁选-加压浸出-煅烧-后磁选^[7]和流态化氧化-还原-盐酸浸出等工艺^[6],利用盐酸除杂能力强的优势,有效去除钙镁杂质,并可通过焙烧调控避免浸出粉化从而实现人造金红石的制备^[8-9],但攀西精选钛精矿平均粒度仅约 $100 \mu\text{m}$,且粗粒嵌布夹带的脉石易造成产品杂质含量偏高,盐酸浸出路线难以制备得到满足粒度要求的富钛料。

结合已知国内外技术现状,含钙镁钛精矿电炉熔炼-钛渣升级路线最具发展应用前景,其由加拿大魁北克铁钛公司(简称 QIT)开发并实现规模化应用(2011年总产能 1.10×10^6 t/a),基本原理是钛铁矿原料经弱氧化-磁选获得合格钛精矿后,进行电炉熔炼生产钛渣以去除大部分铁,然后对钛渣进一步焙烧改性-酸浸去除钛渣钙镁杂质,最终获得备受市场青睐的 TiO_2 品位 $\geq 94\%$ 的升级钛渣(UGS)^[10-11]。这也是全球使用含钙镁低品位钛精矿原料成功实现工业化生产氯化法富钛料的唯一方法。通过电炉熔炼去除大部分铁可有效降低后续盐酸浸出工序的酸再生成本,产品粒度主要由钛渣破碎环节确定,而不受钛精矿原料粒度影响。盐酸浸出过程对钛渣中硅酸盐等非铁杂质去除效率有限^[12-13],因而入炉钛精矿需对非铁杂质进行严格控制,典型化学成分(以质量百分数计)为 TiO_2 37.6、TFe(总铁)42.0、CaO 0.2、MgO 2.7、 Al_2O_3 0.8 和 SiO_2 0.8^[11]。相比之下,攀西钛精矿杂质含量明显偏高,难以直接用于 UGS 工艺。因此,实现攀西钛精矿预处理提质是利用攀西钛资源生产 UGS 技术研发的首要任务。

基于钛铁矿弱氧化可形成磁性的钛铁矿-赤铁矿固溶体的原理^[14-15],本研究以攀西钛精矿为原料开展流态化氧化焙烧-磁选提质实验,分析氧化焙烧物相结构变化特征,考察焙烧参数、选矿条件对攀西钛精矿提质效果的影响规律,为我国重要钛资源—攀西钛精矿提质制备氯化法用富钛料技术的发展与应用提供参考。

1 实验原料与方法

钛精矿原料来自攀枝花某矿区,由钒钛磁铁矿的选铁尾矿经过磨矿-浮选工艺生产得到。采用 PANalytical B.V.公司 X 射线荧光光谱仪(XRF)对其进行了化学组成分析,结果见表 1。钛精矿原料的 TiO_2 品位为 48.76%,但含有较高的 MgO、CaO、 Al_2O_3 、 SiO_2 等杂质,因在后续升级钛渣工艺中熔炼钛渣形成的硅酸盐相酸溶性差,过高杂质含量难以满足 UGS 工艺的原料要求。原料粒度分布采用美国 Beckman 公司激光粒度仪分析,其分布在 $30 \sim 300 \mu\text{m}$ 范围内,平均粒度为 $106.5 \mu\text{m}$ 。

表 1 钛精矿原料的化学组成
Table 1 Chemical composition of ilmenite

组分	TiO ₂	TFe	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅
质量分数/%	48.76	26.38	4.25	0.65	0.86	1.65	4.54	0.14	0.87	0.05

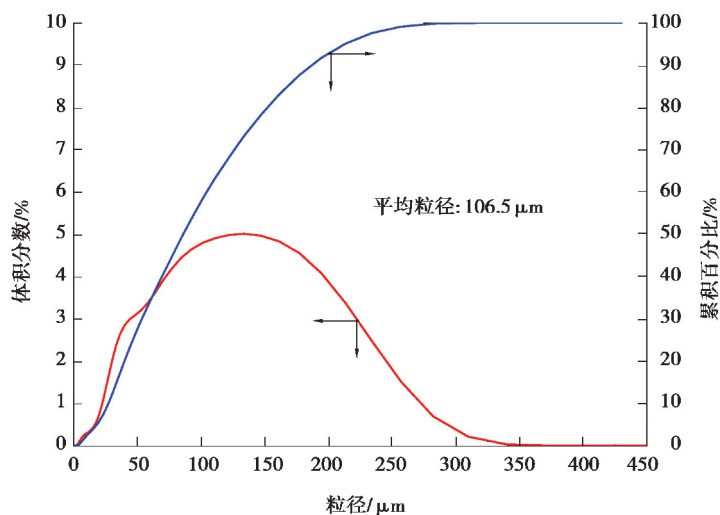


图 1 钛精矿原料的粒度分布
Fig. 1 Particle size distribution of ilmenite

钛精矿原料的物相组成与微观结构分别采用 X-射线衍射分析仪 (XRD, X' Pert MPD Pro, PANalytical, 荷兰) 和场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Quanta 200, FEI, 荷兰) 以及能谱仪 (EDS) 进行表征, 结果见图 2~3 及表 2。钛精矿主体物相是钛铁矿, 含有少量的磁铁矿, 因组成复杂、含量低且结晶度低, XRD 图谱中并未发现脉石的衍射峰。结合图 3 和表 2 的结果, 矿物中主要有含锰钛铁矿 (Sp2) 和含镁钛铁矿 (Sp3), 以及少量磁铁矿颗粒 (Sp4); 镁硅酸盐 (Sp1) 与主体矿物解离较好, 而钙硅酸盐 (Sp5) 未解离完全且嵌布粒度较细。

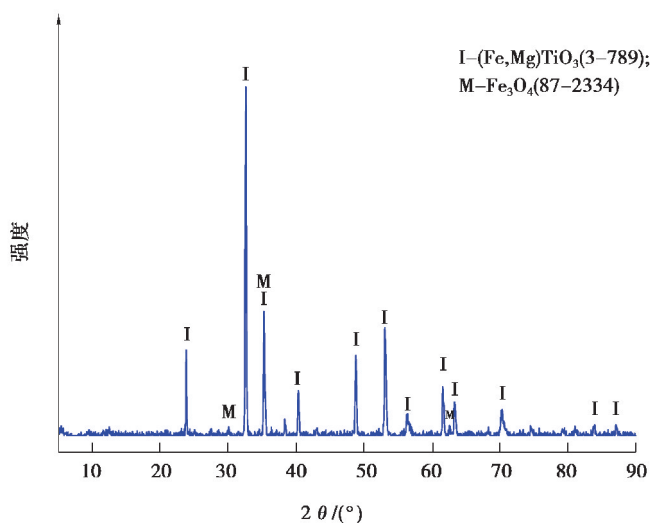


图 2 钛精矿原料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of ilmenite

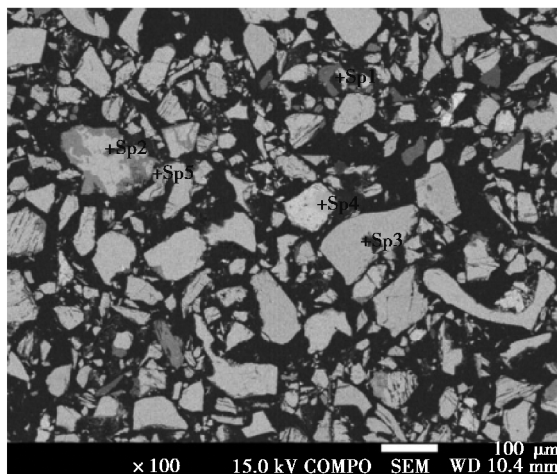


图 3 钛精矿原料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of ilmenite

表 2 钛精矿原料微区的 EDS 分析结果(结合图 3)

Table 2 EDS analysis results of ilmenite in Fig. 3

元素	原子分数/%				
	Sp1	Sp2	Sp3	Sp4	Sp5
O	61.67	60.17	58.66	54.88	62.84
Ti		19.16	19.79		11.67
Fe	2.69	19.03	17.14	45.12	0.94
Mg	13.71		4.40		
Mn		1.63			
Ca					11.44
Al					
Si	21.93				13.11

具体实验方法包括:20 g 的钛铁矿原料加入直径 30 mm 的自制石英流态化反应器中,通入 1.0 L/min 的干燥空气在设定温度下进行流态化氧化一定时间后,在氮气保护下冷却至室温获得氧化焙烧矿。焙烧矿样品采用 QM-3SP2 行星球磨机(南京大学仪器厂)进行湿式磨矿一定时间,接着用 CXF-99 型电磁磁选管(唐山陆凯科技有限公司)进行磁选分离,经过滤、干燥获得磁性的提质钛精矿。为便于对比分析,本研究所有磁选实验的磁场强度均设定为 3 500 Gs。

钛铁矿流态化氧化焙烧产物的磁性变化通过直接磁选测定精矿产率进行分析。样品的物相组成和微观结构分别采用 XRD 和 SEM 进行表征,粒度分布采用激光粒度分析仪分析,化学组成采用 XRF 进行测定,相关仪器与钛精矿原料分析表征所用相同。

2 结果与讨论

2.1 氧化过程的物相结构转变

为了探究攀西钛精矿流态化氧化过程的物相结构转变,对 725 °C 下氧化焙烧不同时间的样品进行了 XRD 分析,并采用 SEM 对氧化样品的微观结构进行表征,结果见图 4 和 5。

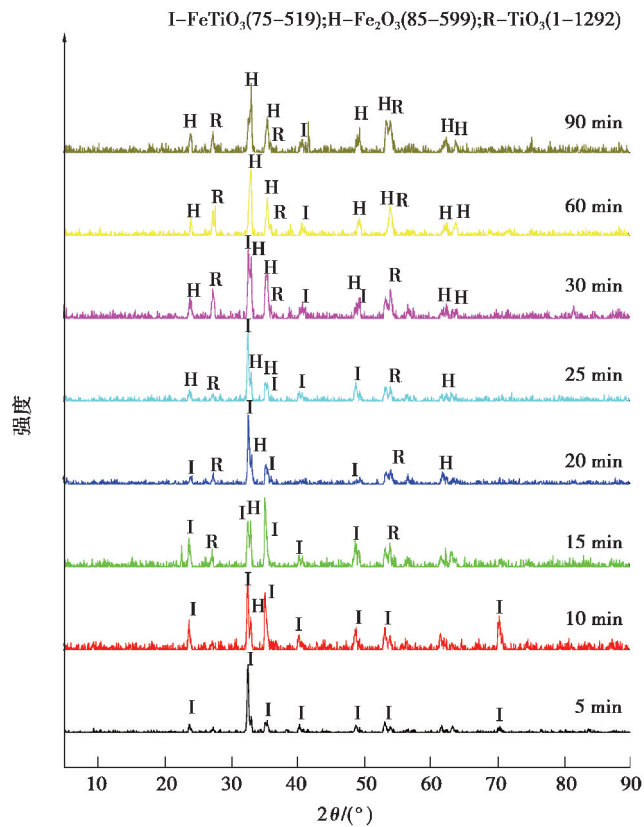


图 4 725 °C 下氧化不同时间样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of samples oxidized at 725 °C for different duration

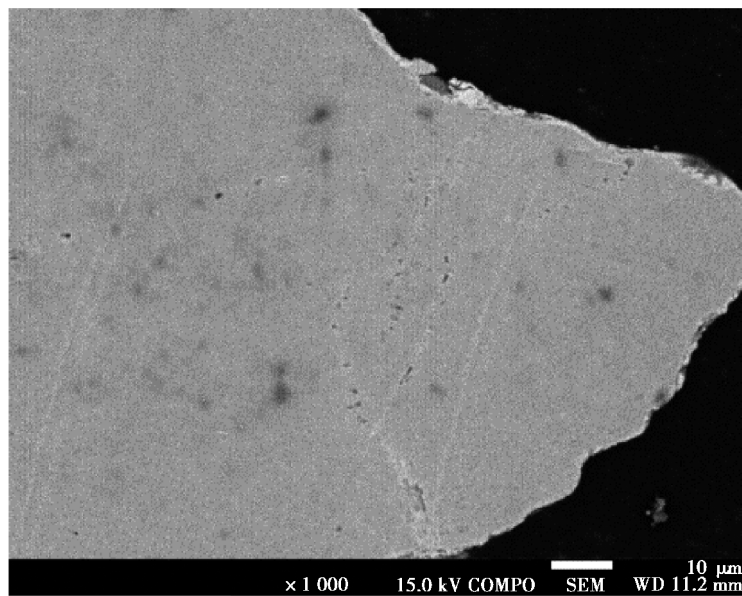
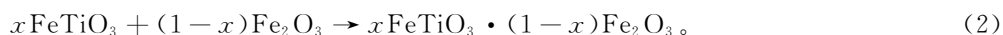


图 5 氧化焙烧样品的微观结构

Fig. 5 Microstructure of oxidized roasting sample

随着氧化时间增加,矿物主体物相逐渐由钛铁矿转变金红石和赤铁矿。在所选温度下,氧化时间小于 60 min 时,仍明显存在钛铁矿的衍射峰。钛铁矿氧化焙烧过程磁化的主要原理是在 600~800 °C 焙烧温度下钛铁矿发生部分氧化生成赤铁矿,并与钛铁矿形成磁性的钛铁矿-赤铁矿固溶体 $[x\text{FeTiO}_3(1-x)]$

Fe_2O_3]^[14], 见反应式(1)和(2):



磁性与氧化分数 x 密切相关, 当 x 由 1.0 逐渐降至 0.0 时, 固溶体的磁性先是逐渐升高, 在 0.35~0.45 处达到峰值^[15], 因而需要准确地控制氧化分数以获得较高磁性。从图 5 的微观结构中发现, 氧化产生的赤铁矿并未完全与钛铁矿形成固溶体, 少量赤铁矿富集于颗粒边缘, 这是由于氧化过程中铁离子向外扩散机制形成的^[16], 其行为与氧化条件有关。因此, 氧化钛铁矿的磁性不仅取决于氧化分数, 且与焙烧条件密切相关。从微观形貌上看, 未形成固溶体的少量氧化铁主要赋存于颗粒边缘, 后续磁选过程会随磁性颗粒进入精矿中, 因而其主要影响矿物磁性而对铁组分的磁选分配影响不大。

2.2 焙烧参数对矿物磁性的影响

实验考察了流态化焙烧温度和时间对攀西钛精矿磁性的影响, 不同条件下焙烧矿直接磁选的精矿产率见图 6。

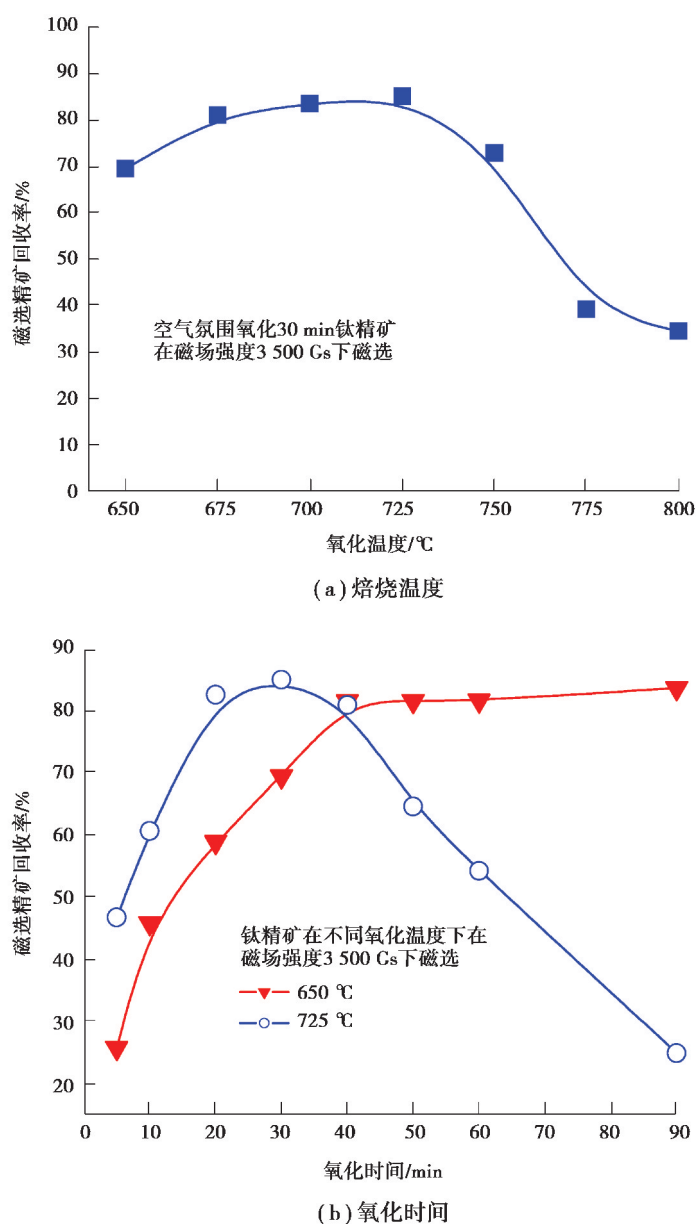


图 6 氧化焙烧温度和时间对精矿产率的影响

Fig. 6 Effects of oxidized roasting temperature and time on the yield of magnetic concentrate

结果表明,攀西钛精矿在 650~750 °C 的温度区间内流态化氧化焙烧可获得较高的磁性,3 500 Gs 下直接磁选的精矿产率可达 70% 以上;氧化温度为 650 °C 时,随着焙烧时间的延长,矿物磁性不断增强,当时间超过 40 min 后,直接磁选精矿产率基本维持不变;而氧化温度为 725 °C 时,随着焙烧时间的延长,矿物磁性也不断增强,当时间超过 40 min 后,矿物磁性开始下降。与固定床焙烧方式相比^[15],流态化焙烧可获得更高的氧化和磁化效率,且在工业化焙烧过程中更易于准确调控氧化的效果。直接磁选精矿产率越高说明氧化焙烧矿的磁性越强,从具体实验结果看,650 °C 氧化 90 min 和 725 °C 氧化 30 min 得到氧化焙烧矿直接磁选精矿产率分别达到 84% 和 85%,在所选实验条件下磁化效果最佳。

2.3 球磨时间对粒度分布的影响

从攀西钛精矿原料表征结果看(图 3 及表 2),部分脉石与钛铁矿主体矿物并未完全解离,需要进一步磨矿后才能实现单体解离和磁选提质。对流态化氧化焙烧所得的磁化矿进行了球磨实验,不同球磨时间矿物粒度分布曲线见图 7。

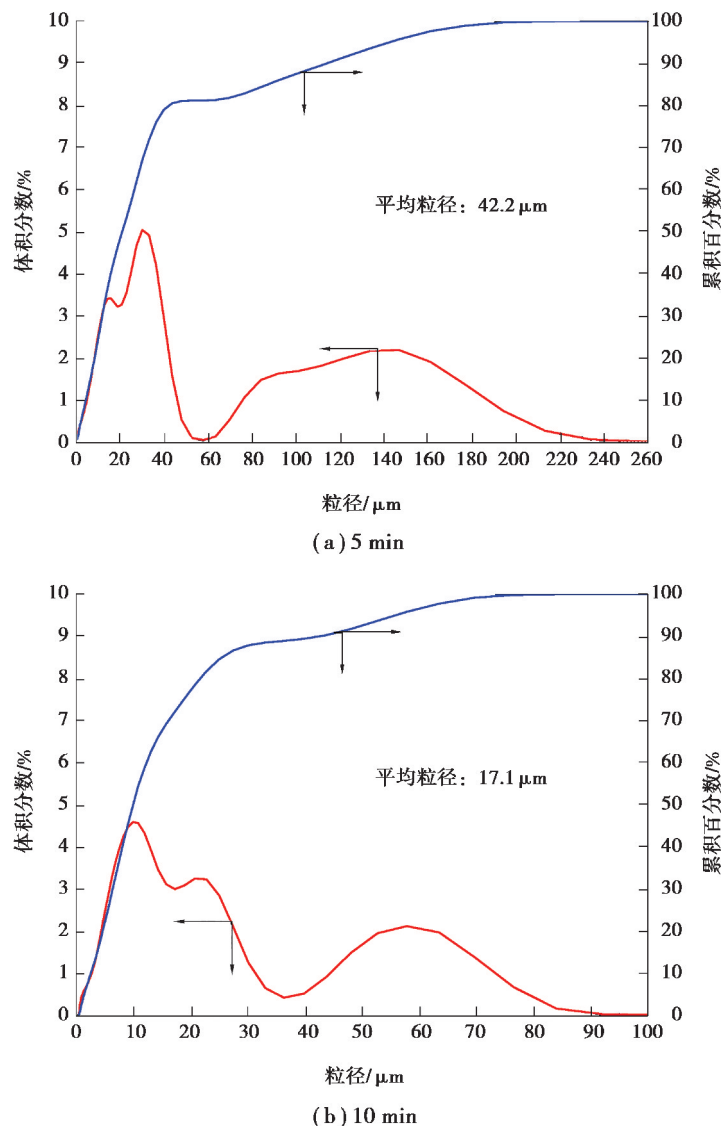


图 7 氧化焙烧矿球磨后的粒度分布

Fig. 7 Particle size distribution of oxidized roasted ore with ball milling

与原矿相比,经过球磨后矿物粒度明显减小,当球磨时间为 5 min 时,矿物平均粒度由原矿的 106.5 μm 下降至 42.2 μm ,继续延长球磨时间至 10 min 后,矿物平均粒度仅为 17.1 μm 。从粒度分布曲线上看,球磨后

均出现了两个明显的粒度分布峰,推断是经过氧化后,矿物中存在部分硬度相对较大的颗粒。结合 SEM 表征结果,球磨后的矿物与脉石单体解离程度明显提高。

2.4 磨矿粒度对提质效果的影响

结合上述粒度分析结果,以氧化焙烧矿及球磨不同时间的样品进行磁选实验,考察不同磨矿粒度对磁选提质效果的影响,结果见表 3。

表 3 钛精矿氧化-球磨-磁选精矿的化学组成(质量分数)

%

Table 3 Chemical compositions of concentrates from oxidized roasting-ball milling-magnetic separation of ilmenite

成分	650 °C 氧化 90 min			725 °C 氧化 30 min		
	球磨 0 min	球磨 5 min	球磨 10 min	球磨 0 min	球磨 5 min	球磨 10 min
TiO ₂	49.42	49.96	53.33	49.62	52.47	50.84
TFe	28.90	30.81	28.43	28.79	29.05	31.12
MgO	2.97	2.03	2.15	3.18	2.17	1.84
MnO	0.75	0.77	0.80	0.73	0.80	0.75
CaO	0.60	0.25	0.22	0.61	0.27	0.23
Al ₂ O ₃	1.16	0.79	0.46	1.19	0.63	0.61
SiO ₂	3.00	1.19	1.20	2.96	2.17	0.93
R ₁	82	200	242	81	194	221
R ₂	6.39	11.73	13.23	6.25	10.01	14.08
钛回收率	83.66	49.29	26.17	84.99	47.45	22.40

注:组成比值 $R_1 = \text{TiO}_2/\text{CaO}$, $R_2 = \text{TiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$; QIT 公司入炉钛精矿的 $R_1 = 188$, $R_2 = 8.36$

氧化焙烧矿经过磨矿后,相同磁场强度下钛回收率有所下降,可能是氧化过程颗粒存在局部未反应或过氧化,球磨破碎后这部分小颗粒磁性弱,未能被磁场捕获进入精矿中。但经过球磨后,由于脉石与主体矿物发生了解离,所得提质钛精矿的脉石含量明显降低,其中 CaO 的质量分数可降低至 0.3% 以下。以 650 °C 氧化 90 min、球磨 5 min 的磁选精矿结果计算,钛回收率 49.29%,与原矿相比的杂质去除率分别为:CaO 85.47%、MgO 76.11%、Al₂O₃ 76.06% 和 SiO₂ 86.89%。

参照 QIT 入炉钛精矿二氧化钛/脉石的化学成分组成比值^[11],所选的两个优化焙烧实验条件获得的焙烧矿经过磨矿-磁选后,均满足生产 UGS 的原料要求。钛回收率通过进一步优化磁选工艺后有效提高,提质尾矿的典型成分以质量分数计为 TiO₂ 46.50%、TFe 21.40%、MgO 6.38%、MnO 0.52%、CaO 1.45%、Al₂O₃ 2.47% 和 SiO₂ 7.79%,TiO₂ 品位仍高于 45%,可直接用于硫酸法钛白工艺或生产酸溶性钛渣,从而实现攀西钛精矿的综合利用。

3 结 论

1) 攀西钛精矿经流态化氧化可形成磁性的钛铁矿-赤铁矿固溶体 $[x\text{FeTiO}_3(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3]$,因存在不同程度铁离子外扩散,在低于 800 °C 温度下,其磁性强弱不仅受氧化分数影响,而且与焙烧条件有关。

2) 在 650~750 °C 的温度区间内,攀西钛精矿流态化氧化焙烧可获得较高磁性,650 °C 氧化 90 min 和 725 °C 氧化 30 min 得到氧化焙烧矿在 3 500 Gs 下直接磁选精矿产率分别达到 84% 和 85%,磁化效果最佳。

3) 氧化焙烧钛精矿经过球磨-磁选后,可满足生产 UGS 用钛精矿原料指标,单级弱磁选钛回收率 49.29%,通过进一步优化磁选工艺可实现攀西钛精矿提质利用。

参考文献:

- [1] Zhang W S, Zhu Z W, Cheng C Y. A literature review of titanium metallurgical processes[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(3/4): 177-188.

- [2] 余良晖. 2016-2017 我国钛矿资源安全预警跟踪分析报告[J]. 中国金属通报, 2017(4):28-30.
YU Lianghui. Report on tracking and analyzing the safety of titanium mineral resources in China in the years from 2016 to 2017[J]. China Metal Bulletin, 2017(4):28-30.(in Chinese)
- [3] 马晨璐. 龙鳞佰利子公司拟投建 20 万吨/年氯化法钛白粉项目[J]. 中国钛业, 2018(1): 50.
MA Chenlu. Lomon Billions planned a new titanium dioxide item[J]. China Titanium Industry, 2018(1): 50.(in Chinese)
- [4] 姚季. 钛白工业节能减排研究进展及新思路探讨[J]. 化工管理, 2017(23): 233.
YAO Ji. Advances and new methods in the research of energy-saving and emission reduction in titanium industry[J]. Chemical Enterprise Management, 2017(23): 233.(in Chinese)
- [5] Ober J A. Mineral commodity summaries 2018[R]. Reston, VA: U. S. Geological Survey, 2018: 176-177.
- [6] 叶恩东, 程晓哲, 缪辉俊, 等. 攀西钛精矿制备人造金红石研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(1): 7-15.
YE Endong, CHENG Xiaozhe, MIAO Huijun, et al. Research on preparation of synthetic rutile with Panxi ilmenite [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(1): 7-15.(in Chinese)
- [7] 邓国珠, 黄北卫, 王雪飞. 制取人造金红石工艺技术的新进展[J]. 钢铁钒钛, 2004, 25(1): 44-50.
DENG Guozhu, HUANG Beiwei, WANG Xuefei. Recent achievements in preparing technology of synthetic rutile[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2004, 25(1): 44-50.(in Chinese)
- [8] Zhang J B, Zhu Q S, Xie Z H, et al. Morphological changes of Panzhihua ilmenite during oxidation treatment[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2013, 44(4): 897-905.
- [9] Zhu Q S, Zhang J B, Li H Z. Influence of phase and microstructure on the rate of hydrochloric acid leaching in pretreated Panzhihua ilmenite[J]. Particuology, 2014, 14: 83-90.
- [10] Borowiec K, Grau A E, Guéguin M, et al. Method to upgrade titania slag and resulting product; US5830420[P].1998-11-03.
- [11] Guéguin M, Cardarelli F. Chemistry and mineralogy of titania-rich slags. Part 1: hemo-ilmenite, sulphate, and upgraded titania slags[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2007, 28(1): 1-58.
- [12] Zhang G Y, Lei C, Zhu Q S, et al. Influence of oxygen volume percent on the acid solubility of titanium slag during the oxidation roasting process[J]. Steel Research International, 2017, 88(11): 1700054.
- [13] Zhang G Y, Lei C, Zhu Q S, et al. Dependence of reduction behaviors on the molar ratio of Fe_2TiO_5 and MgTi_2O_5 in the pseudobrookite-karrooite[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(1): 302-307.
- [14] Nagata T. Self-reversal of thermo-remanent magnetization of igneous rocks[J]. Nature, 1953, 172(4384): 850-852.
- [15] 唐德身, 邹贻薪. 原生钛铁矿氧化焙烧的磁性变化与磁选分离[J]. 矿产综合利用, 1985(2): 5-11.
TANG Deshen, ZOU Yixin. Magnetism change of oxidizing roasted raw ilmenite ore and its magnetic separation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1985(2): 5-11.(in Chinese)
- [16] 张溅波, 朱庆山. 钛铁矿氧化过程中的离子竞争扩散机制[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(3): 1-7,18.
ZHANG Jianbo, ZHU Qingshan. Competitive diffusion of ions during oxidation of ilmenite[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(3): 1-7,18.(in Chinese)

(编辑 罗敏)