

文章编号: 1004-0609(2005)09-1446-06

活化焙烧-酸浸法富集中低品位富钛料^①

郭宇峰, 肖春梅, 姜涛, 邱冠周, 黄柱成, 董海刚

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用还原磨选法制得的富钛料 TiO_2 品位低, 不适合直接作生产氯化法钛白和海绵钛的原料。热力学分析表明, 采取添加 Na_2CO_3 进行焙烧处理后, 可破坏富钛料中主要矿物组分黑钛石(Me_3O_5 型固溶体, $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}$ 等)的固溶体结构, 使固溶于其中的杂质元素铁和镁等转变为易溶于稀盐酸的物质。结果表明, 用稀盐酸浸出活化富钛料可使浸出产物 TiO_2 品位提高到 90% 以上, 比直接用稀盐酸浸取未经活化的富钛料浸出产物 TiO_2 的品位提高了近 10%。

关键词: 富钛料; 活化焙烧; 酸浸

中图分类号: TF 111.3

文献标识码: A

Enrichment of moderate and low grade titania feedstock by activated roasting acidic leaching

GUO Yur-feng, XIAO Chun-mei, JIANG Tao, QIU Guan-zhou,

HUANG Zhu-cheng, DONG Hai-gang

(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: The grade of TiO_2 for titanium slag produced by reduction-grinding separation was low and the TiO_2 was not suitable for preparation of pigment and sponge titanium. Thermodynamic analysis shows that solid solution of anosvite(Me_3O_5) in titania feedstock is damaged and the impurities (Fe, Mg, Ca, etc) dissolve into solution by dilute hydrochloric acid after activated roasting with addition of Na_2CO_3 . The results show that the grade of TiO_2 in the leached product of activated titania feedstock is over 90%. Comparing activated titania feedstock with non activated titania feedstock, the TiO_2 grade of the latter is improved by about 10% with dilute hydrochloric acid.

Key words: titanium slag; activated roasting; acid leaching

富钛料是指由钛精矿经过处理后获得的含钛品位较高的物料。一般 TiO_2 品位大于 85% 的富钛料主要作为制取 TiCl_4 的原料, 用于氯化法钛白和海绵钛的生产, 或用作制备电焊条的涂料。而品位相对较低、酸溶性良好的富钛料则用作硫酸法钛白的生产。与硫酸法钛白相比, 氯化法钛白具有产品档

次高和“三废”排量少等优点, 是生产钛白的一种先进方法, 代表了钛白粉生产的发展方向^[1, 2]。

采用传统电炉熔炼法制备的富钛料, 一般仅含 60%~75% 的 TiO_2 , 且品位低^[3, 4], 不适合用作氯化法钛白和海绵钛的生产原料。因此, 提高这一类富钛料的 TiO_2 品位具有重要的现实意义。而这类

① 基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-04-0748)

收稿日期: 2005-03-10; 修订日期: 2005-06-28

作者简介: 郭宇峰(1970-), 男, 讲师, 博士。

通讯作者: 肖春梅, 电话: 0731-8830542; E-mail: csuxcm@126.com

富钛料直接采用稀酸浸取, 仅能使富钛料 TiO_2 品位提高 8%~10% 左右, 得不到适合于氯化法钛白和海绵钛生产的高品位富钛料^[5~9]。对这类中低品位富钛料进行改性-酸浸处理, 可使 TiO_2 品位显著提高^[3, 10]。采用的改性剂一般为 P_2O_5 。本文作者以攀枝花钛精矿还原磨选法制得富钛料为原料, 通过加入 Na_2CO_3 及高温热处理等活化手段, 使富钛料中酸难以溶解的固溶于黑钛石中的杂质元素铁、镁等转变为易溶于稀酸的物质, 从而通过稀盐酸浸取获得高品位的富钛料。在分析富钛料添加 Na_2CO_3 活化焙烧-酸浸过程化学原理的基础上, 重点研究了活化焙烧条件对富钛料 TiO_2 品位的影响。

1 实验

实验原料为攀枝花钛精矿在 1 373~1 423 K 下还原焙烧, 经湿式磁选分离除铁后的富钛料, 其化学成分列于表 1。实验所用 Na_2CO_3 和 HCl 等试剂均为分析纯。

表 1 实验原料的主要成分

Table 1 Chemical composition of raw titanium slag (mass fraction, %)

$\sum \text{TiO}_2$	TFe	Ti_2O_3	SiO_2	Al_2O_3
74.240	7.290	10.280	3.990	1.520
CaO	MgO	MnO	S	P
2.520	6.720	0.870	0.020	0.033

实验首先对富钛料配 Na_2CO_3 进行活化焙烧, 然后采用稀盐酸浸取以去除杂质, 从而提高富钛料品位。

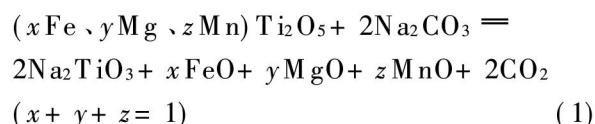
活化焙烧实验在空气气氛中进行, 每次将 100 g 配好 Na_2CO_3 的富钛料放入氧化铝坩埚中, 置入 SiC 管炉内, 升温至设定温度并保温一定时间后, 以 300 K/h 的降温速度冷却至室温, 所得产物用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 入射波长 $\lambda = 0.151\,056\text{ nm}$) 分析确定其物相组成。稀盐酸浸取实验在置于电炉上加热的烧杯中进行, 用电动搅拌器搅拌。酸浸实验条件: 盐酸浓度为 12%, 酸浸温度为 373 K, 浸出时间为 1 h, 液固质量比为 5:1, 搅拌速度为 200 r/min。将溶液加热到预定温度, 按一定的液固比加入富钛料并搅拌, 反应完毕后过滤、洗涤、烘干、煅烧后, 将产品研细并分析其 TiO_2 含量。

2 焙烧-酸浸过程热力学基础

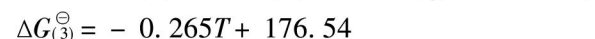
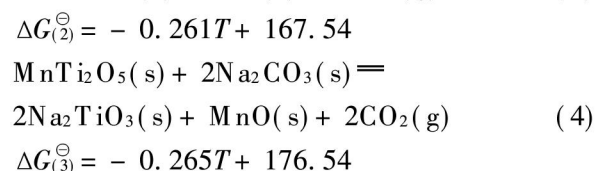
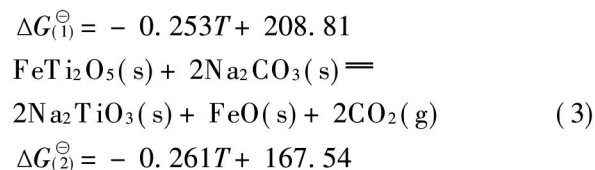
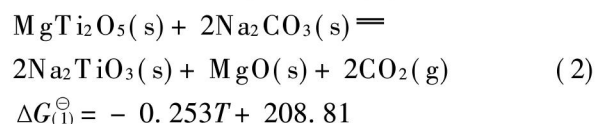
2.1 富钛料活化焙烧反应热力学

常规酸浸实验表明, 影响富钛料盐酸浸取除杂的因素主要为盐酸浓度、酸浸温度和时间、搅拌速度以及液固比^[11~14], 且影响程度的大小次序为: 酸浸温度 > 盐酸浓度 > 酸浸时间 > 液固比 > 搅拌速度。直接浸出富钛料, TiO_2 品位仅能提高 8%~10% 左右, 不能获得更高品位的富钛料产品。

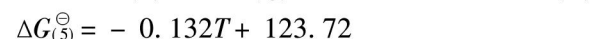
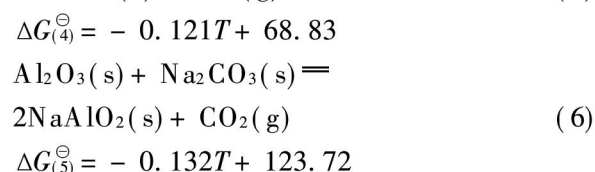
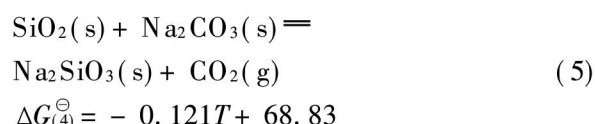
由于富钛料主要含钛物相是黑钛石 (Me_3O_5 型固溶体, $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}$ 等), 主要杂质元素铁、镁、锰固溶于 Me_3O_5 型固溶体中^[9, 14, 15], 这种结构可能是导致稀酸直接浸出时上述杂质元素浸出率低的主要原因。假定富钛料中的主要杂质元素铁、镁、锰等以 $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{Ti}_2\text{O}_5$ 形式存在, 当加入适量添加剂 Na_2CO_3 进行活化焙烧时, 体系将可能发生如下化学反应:



为便于热力学分析, 反应式 (1) 可写成:



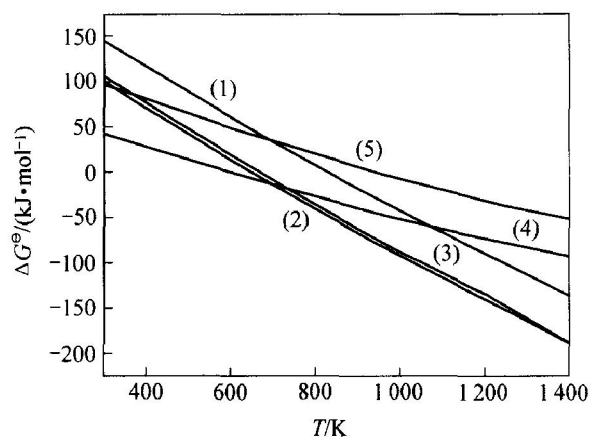
富钛料中的 SiO_2 、 Al_2O_3 也可能发生如下化学反应:



富钛料中的 CaO 不与 Na_2CO_3 发生化学反应。

根据热力学数据^[16] 绘制出反应式 (2)~(6) 的标准反应吉布斯自由能 $\Delta G^\ominus$ 与温度 T 的关系 (见图 1)。

由图 1 可见, 当 $T > 1\,000\text{ K}$ 时, 反应式 (2)~(6) 在标准状态下均可发生, 说明上述反应在热力

图 1 反应式(2)~(6)的 $\Delta G^\ominus - T$ 关系图Fig. 1 Plots of $\Delta G^\ominus$ vs T of reactions (2)~(6)

学上是可行的。这样,就有可能破坏 Me_3O_5 型固溶体结构,使富钛料中固溶于 Me_3O_5 型固溶体中的杂质 Fe、Mg、Mn 等转变为简单的化合物, SiO_2 和 Al_2O_3 形成 Na_2SiO_3 和 NaAlO_2 等化合物。

2.2 活化焙烧产物的酸溶行为

2.2.1 Ti 的溶出行为

活化焙烧产物中的钛主要以 Na_2TiO_3 形式存在,在稀酸溶液中将会发生如下化学反应:



由热力学数据^[17],反应式(7)的 $\Delta G_{298}^\ominus$ 为 -307.29 kJ/mol 。由反应吉布斯自由能值可知, Na_2TiO_3 可被稀酸分解为偏钛酸(H_2TiO_3),生成的 H_2TiO_3 经固液分离后在高温下煅烧分解为 TiO_2 ^[17]。

2.2.2 Fe、Ca、Mg、Al、Si、Mn 的溶出行为

活化焙烧产物 Ca、Mg、Al、Si、Mn 等杂质元素主要以 CaO、MgO、MnO、 Na_2SiO_3 、 NaAlO_2 等形式存在,当然也不排除 Ca、Mg、Al、Si 的复合矿物($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 等)。Fe 以 FeO 的形式存在,在焙烧过程中也有部分 Fe_2O_3 存在。

上述化合物的酸浸反应及其在 298 K 反应的自由能变化列于表 2。

由表 2 可知,在 298 K 时,活化焙烧所形成的 Fe、Ca、Mg、Al、Si、Mn 化合物的酸溶反应均可向右进行,并有较大热力学推动力。这表明,在适当条件下,活化焙烧产物中形成的 Fe、Ca、Mg 等化合物,可用酸优先溶出其中 Fe、Ca、Mg,同时其中的 Al 也可部分溶出。而在活化焙烧过程中所形成的 Na_2SiO_3 和 NaAlO_2 等化合物在酸溶过程中将形成 H_2SiO_3 和 HAlO_2 而被浸出。

表 2 Ca、Mg、Al、Si、Mn 矿物的酸溶反应式及 298 K 时反应的标准吉布斯自由能

Table 2 Reactions of Ca, Mg, Al, Si, Mn in acid and $\Delta G_{298}^\ominus$ of reactions at 298 K

Reaction	$\Delta G_{298}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{FeO} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	- 32. 18
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 540. 01
$\text{CaO} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	- 186. 88
$\text{MgO} + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	- 122. 81
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 6\text{H}^+ = 3\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	- 494. 29
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 238. 66
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 10\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + \text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	- 334. 52
$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 194. 21
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{Na}^+$	- 1 010. 42
$\text{NaAlO}_2 + \text{H}^+ = \text{HAlO}_2 + \text{Na}^+$	- 1 255. 13
$\text{MnO} + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	- 33. 18

3 结果与分析

以攀枝花钛精矿采用还原磨选法制得的富钛料为原料,研究了活化焙烧条件对浸出产物 TiO_2 品位的影响,并将其与未经活化处理的结果进行了对比。

图 2 所示为在 1 273 K 焙烧 2 h 时 Na_2CO_3 配比对浸出产物 TiO_2 含量的影响。由图 2 可见,随

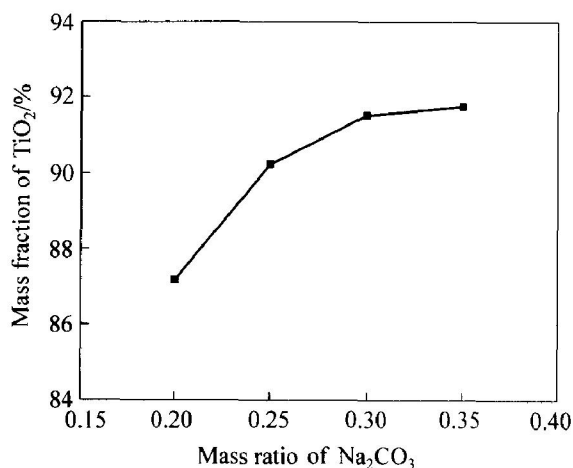
图 2 Na_2CO_3 配比对产品 TiO_2 含量的影响

Fig. 2 Effects of ratio for Na_2CO_3 on grade of TiO_2 for product

(Roasting temperature is 1 273 K, roasting time is 2 h, leaching temperature is 373 K, leaching time is 1 h, $w(\text{HCl})$ is 12%)

着 Na_2CO_3 配比的提高, TiO_2 品位呈上升趋势, 当 Na_2CO_3 配比超过 0.3 时, TiO_2 品位随 Na_2CO_3 配比提高而增加缓慢。图 3 所示为不同 Na_2CO_3 配比条件下富钛料活化焙烧后的 X 射线衍射谱。由图 3 可见, Na_2CO_3 配比为 0 时, 富钛料的 X 射线衍射特征峰为 FeTi_2O_5 ; Na_2CO_3 配比为 0.2 时, 其产物主要由 Na、Fe、Ti、O 的四元素构成; 当 Na_2CO_3 配比增加到 0.3 时, 其反应产物由 Na、Ti、O 的三元素构成的 Na_2TiO_3 , 证实了富钛料添加 Na_2CO_3 进行焙烧时, 可以破坏其中的 Me_3O_5 型固溶体结构, 而这种破坏作用随着 Na_2CO_3 配比的增加而增

强。当 Na_2CO_3 配比达到 0.3 时, 富钛料中的 Me_3O_5 型固溶体结构已基本被破坏, 继续增加 Na_2CO_3 配比已没有必要了, 因此, Na_2CO_3 配比控制在 0.3 即可。

图 4 所示为活化焙烧温度对浸出产物 TiO_2 含量的影响。由图 4 可见, 焙烧温度从 1 173 K 升高到 1 273 K 时, 产品中 TiO_2 含量也随之增加; 继续升高温度, 产品中 TiO_2 含量反而减少, 这可能与焙烧温度过高使得活化焙烧产物产生烧结现象有关。由此可见, 适宜的活化焙烧温度应控制在 1 273 K 左右。

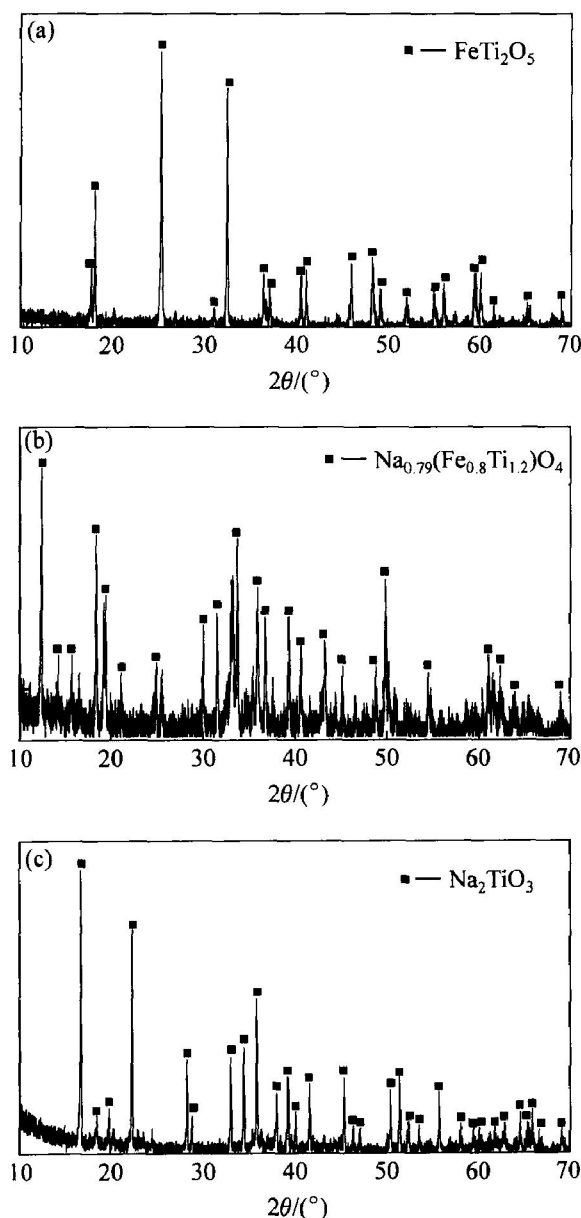


图 3 不同 Na_2CO_3 配比活化产物的 X 射线衍射谱
Fig. 3 XRD patterns of roasted titanium slag with different ratios of Na_2CO_3
 (a) —Without Na_2CO_3 ; (b) —0.2; (c) —0.3

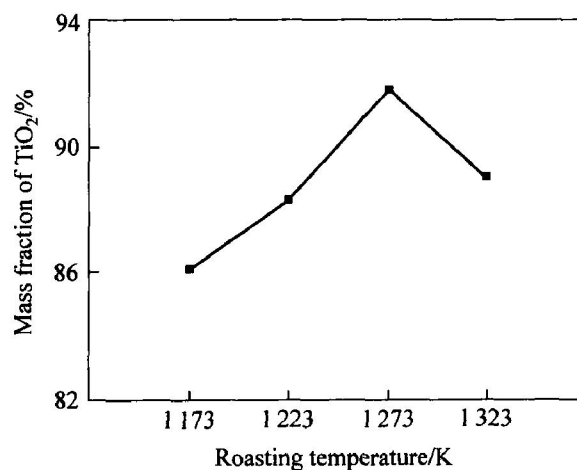
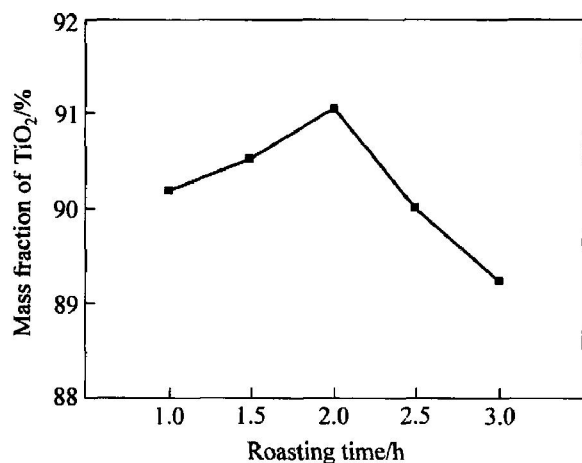


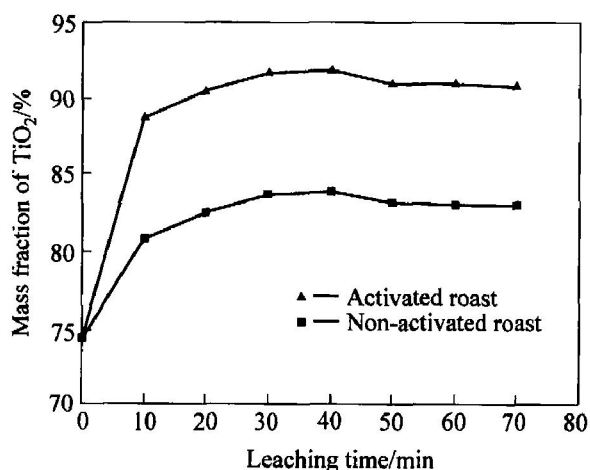
图 4 活化焙烧温度对产品 TiO_2 含量的影响
Fig. 4 Effect of roasting temperature on grade of TiO_2 for product
 (Roasting time is 2 h, ratio of Na_2CO_3 is 0.3, leaching temperature is 373 K, leaching time is 1 h, $w(\text{HCl})$ is 12%)

图 5 所示为活化焙烧时间对产品 TiO_2 含量的影响。由图 5 可见, 活化焙烧时间越长, 浸出效果未必越好, 当活化焙烧时间由 1 h 延长到 2 h 时, 产物 TiO_2 含量随时间的增加而增加; 当活化焙烧时间继续延长时, 产物中的 TiO_2 含量反而减少。这是由于焙烧时间过长, 焙烧产物同样会出现烧结现象, 形成一种新的不易被盐酸溶解的结构所致。活化焙烧时间取 2 h 时效果较为理想, 此时得到的富钛料中 TiO_2 含量为 91.89%。

图 6 和 7 所示分别为经活化焙烧和未经活化焙烧的浸出产品 TiO_2 品位以及各杂质含量的对比。由图 6 和 7 可见, 经活化焙烧后, 浸出 TiO_2 品位比未经活化时品位提高了近 10%, Ca、Mg、Fe 等杂质的浸出都有大幅度的提高, 尤其是 Mg 的浸出效果最为明显, 解决了黑钛石型富钛料杂质难除的

图 5 活化焙烧时间对产品 TiO₂ 含量的影响**Fig. 5** Effect of roasting time on grade of TiO₂ for product

(Roasting temperature is 1 273 K, ratio of Na₂CO₃ is 0.3, leaching temperature is 373 K, leaching time is 1 h, $w(\text{HCl})$ is 12%)

图 6 活化焙烧与未活化焙烧酸浸产物 TiO₂ 品位的对比**Fig. 6** Comparison of TiO₂ grade for product by activation to non-activation

(Roasting temperature is 1 273 K, roasting time is 2 h, ratio of Na₂CO₃ is 0.3, leaching temperature is 373 K, leaching time is 1 h, $w(\text{HCl})$ is 12%)

一大难题。

4 结论

1) 热力学分析表明, 采用加 Na₂CO₃ 活化焙烧-酸浸法处理还原磨选法制备的富钛料, 可以除去其中的 Fe、Ca、Mg 等杂质, 以提高产品 TiO₂ 品位。

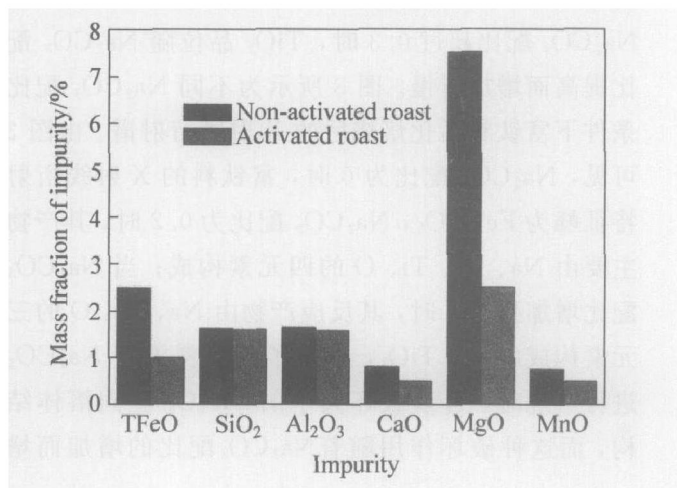


图 7 活化焙烧与未活化焙时浸出产物各杂质含量的对比

Fig. 7 Comparison of impurity content for product by activated with unactivated roasting (Roasting temperature is 1 273 K, roasting time is 2 h, ratio of Na₂CO₃ is 0.3, leaching temperature is 373 K, leaching time is 1 h, $w(\text{HCl})$ is 12%)

2) X 射线衍射分析结果表明, 富钛料添加 Na₂CO₃ 进行活化焙烧处理后, 钛主要以 Na₂TiO₃ 的形式存在, 证实添加 Na₂CO₃ 进行活化焙烧处理具有破坏富钛料中主要矿物黑钛石固溶体 (Me₃O₅ 型固溶体, Me= Ti、Fe、Mg、Mn 等) 结构的作用。

3) 活化焙烧酸浸实验表明, 提高 Na₂CO₃ 配比有利于酸浸产物 TiO₂ 品位的提高, 而焙烧温度和时间则只在一定范围内对提高 TiO₂ 品位有利, 过高焙烧温度和过长焙烧时间会使焙烧产物出现烧结现象, 不利于 TiO₂ 品位的提高。当 Na₂CO₃ 配比为 0.3, 焙烧温度为 1 273 K, 焙烧时间为 2 h 时, 稀盐酸浸出产物 TiO₂ 品位比未经活化的浸出产物 TiO₂ 品位提高了近 10%, 达到了 91.89%。

REFERENCES

- [1] 孙 康. 钛提取冶金物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 24-25.
SUN Kang. Metallurgical Physical Chemistry Process of Extraction of Titanium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001. 24-25.
- [2] 邓国珠, 王向东, 车小奎. 钛工业的现状与未来[J]. 钢铁钒钛, 2003, 24(1): 1-7.
DENG Guo-zhu, WANG Xiang-dong, CHE Xiao-kui. Current situation and the future of titanium industry[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2003, 24(1): 1-7.
- [3] 张 力, 李光强, 隋智通. 由改性高钛渣浸出制备富钛料的研究[J]. 矿产综合利用, 2002(6): 6-9.

- ZHANG Li, LI Guang-qiang, SUI Zhi-tong. Making of high titanium slag by leaching altered high-TiO₂ slag [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2002(6): 6-9.
- [4] 梁经冬. 浮选理论与选冶实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 330-394.
- LIANG Jing-dong. Floatation Theory and Refining Practice[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 330-394.
- [5] 戴朝嘉, 陈洲溪, 刘茂盛. 用稀盐酸酸洗富钛料制取人造金红石的试验研究[J]. 钒钛, 1994(2): 31-35.
- DAI Chao-jiao, CHEN Zhou-xi, LIU Mao-sheng. Making of artificial rutile by leaching high-TiO₂ slag with hydrochloric[J]. Vanadium Titanium, 1994(2): 31-35.
- [6] 杨保祥, 李在妙, 蒋国兴, 等. 稀硫酸浸出富集深还原钛渣[J]. 钢铁钒钛, 1996, 17(1): 34-37.
- YANG Bao-xiang, LI Zai-miao, JIANG Guo-xing, et al. Leaching highly reduced titanium slag with dilute sulfuric acid[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1996, 17(1): 34-37.
- [7] Chernet T. Applied mineralogical studies on australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behaviour in the sulphate process[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(5): 485-495.
- [8] Chachula F, Liu Q. Upgrading a rutile concentrate produced from athabasca oil sands tailings[J]. Fuel, 2003, 82(8): 929-942.
- [9] 崔淑贤, 李继宗. 电弧炉熔炼钛渣的物相组成及其与酸溶性的关系[J]. 钢铁钒钛, 1995, 16(3): 57-63.
- CUI Shu-xian, LI Ji-zong. The relationship between the phase composition and the acid solution when smelting the titanium slag in arc furnace[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1995, 16(3): 57-63.
- [10] Van Dyk J P, Pistorius P C. Evaluation of a process that uses phosphate additions to upgrade titania slag [J]. Metall Mater Trans B, 1999, 30(4): 823-826.
- [11] 隋建新. 稀盐酸加压浸出攀枝花钛精矿生产人造金红石的探讨[J]. 轻金属, 1997(9): 43-45.
- SUI Jian-xin. Production of rutile from ilmenite of Panzhihua with dilute hydrochloric acid in condition of pressurization[J]. Light Metal, 1997(9): 43-45.
- [12] 滕大为, 赵文. 盐酸直接浸取钛铁矿制取人造金红石[J]. 青岛化工学院学报, 1994, 15(4): 301-305.
- TENG Da-wei, ZHAO Wen. Production of rutile from ilmenite by directly leaching it with hydrochloric acid[J]. Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology, 1994, 15(4): 301-305.
- [13] Vijay P L, Venugopalan R, Sathiyamoorthy D. Preoxidation and hydrogen reduction of ilmenite in a fluidized bed reactor[J]. Metall Mater Trans B, 1996, 27(5): 731-738.
- [14] 张力, 李光强, 姜太平. 高钛渣中钛组分的选择性富集与长大[J]. 金属学报, 2002, 38(4): 400-402.
- ZHANG Li, LI Guang-qiang, LOU Tai-ping. The selective enrichment and growth of titanium in high-TiO₂ slag [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(4): 400-402.
- [15] 邓国珠, 王雪飞. 用攀枝花钛精矿制取高品位富钛料的途径[J]. 钢铁钒钛, 2002, 13(4): 14-17.
- DENG Guo-zhu, WANG Xue-fei. Methods of preparing high-grade titania feedstock from Panzhihua titanium concentrate[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2002, 13(4): 14-17.
- [16] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社. 1993.
- LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Thermodynamic Data Book of Inorganic Matter [M]. Shenyang: Northeastern University Press. 1993.
- [17] 陈代荣, 孟祥建, 李博, 等. 偏钛酸作前驱体水热合成 TiO₂ 微粉[J]. 无机材料学报, 1997, 12(1): 110-114.
- CHEN Dai-rong, MENG Xiang-jian, LI Bo, et al. Synthesis TiO₂ micropowder by hydrothermal method from titanate hydroxide[J]. Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(1): 110-114.

(编辑 李艳红)