

煤基直接还原技术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] 钒钛磁铁矿选别产物中的钛中矿含有28%~36% TiO_2 , 采用煤基直接还原技术处理钛中矿可以实现钛资源的富集。本文通过煤基直接还原试验, 考察了还原温度、还原时间、配碳比、原料粒度等参数对非磁性产物中 TiO_2 含量的影响; 通过磁选试验考察了磁场强度和非磁性产物粒度等因素对产品中 TiO_2 含量和回收率的影响。得出的结论如下: 煤基直接还原过程较佳工艺参数为黏结剂添加量3%、成型压力15 MPa、还原温度1350 °C、还原时间45 min、原矿粒度180~200目、配碳比 $n_c/n_0 = 1.1$; 磁分离过程较佳工艺参数为磁场强度160 mT、还原产物粒度180~200目; 在此工艺条件下, 可获得 TiO_2 含量58.64%的非磁性产物, 回收率达63.94%。采用X-射线衍射分析了钛中矿, 磁性产物和非磁性产物的物象, 结果表明煤基直接还原技术可以将钛中矿中的铁元素还原为单质铁, 从而在磁场作用下分离出磁性产物和非磁性产物, 实现钛铁分离。

[关键词] 钒钛磁铁矿; 钛中矿; 煤基直接还原; 磁分离; TiO_2 含量; TiO_2 回收率; 钛铁分离

[中图分类号] TF823 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)04-0129-06
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.020

在钒钛磁铁矿的选别过程中, 一般产生钛精矿、钛中矿和尾矿三种产品。钛精矿作为钛白原料; 尾矿堆放在尾矿坝或作为建筑材料使用; 钛中矿中含有28%~36%的 TiO_2 , 这部分产品不能作为钛白原料加以利用, 直接排放又浪费资源且严重污染环境, 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, 吴恩辉等^[2]采用盐酸浸出的方式去除钛中矿中铁、铝、镁、钙等可溶性杂质, 将 TiO_2 品位从37.56%提高至47.54%, 但由于盐酸易挥发, 对设备的腐蚀性大, 实现闭路循环利用尚存在很多难题, 且反应废水中含大量 Cl^- 离子, 因此该方法的应用受到限制。冯海亮等^[3]通过磁选-重选-浮选

联合选矿工艺将钛中矿中 TiO_2 品位从21.19%提高至47.11%, 但该工艺流程复杂, 所需设备种类较多, 建设成本高, 而且多种工艺因素对浮选过程造成影响, 对控制技术与操作技术要求更高, 且各类浮选药剂容易造成环境污染, 因此该方法的可行性受到限制。

煤基直接还原技术是近几十年来广泛兴起的工艺, 具有还原反应快、反应充分、产品易分离等优点, 近些年来开始应用于钒钛磁铁矿的处理, 并取得了较大成效^[4-6]。

攀西地区钛中矿全铁含量达30%以上, 主要以钛铁矿的形式存在。本文采用煤基直接还原技术处理钛中矿, 将钛中矿中铁元素还原为单质铁后, 再采用磁分离技术进行钛铁分离, 从而实现钛中矿中钛资源的富集, 上述研究在钛中矿的综合利用中尚未见类似报道。

1 试验介绍

1.1 试验原料及试剂

选用攀枝花恒誉工贸有限责任公司生产的钛中矿和攀煤集团生产的无烟煤为原料, 化学成分分别见表1与表2。

[收稿日期] 2021-12-25

[作者简介] 邹敏(1974—), 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。

[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)。

[引用格式] 邹敏, 王琪琳, 江文世. 煤基直接还原技术处理钛中矿富集钛资源研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 129-134.

表 1 钛中矿的化学组成

Table 1 Main chemical compositions of the titanium middling ore %

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

表 2 无烟煤成分

Table 2 Compositions of anthracite %

成分	固定碳	挥发分	灰分	硫
含量	76.84	8.08	15.08	1.19

试验中用到的试剂包括聚乙烯醇(分析纯)、硫酸铁铵(分析纯)、95%过氧化钠、硫氰酸铵(分析纯)、硫酸(分析纯)、盐酸(分析纯)、无水碳酸钠(分析纯)、碳酸氢钠(分析纯)等。

1.2 试验方法

将经研磨、风干后的钛中矿和无烟煤按一定比例与黏结剂混合均匀,在 15 MPa 压力下用液压制片机将混合试样压制为球团。将烘干后的含碳球团放入石墨坩埚中,在高温电阻炉内进行还原试验,经过一定时间的保温后取出坩埚,并快速将球团放入煤粉中冷却,以防止其被氧化。将冷却后的球团破碎、研磨后与水混合成浆料,然后在磁选管中进行分离,工艺流程见图 1。

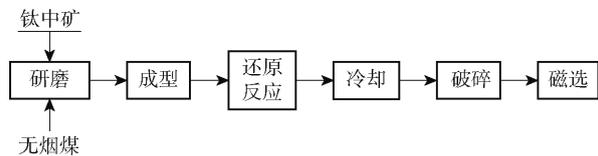


图 1 试验流程

Fig. 1 Process of the experimentation

1.3 分析测试方法

采用硫酸铁铵化学滴定法测量磁分离后非磁性产品中二氧化钛含量;在 X'Pert3 Powder 衍射仪上分析钛中矿、磁性产物和非磁性产物的物象。

2 试验结果与讨论

2.1 还原工艺对非磁性还原产物 TiO₂ 含量的影响

为获得煤基直接还原钛中矿富集钛资源的较佳工艺参数,考察还原温度、还原时间、配碳比、原料粒度等工艺参数对非磁性产物 TiO₂ 含量的影响。

2.1.1 还原温度

固定工艺参数:黏结剂添加量 3%、成型压力 15 MPa、还原时间 35 min、配碳比 $n_c/n_o = 1.2$ 、磁场强度 180 mT、原矿粒度 180 ~ 200 目^①,考察还原温度对钛中矿直接还原非磁性产物中 TiO₂ 含量的影响,试验结果见图 2。

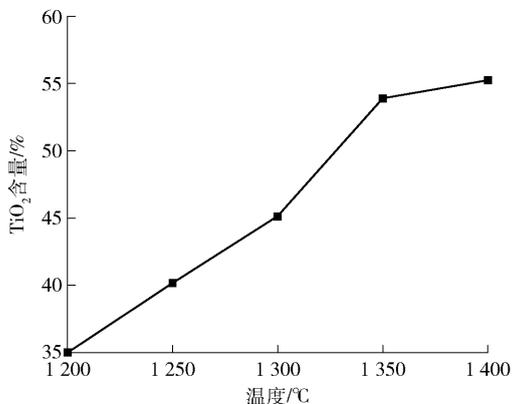


图 2 还原温度对 TiO₂ 含量的影响

Fig. 2 Effect of reduction temperature on content of TiO₂

由图 2 可以看出,随着还原温度的升高,非磁性还原产物中 TiO₂ 的含量不断升高,且在 1350 °C 时接近最大,这表明在 1350 °C 以内,球团中的碳和钛中矿粉末发生剧烈的还原反应,释放出了大量金属铁;当还原温度由 1350 °C 提高到 1400 °C 时,还原产物 TiO₂ 含量的增长速度逐渐放缓,表明随着温度的上升铁的还原反应接近完成。综合上述因素,结合还原产物 TiO₂ 品位的提升效果和试验设备的能耗问题,还原温度控制在 1350 °C 左右较为适宜。

2.1.2 还原时间

固定工艺参数:黏结剂添加量 3%、成型压力 15 MPa、还原温度 1350 °C、配碳比 $n_c/n_o = 1.2$ 、磁场强度 180 mT、原矿粒度 180 ~ 200 目,考察还原时间对非磁性还原产物中 TiO₂ 含量的影响,试验结果见图 3。

由图 3 可以看出,随着还原时间的增加,非磁性还原产物中 TiO₂ 的含量在 45 min 左右达到最大值,然后随着时间的延长 TiO₂ 含量反而下降。这是由于在反应初期,钛中矿粉末和煤粉在高温下发生剧烈反应,此时反应速率较快,TiO₂ 含量上升。随着反

① 180 目 = 0.083 mm; 200 目 = 0.074 mm。

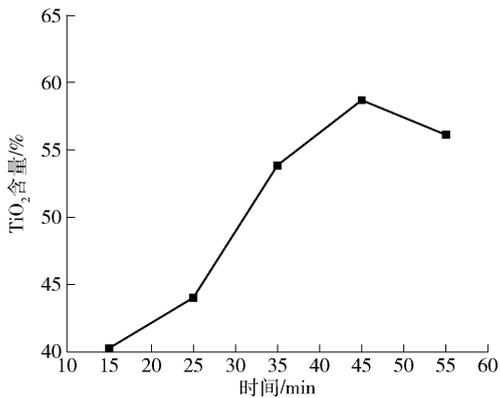


图3 还原时间对TiO₂含量的影响

Fig. 3 Effect of reduction time on content of TiO₂

应的进行,反应逐渐充分,由于球团的 n_c/n_0 是一定的,煤粉会随着时间延长而消耗殆尽,而且试验使用的高温电阻炉并不是真空状态,因此随着煤粉的消耗,还原生成的CO气体不足以保持炉内的还原气氛,使得还原出来的金属铁再次被氧化^[7],导致非磁性还原产物中TiO₂的含量随还原时间的延长而呈现一定的降低趋势。因此还原时间控制在45 min左右较为适宜。

2.1.3 配碳比

固定工艺参数:黏结剂添加量3%、成型压力15 MPa、还原温度1350℃、还原时间45 min、磁场强度180 mT、原矿粒度180~200目,考察配碳比对非磁性还原产物中TiO₂含量的影响,试验结果见图4。

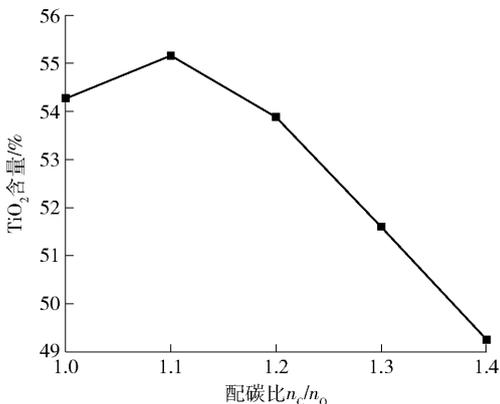


图4 配碳比对TiO₂含量的影响

Fig. 4 Effect of n_c/n_0 on content of TiO₂

由图4可以看出,随着配碳比的增加,非磁性还原产物中TiO₂的含量先上升后下降。当 $n_c/n_0 = 1.0 \sim 1.1$ 时,随着配碳比的增加,钛中矿粉末与煤

粉的接触面积持续增加,使得还原传质条件优化,另外加入更多的煤粉后使得炉中的CO气体的体积分数上升,达到了对球团还原热力学条件改善的目的^[8];当 $n_c/n_0 > 1.1$ 时,非磁性还原产物中TiO₂的含量逐渐降低,其原因是在理论条件 $n_c/n_0 = 1.0$ 时,原矿中的钛铁矿正好与碳反应生成单质铁,随着配碳量的逐渐增大,煤粉中残留的灰分在磁选过程中会随着钛元素进入非磁性产物,从而导致还原产物TiO₂的含量品位逐渐降低^[9]。因此,合适的配碳比为 $n_c/n_0 = 1.1$ 。

2.1.4 钛中矿粒度

固定工艺参数:黏结剂添加量3%、成型压力15 MPa、还原温度1350℃、还原时间45 min、配碳比 $n_c/n_0 = 1.1$,磁场强度180 mT,考察钛中矿粒度对非磁性还原产物中TiO₂含量的影响,试验结果见图5。

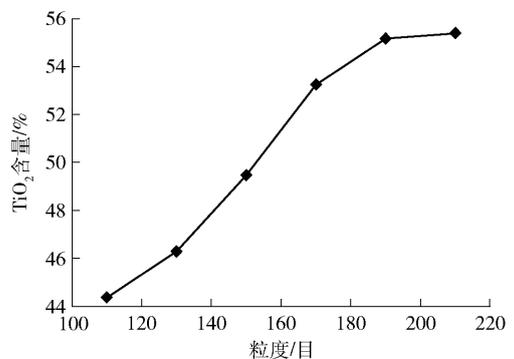


图5 钛中矿粒度对TiO₂含量的影响

Fig. 5 Effect of titanium middling particle size on content of TiO₂

从图5中可以看出,随着钛中矿粒度的减小,比表面积增大,钛中矿和煤粉间接触面积持续增加,还原反应迅速发生,非磁性产物中TiO₂含量逐渐升高,并在180~200目达到最大值54.67%,之后随着粒度进一步减小,非磁性产物中TiO₂含量变化不明显,表明还原反应基本完全,单纯降低钛中矿粒度对反应的促进作用不再明显。综合各种因素考虑,钛中矿的适宜粒度为180~200目。

2.2 磁选工艺对非磁性还原产物TiO₂含量的影响

磁选工艺对非磁性还原产物中TiO₂含量具有较大影响,为获得较佳的磁选工艺参数,在经优化后的还原反应条件(即黏结剂添加量3%、成型压力15 MPa、还原温度1350℃、还原时间45 min、原矿粒

度 180 ~ 200 目、配碳比 $n_c/n_0 = 1.1$) 下, 制备还原产物。将还原产物研磨后与水混合成浓度为 4% 的浆料, 然后在磁选管中进行分离, 考察磁场强度、还原产物粒度对非磁性产物 TiO_2 含量及回收率的影响。

2.2.1 磁场强度

固定工艺参数还原产物粒度 180 ~ 200 目, 考察磁场强度对非磁性还原产物中 TiO_2 含量及回收率的影响, 试验结果见表 3。

表 3 不同磁场强度对磁选效果的影响

Table 3 Influence of different magnetic field intensities on magnetic separation effect

磁场强度/ mT	原料 质量/g	原料 TiO_2 量/ %	非磁性 产物 质量/g	非磁性产 物 TiO_2 含量/%	TiO_2 回收 率/%
50	20	29.62	9.75	40.17	66.11
100	20	29.62	7.52	48.92	62.09
160	20	29.62	6.45	58.64	63.94
180	20	29.62	5.78	49.76	48.56
210	20	29.62	5.18	41.25	36.07

由表 3 可以看出, 随着磁场强度的增加, 非磁性产物中 TiO_2 的含量及回收率均不断增加, 并在磁场强度为 160 mT 时分别达到最大值 58.64% 和 63.94%; 而当磁场强度达到 180 mT 时, 非磁性产物部分 TiO_2 的含量及 TiO_2 回收率开始下降, 这是由于磁场强度过高, 矿粉中的部分钛元素会因为夹杂现象的加剧而进入磁性产物部分, 导致钛元素的流失。因此, 选择适宜的磁场强度对于实现还原产物中的钛、铁分离十分重要。综合来看, 在磁场强度为 160 mT 时, 非磁性产物部分 TiO_2 的含量较高, 能够

实现钛、铁的高效分离。

2.2.2 还原产物粒度

固定工艺参数磁场强度 160 mT, 考察还原产物不同粒度对非磁性还原产物中 TiO_2 含量及回收率的影响, 试验结果见表 4。从表 4 可以看出, 随着还原产物粒度的增加, 非磁性产物中 TiO_2 的含量及 TiO_2 回收率不断增加; 当粒度大于 200 目后, 非磁性产物中 TiO_2 含量和回收率增加不明显, 这表明在 200 目范围内, 粒度越小, 磁选分离效果越好。由于矿粉粒度在 180 ~ 200 目范围时已经达到较好的磁选分离效果, 考虑到磨矿难度以及成本的问题, 矿粉粒度选择 180 ~ 200 目的范围较为合适。

表 4 还原产物粒度对磁选效果的影响

Table 4 Effect of particle size of reduction products on magnetic separation

原料粒度/ 目	原料 质量/g	原 TiO_2 量/%	非磁性 产物 质量/g	非磁性 产物 TiO_2 含量/%	TiO_2 回收率/ %
120 ~ 140	20	29.62	5.92	49.15	49.15
140 ~ 160	20	29.62	6.14	52.94	54.91
160 ~ 180	20	29.62	6.32	56.81	60.61
180 ~ 200	20	29.62	6.45	58.64	63.94
200 ~ 220	20	29.62	6.46	58.72	64.02

2.3 钛中矿、磁性产物及非磁性产物 X-射线衍射分析结果

为分析煤基直接还原过程中各物相的变化情况, 采用 X 射线衍射对钛中矿、磁性还原产物和非磁性还原产物进行表征, 分析结果见图 6。

由图 6 可以看出, 钛中矿中钛、铁元素主要以 $FeTiO_3$ 的形式存在(图 6(a)), 经还原处理后, 绝大

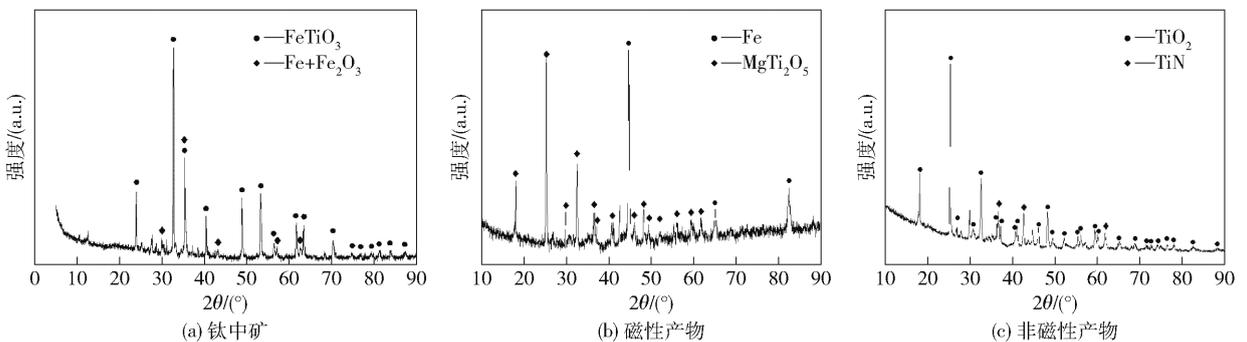


图 6 钛中矿、磁性产物及非磁性产物 X-射线衍射分析结果

Fig. 6 XRD pattern of titanium middling ore, magnetic products and non-magnetic products

部分铁氧化物被还原为铁,经磁分离后进入磁性产物中(图6(b));由于反应在空气环境中进行,反应产生的低价钛在高温下被再次氧化后转变为 TiO_2 ,经磁分离后进入非磁性产物中(图6(c))。此外,由于原矿中含有少量的镁元素,因此原矿中的部分钛元素在还原过程中与镁元素生成了钛镁氧化物存在于磁性物中(图6(b))。图6(c)中还出现了少量的氮化钛衍射峰,这是由于反应温度较高,且反应不是在真空条件下进行的,少量的钛元素与空气中的氮气反应生成了氮化钛的缘故。

3 结论

本文采用煤基直接还原技术富集钛中矿中的钛资源,试验分两段:考察煤基直接还原工艺对非磁性还原产物中 TiO_2 含量的影响;考察磁选工艺对非磁性还原产物中 TiO_2 含量的影响。

1)煤基直接还原技术处理钛中矿的较佳工艺参数为黏结剂添加量3%、成型压力15 MPa、还原温度1350℃、还原时间45 min、原矿粒度180~200目、配碳比 $n_c/n_o = 1.1$;磁分离技术的较佳工艺参数为磁场强度160 mT、还原产物粒度180~200目。在此工艺条件下,非磁性还原产物中的 TiO_2 含量达58.64%,回收率达64.04%。

2)采用X-射线衍射分析钛中矿、磁性产物和非磁性产物的物相,分析结果表明煤基直接还原技术可将钛中矿中的铁元素还原为单质铁,从而在磁场作用下铁元素进入到磁性产物中,钛元素以 TiO_2 的形式进入到非磁性产物中,实现钛铁分离。

[参考文献]

- [1] 严伟平,曾小波. 攀西地区钒钛磁铁矿资源开发利用水平评估方法研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6): 79-83, 36.
YAN Weiping, ZENG Xiaobo. Study on the evaluation method of development and utilization level of vanadium-titanium magnetite mine in Panxi district[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6): 79-83, 36.

- [2] 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(3): 48-51.
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.
- [3] 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.
FENG Hailiang, CHE Xiaokui, ZHENG Qi, et al. Study on beneficiation process of a refractory titanium middling ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2016(3): 27-32.
- [4] SASIKUMAR C, RAL D S, SRIKANTH S, et al. Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCL and H_2SO_4 [J]. Hydrometallurgy, 2008, 88: 154-169.
- [5] LASHEEN T A. Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite[J]. Hydrometallurgy, 2008, 93: 124-128.
- [6] 王定武. 转底炉工艺生产直接还原铁的现况和前景[J]. 冶金管理, 2007(12): 53-55.
WANG Dingwu. Current situation and prospect of direct reduced iron production by rotary hearth furnace process[J]. Metallurgical Management, 2007(12): 53-55.
- [7] 李俊翰,邱克辉,杨绍利. 钒钛铁精矿含碳球团直接还原试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(3): 5-8.
LI Junhan, QIU Kehui, YANG Shaoli. Direct reduction test of carbon bearing pellets of vanadium titanium iron concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(3): 5-8.
- [8] 洪陆阔,齐渊洪,孙彩娇,等. 钒钛磁铁矿煤基直接还原试验[J]. 钢铁, 2017, 52(11): 15-19, 26.
HONG Lukuo, QI Yuanhong, SUN Caijiao, et al. Coal based direct reduction test of vanadium titanomagnetite[J]. Iron & Steel, 2017, 52(11): 15-19, 26.
- [9] 陈德胜,宋波. 钒钛磁铁矿直接还原反应行为及其强化还原研究[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(11): 1331-1336.
CHENG Desheng, SONG Bo. Study on direct reduction reaction behavior and enhanced reduction of vanadium titanium magnetite concentrate[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(11): 1331-1336.

Enriching titanium resources from titanium middling ore by coal-based direct reduction technology

ZOU Min, WANG Qi-lin, JIANG Wen-shi

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

Abstract: The titanium middling ore in the separation product of vanadium titanomagnetite contains 28% - 36% TiO_2 , and the titanium can be enriched from titanium middling ore by the coal-based direct reduction technology. In this paper, the effects of reduction temperature, reduction time, carbon/oxygen molar ratio, raw material

particle size and other parameters on the content of TiO_2 in non-magnetic products were investigated through coal-based direct reduction experiments. The effects of magnetic field intensity and particle size of non-magnetic products on the content and recovery of TiO_2 in products were investigated by magnetic separation experiments. The conclusions drawn are as follows: the optimal process parameters for the coal-based direct reduction process are: binder addition of 3%, molding pressure of 15 MPa, reduction temperature of 1 350 °C, reduction time of 45 min, raw ore particle size of 180 – 200 mesh, carbon ratio $n_c/n_0 = 1.1$; the optimal process parameters of the magnetic separation process are the magnetic field strength of 160 mT and the particle size of the reduction product of 180 – 200 mesh; under this process condition, a non-magnetic product with a TiO_2 content of 58.64% and a yield of 63.94% can be obtained. X-ray diffraction was used to analyze the physical images of titanium middles, magnetic products and non-magnetic products. The results show that coal-based direct reduction technology can reduce iron elements in titanium middles into elemental iron, and separate magnetic products and non-magnetic products under the action of magnetic field, so as to realize the separation of titanium iron.

Key words: vanadium titanomagnetite; titanium middling ore; coal-based direct reduction; magnetic separation; TiO_2 content; TiO_2 recovery rate; titanium-iron separation

中国恩菲主导制定的国际标准《生活垃圾焚烧厂渗滤液处理及回用导则》正式发布

7月29日,国际标准化组织(ISO)发布了由中国恩菲工程技术有限公司主导制定的国际标准 ISO24297 《Guidelines for treatment and reuse of leachate from municipal solid waste(MSW) incineration plants》(《生活垃圾焚烧厂渗滤液处理及回用导则》)。

ISO/TC282 水回用技术委员会成立于2013年,专门负责制定水回用领域相关的国际标准,以推动水回用行业的健康规范发展。ISO/TC282 下设4个分技术委员会,其中 ISO/TC282/SC2 为城镇水回用分技术委员会,负责开展城镇废水处理及回用领域国际标准化活动。其成员国包括中国、法国、加拿大、日本、韩国、以色列等24个国家。

2019年7月,渗滤液处理国际标准在 ISO/TC282/SC2 下成功获批立项。生活垃圾焚烧厂渗滤液是一种典型的高浓度有机废水,污染组分复杂,环境危害性极高且处理难度大。中国恩菲作为国内较早进入垃圾焚烧发电领域的企业,依托多年来的行业相关经验,结合自主研发课题中的创新成果,形成了独占鳌头的涵盖垃圾焚烧发电各工序的工程实力和技术经验。标准制订过程中,该公司牵头,联合深圳海川实业股份有限公司、中国标准化研究院、中冶长天国际工程有限责任公司、中国五冶集团有限公司、中国市政工程中南院、北京天地人环保科技有限公司等组成中方编制组,遵照全球相关性和协调一致性的国际标准工作原则,与国际专家共同开展标准研制,经过工作草案(WD)、技术委员会草案(CD)、国际标准询问草案(DIS)、最终国际标准草案(FDIS)等4个阶段的多轮国际投票,最终成功发布。

(资料来源:中国恩菲)