

引文格式:肖建, 马兰, 杨绍利, 等. 低钙高镁钛精矿预氧化过程相变特征研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(6): 19-29.

XIAO Jian, MA Lan, YANG Shaoli, et al. Study on the change of main mineral phase in the pre-oxidation process of low calcium and high magnesium titanium concentrate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6): 19-29.

低钙高镁钛精矿预氧化过程相变特征研究

肖建^{1,2}, 马兰^{1,2}, 杨绍利^{1,2}, 高建³, 李俊翰^{1,2}, 陈光润^{1,2}, 吴恩辉^{1,2}

(1. 攀枝花学院 钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000;
3. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

[摘要] 针对攀西地区钛精矿的低钙高镁问题, 本文采用补充空气和不补充空气两种方式对其进行预氧化焙烧, 利用 MLA 矿物分析系统对不同焙烧温度、焙烧时间和氛围的钛精矿焙烧产物进行矿物组成、显微结构嵌布特征等分析, 并在此基础上对物料特性进行讨论。结果表明, 在不补充空气条件下, 钛精矿中的磁铁矿氧化成赤铁矿, 并与未氧化的钛铁矿固溶形成钛赤铁矿, 具备固溶体分离结构。随着焙烧温度升高, 钛铁矿的连生体矿物比例增加, 单体比例减小, 解离度变差。在补充空气条件下, 先结晶生成的金红石呈他形, 颗粒尺寸约 6 μm ; 后结晶生成的铁板钛矿呈自形与半自形, 颗粒尺寸约 10 μm 。铁板钛矿包裹金红石等矿物颗粒, 具备粒状嵌晶结构, 其解离效果差。钛精矿经氧化焙烧后, 矿物间形成的晶界、孔洞改善了其冶金动力学及热力学条件。相比之下, 补充空气氧化比不补充空气氧化效果好, 适宜的氧化焙烧参数为焙烧温度 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 80 min。

[关键词] 攀西钛精矿; 低钙高镁; 氧化焙烧; 矿物分析; 相变; 嵌布特征; 物料特性

[中图分类号] TF823 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0019-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.003

0 引言

我国是全球重要钛资源大国, 蕴含着丰富的钒钛磁铁矿资源, 已探明储量约 100 亿 t, 远景储量达 300 亿 t 以上^[1], 绝大部分钒钛磁铁矿分布于基性岩体中, 主要分布在攀西地区。攀西地区钒钛磁铁矿占全国钒钛磁铁矿总储量的 90% 以上, 其中钛以 TiO_2 计, 共达 8.7 亿 t, 占全国钛资源的 91%, 其钛资源在国内外占有重要地位^[2]。

攀西钒钛磁铁矿资源属岩浆型原生矿床, 结构

致密, 矿物组成主要是钛磁铁矿和钛铁矿。采用全粒级浮选回收产生的钛精矿多为粒状, 主要杂质元素是钙、镁、硅。部分杂质以硅酸盐等细小矿物包裹在钛铁矿颗粒内部, 粒度细小、嵌布复杂, 用机械选矿法难以除去; 部分钙、镁分别以类质同相和含钙矿物存在于钛铁矿中, 因此选出的钛精矿品位较低^[3]。但以攀钢集团有限公司、龙佰集团股份有限公司等为代表的企业随着其选矿技术的提升, 钛精矿选矿除钙、除硅目前已处行业领先水平, 其钙含量降至 0.09%, 硅含量降至 0.76%, 而镁含量最低只降至 3.00%。目前该料仍被直接用于沸腾氯化工艺, 不仅使得该工艺效率降低、产品质量下降、能耗成本增加, 且限制了攀西钛资源在金属钛和氯化钛白领域的发展。

为了提高钛精矿冶炼钛渣的质量及降低其中的杂质含量, 许多学者开始关注高钙镁钛精矿的提质降杂研究, 尤其对 FeTiO_3 的氧化相变行为进行了研究^[4-8]。雷鹰等^[9]研究发现, 氧化焙烧改变了钛铁

[收稿日期] 2024-09-16

[第一作者] 肖建(1999—), 男, 四川成都人, 在读研究生, 研究方向为钛精矿提质降杂技术。

[通信作者] 马兰(1972—), 女, 四川资阳人, 教授, 主要从事钒钛资源综合利用及钒钛新材料新技术研究。

[基金项目] 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金重点基金项目(LZJ2304); 攀枝花学院 2024 年研究生创新计划项目(y2024023)。

矿的晶体结构,使钛铁矿矿相变得疏松,降低了后续还原温度,提高了后续还原反应速度。宋兵等^[10]研究发现钛精矿相变过程破坏了原有的矿相结构,颗粒中出现了大量孔隙,增大了还原接触比表面积,改善了还原过程中气体扩散条件,使还原初期反应速率加快。刘祥海^[11]以攀枝花低硅钛精矿为研究对象,发现钛精矿氧化焙烧能在较短时间内完成,随着氧化温度升高,钛精矿中主要物相变化为 $\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 。

多数学者只关注到了钛精矿预氧化过程中矿物结构被破坏及矿物的物相变化,而忽略了矿物中的矿相演变特征。本文以攀西地区低钙高镁钛精矿为原料进行预氧化处理,探究不同氧化条件下矿相的

变化规律及其嵌布工艺特征,为攀西钛精矿生产高品质钛渣提供研究基础。

1 试验材料与方法

1.1 试验原材料及其性能

本文以攀西地区某企业生产的低钙高镁钛精矿为原料,化学组成见表 1, (CaO + MgO) 总含量为 3.117%, MgO 含量为 3.022%, 是典型的低钙高镁钛精矿。其粒度组成见表 2, 其中 (61 ~ 180) μm 的物料占 75.28%, 低于 48 μm 的物料占 14.33%; 物相组成见图 1, 主要包含钛铁矿 (FeTiO_3)、磁铁矿 (Fe_3O_4) 及少量钙镁的脉石类特征峰, 无游离的 $\alpha\text{-Fe}$ 、FeO 及 Fe_2TiO_5 的衍射峰。

表 1 钛精矿化学组成 (质量比)

Table 1 Chemical composition of titanium concentrate (mass ratio) %

成分	TiO ₂	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	S	CaO
含量	49.16	34.26	38.46	6.24	0.772	0.82	0.1	3.022	0.321	0.195	0.095

表 2 钛精矿粒度组成

Table 2 Granularity composition of titanium concentrate

粒度范围/ μm	150 ~ 180	61 ~ 150	48 ~ 61	38 ~ 48	25 ~ 38	< 23
占比/%	25.63	49.65	10.39	12.34	1.95	0.04

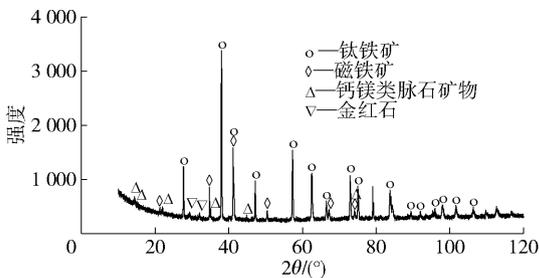


图 1 钛精矿物相组成

Fig. 1 Phase composition of titanium concentrate

1.2 试验方法

将低钙高镁钛精矿分成两组,一组分别在 700、800、900、1000 及 1100 $^{\circ}\text{C}$ 半封闭反应器中不补充空气氧化 80 min,另一组在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风补充空气,流量为 3 L/min,分别氧化焙烧 80、140、200 及 260 min;采用 MLA650 矿物分析仪,对粒径为 (48 ~ 150) μm 的样品进行矿相组成、微观形貌、解离度及连生关系检测,探究低钙高镁钛精矿预氧化过程中矿物组成变化及显微结构嵌布特征等。

2 结果与讨论

2.1 矿物组成变化分析

2.1.1 不补充空气氧化温度对矿物组成的影响

采用 MLA650 自动矿物分析仪对低钙高镁钛精矿原矿及不补充空气条件下不同温度氧化后的钛精矿试样进行分析,样品矿相组成见图 2。图 2(a) 是低钙高镁钛精矿原矿的矿相组成,图 2(b) - (f) 是低钙高镁钛精矿在焙烧时间 80 min、焙烧温度 700 ~ 1100 $^{\circ}\text{C}$ 、升温梯度 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的矿相组成,矿物成分统计结果见表 3。MLA 分析结果表明,钛精矿原矿中主要含有钛铁矿、磁铁矿、榍石、贵橄榄石、钛闪石等矿物;经氧化焙烧后,钛精矿中的主要金属矿物有金红石、赤铁矿、磁铁矿与钛铁矿,脉石矿物主要有榍石、绿泥石、贵橄榄石、钛闪石及辉石。

钛精矿在氧化过程中新生成的赤铁矿,主要由磁铁矿和钛铁矿氧化形成。在 700 $^{\circ}\text{C}$ 氧化温度下,磁铁矿发生式 (1) 反应,氧化亚铁被氧化为氧化铁形成赤铁矿,属于三方晶系,具有磁铁矿假象^[12-13];

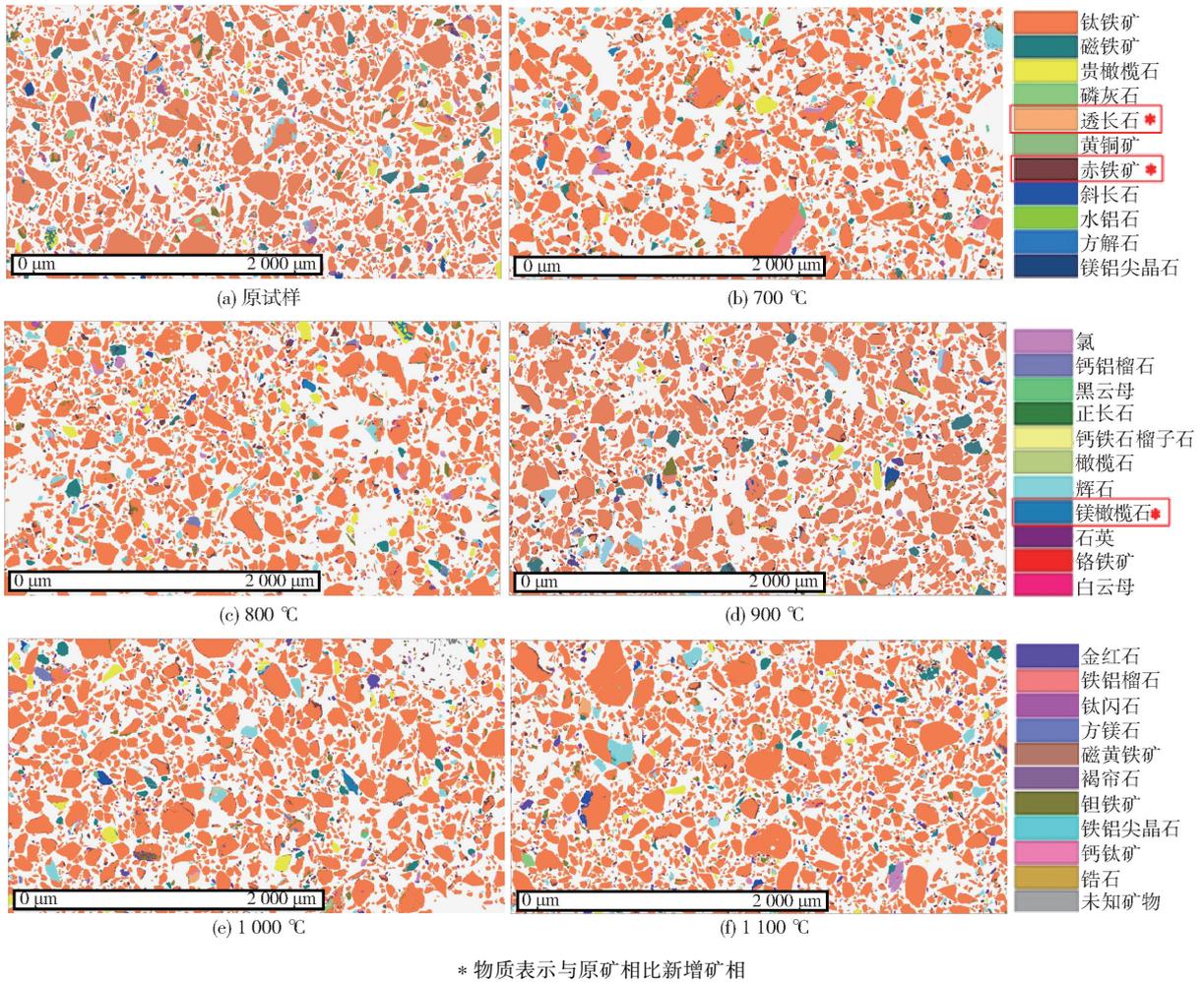


图 2 原试样及不补充空气条件下不同温度氧化得到的钛精矿矿相

Fig. 2 The original sample and the titanium concentrate phase obtained by oxidation at different temperatures without air supplement were analyzed

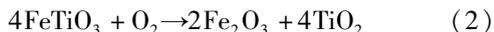
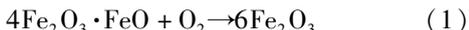
表 3 原试样及不补充空气条件下不同温度氧化得到的钛精矿的主要矿相成分 (质量比)

Table 3 The main mineral phase composition of the original sample and the titanium concentrate obtained by oxidation at different temperatures without air supplement were analyzed (mass percent) %

温度/℃	钛铁矿	磁铁矿	赤铁矿	金红石	榍石	钛闪石	贵橄榄石	辉石	绿泥石
常温(原试样)	86.07	3.66	0.00	0.19	2.26	1.46	1.95	1.45	0.90
700	84.36	1.56	4.37	0.22	1.25	0.26	1.28	2.49	1.03
800	85.92	1.31	3.69	0.47	1.47	0.22	1.55	1.47	1.06
900	84.66	2.75	3.86	0.48	1.44	0.25	1.30	2.10	0.93
1000	84.94	1.85	3.66	1.04	1.42	0.12	2.00	1.82	0.78
1100	85.34	1.70	3.12	2.19	1.36	0.07	1.18	2.27	0.82

此外,部分钛铁矿被氧化为赤铁矿和金红石,发生式(2)反应。上述氧化反应形成的赤铁矿与未氧化的钛铁矿发生式(3)固溶反应,形成具有菱形结构的

钛赤铁矿($\text{FeTiO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)固溶体;其中,赤铁矿主晶内混溶有 FeTiO_3 分子,钛铁矿客晶中也混溶有 Fe_2O_3 分子^[14]。



随着氧化温度升高,金红石含量逐渐增加,榍石含量逐渐减少,原因是部分榍石分解成石英及金红石^[15]。钛闪石属于双链硅酸盐结构矿物,在中高温(600~1100℃)系统中加热,部分钛闪石会向单链硅酸盐结构的辉石转变^[16]。此外,绿泥石属于单斜晶系层状结构的硅酸盐矿物,贵橄榄石属于正交晶系岛状结构的硅酸盐矿物^[17]。表3矿相成分表明,该类硅酸盐相在不补充空气条件下,温度影响很小。

上述试验结果表明,在不补充空气,于700~1100℃氧化80min的条件下,氧化效果不明显。对1100℃及1200℃下的FeO-Fe₂O₃-TiO₂三元体系相图进行分析,结果见图3。从图3 FeO-Fe₂O₃-TiO₂的三元体系等温平衡相图中可看出,在1100℃及1200℃共有13个相区。图3(a)是1100℃ FeO-Fe₂O₃-TiO₂的三元体系等温平衡相图,单相熔渣液相有(2)区;二相相区有(1)区(熔渣液相+Fe₂O₃), (3)区(熔渣液相+Fe₂TiO₄);三相相区有(4)区(液熔渣相+Fe₂TiO₄+Fe₂O₃), (5)区(FeTiO₃+Fe₂TiO₄+Fe₂O₃), (6)区(FeTiO₃+Fe₂O₃+TiO₂)。

图3(b)是1200℃ FeO-Fe₂O₃-TiO₂的三元体系等温平衡相图,存在与1100℃相同的相区(1)-(3), (4)-(6)相区消失,出现(7)-(13)新相区,且各相区均存在熔渣液相, (9)-(11)相区存在铁

板钛矿,四相区(13)存在有FeTi₂O₅、TiO₂与Fe₂O₃。熔渣液相的存在使试验过程出现严重烧结现象。

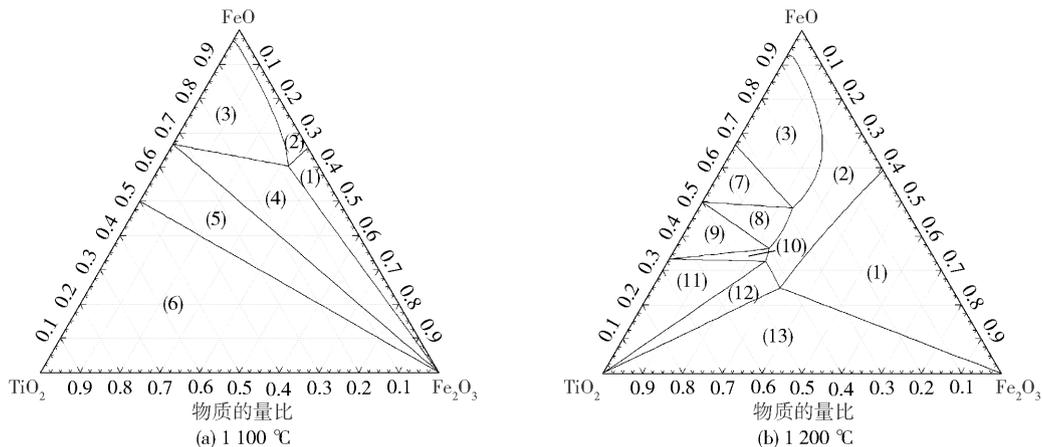
在不补充空气于1100℃氧化80min的条件下,以TiO₂、FeO及Fe₂O₃来计,其含量分别为47.66%、40.95%及4.29%,钛精矿氧化物相在图3(a)中处于三相区(6),钛铁矿没有被氧化,氧化条件效果不明显;在补充空气1200℃氧化80min的条件下,以TiO₂、FeO及Fe₂O₃来计,其含量分别为34.06%、0%及64.19%,钛精矿氧化物相在图3(b)三相区(13)出现铁板钛矿新相,说明在1200℃时钛精矿的氧化效果会更好。

2.1.2 补充空气氧化时间对矿物变化的影响

采用MLA650自动矿物分析仪对钛精矿原样及1200℃补充空气氧化一定时间后的钛精矿试样进行分析,样品矿物组成见图4,其中图4(a)-(d)是低钙高镁钛精矿固定焙烧温度1200℃、焙烧时间80~260min(梯度60min)的矿相组成,矿物成分统计结果见表4。

MLA分析表明,钛精矿经补充空气氧化焙烧后,金属矿物主要有铁板钛矿、赤铁矿与金红石,脉石矿物主要有榍石、贵橄榄石、辉石;与图2(a)原矿相比,钛铁矿、磁铁矿、钛闪石、绿泥石及其他含量极少的硅酸盐矿相消失,新增矿相为铁板钛矿与赤铁矿。

在补充空气的条件下氧化,新生成的铁板钛矿



单相熔渣液相区:(2)-L;二相区:(1)-L+Fe₂O₃, (3)-L+Fe₂TiO₄, (8)-L+FeTiO₃, (10)-L+FeTi₂O₅, (12)-L+TiO₂;三相区:(4)-L+Fe₂TiO₄+Fe₂O₃, (5)-FeTiO₃+Fe₂TiO₄+Fe₂O₃, (6)-FeTiO₃+Fe₂O₃+TiO₂, (7)-L+FeTiO₃+Fe₂TiO₄, (9)-L+FeTi₂O₅+FeTiO₃, (11)-L+FeTi₂O₅+TiO₂;四相区:(13)-L+TiO₂+Fe₂O₃+FeTi₂O₅

图3 FeO-Fe₂O₃-TiO₂三元体系等温平衡相图

Fig. 3 Isothermal equilibrium phase diagram of FeO-Fe₂O₃-TiO₂ ternary system

(Fe_2TiO_5), 少部分由赤铁矿与钛铁矿固溶形成的钛赤铁矿氧化生成, 反应见式(4); 另一部分由钛铁矿氧化生成, 副产物为金红石型的二氧化钛, 反应见式(5)。再结合图 4 可知, 该氧化过程中, 钛铁矿发生了晶格畸变, 晶界能增加, 出现再结晶现象, 铁板钛

矿在钛铁矿晶界处形核长大, 结晶度好, 结晶生长与结晶作用强。

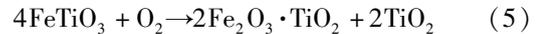
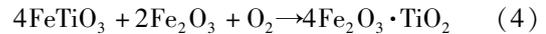
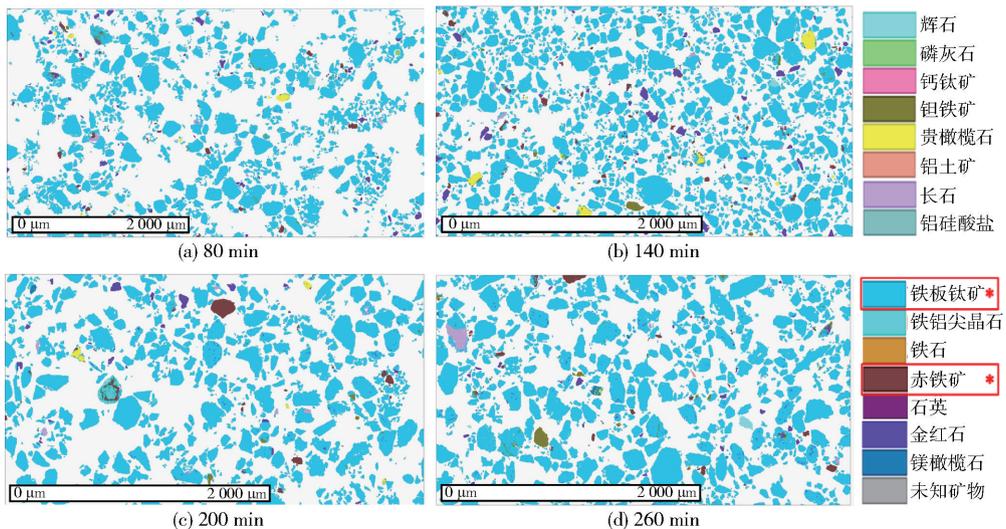


表 4 原试样及补充空气条件下不同氧化时间得到的钛精矿主要矿相成分(质量比)

Table 4 The main mineral phase composition of titanium concentrate obtained by different oxidation time under the condition of original sample and supplementary air (mass ratio) %

时间/min	铁板钛矿	钛铁矿	磁铁矿	赤铁矿	金红石	榍石	贵橄榄石	辉石	钛闪石	绿泥石
原矿	0.00	86.07	3.66	0.00	0.19	2.26	1.95	1.45	1.46	0.90
80	93.66	0.00	0.00	1.75	2.06	0.78	0.49	0.61	0.00	0.00
140	91.26	0.00	0.00	1.63	3.41	0.70	0.72	0.96	0.00	0.00
200	90.08	0.00	0.00	1.67	3.33	0.80	0.34	0.80	0.00	0.00
260	92.53	0.00	0.00	1.57	2.66	0.92	0.36	0.86	0.00	0.00



* 物质表示与原矿相比新增矿相

图 4 原试样及补充空气条件下不同氧化时间得到的钛精矿矿相

Fig. 4 The mineral phase of ilmenite concentrate obtained by different oxidation time under the condition of original sample and supplementary air

随着氧化时间的延长, 金红石相含量增加, 大部分由钛铁矿氧化产生, 少部分由榍石分解形成。绿泥石在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 微细观尺度层面上, 其定向排列的片状体发生了剥落现象, 导致绿泥石内部产生裂隙, 出现泥化现象, 使氧化过程中出现烧结现象^[18-19]。部分钛闪石受热分解成辉石, 另一部分钛闪石因阳离子被钛矿取代, 易与铁板钛矿固溶^[20]。贵橄榄石与辉石性质稳定且十分耐高温, 在该试验条件下几乎不受影响。

2.2 矿物嵌布工艺特征分析

对钛精矿原样在不补充空气条件下不同氧化焙烧温度的钛精矿试样及补充空气条件下不同氧化时间的钛精矿试样, 进行 MLA 观察, 分析不同氧化焙烧条件下主要矿物的嵌布特征。

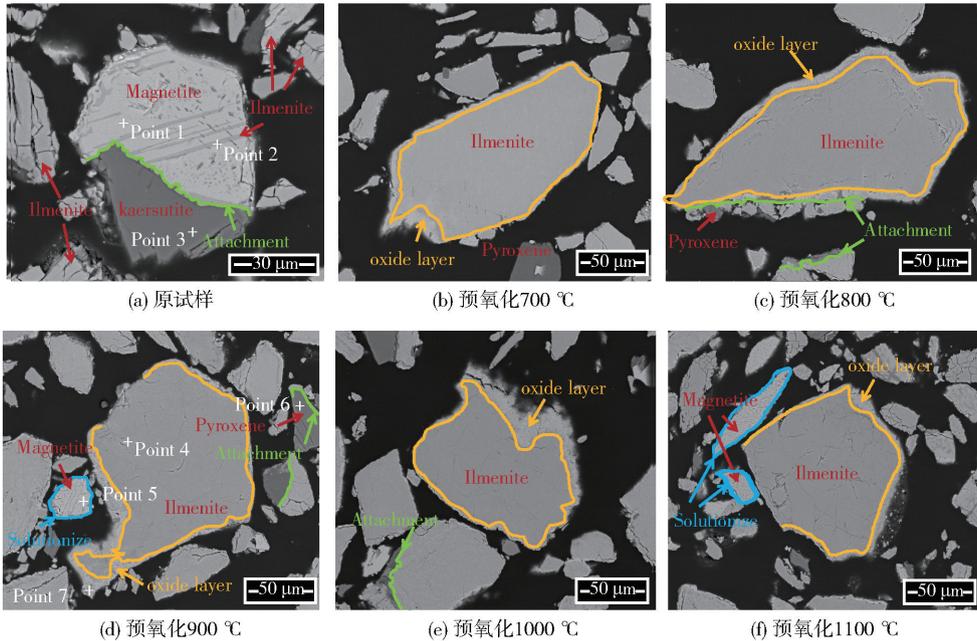
2.2.1 不补充空气不同焙烧温度下试样的嵌布工艺特征

对钛精矿原样及其在不补充空气条件下不同温度氧化焙烧的钛精矿试样进行电镜观察及能谱分

析,结果见图5(a) - (f)及表5。由表5能谱分析结果可知,图5(a)内,矿相(Point 1)中O与Fe的原子比约为5:4,可推断出该矿相主要是磁铁矿(Fe_3O_4);矿相(Point 2)中O、Ti与Fe的原子比约为3:1:1,可推断出该矿相主要为钛铁矿($FeTiO_3$);矿相(Point 3)中O、Ti、Fe、Si、Al、Na与Ca的原子比约为24:1:4:6:2:1:2,可以推断出该矿相主要为钛闪石($(NaCa_2(Mg, Fe^{2+})_4Ti[Si_6Al_2O_{22}](O, OH, F)_2)$)。图5(d)中矿相(Point 4)中O、Ti与Fe的原子比约为3:1:1,可推断出该矿相为钛铁矿($FeTiO_3$);矿相(Point 5)中O与Fe的原子比约为3:2,可推断出该

矿相基底主要为赤铁矿(Fe_2O_3)。此外,又因矿相中Ti原子百分比为6.31%,结合图5(a)中(Point 2)的能谱分析结果,可判断出该矿相应为赤铁矿与钛铁矿的固溶相($(FeTiO_3 \cdot Fe_2O_3)$);矿相(Point 6)中O、Si与(Ca + Mg + Fe + Al)的原子比约为3:1:1,可推断出该矿相主要为辉石($(Ca, Mg, Fe, Al)_2(Si, Al)_2O_6$);矿相(Point 7)中O与Fe原子比约为3:2,可推断出该矿相主要为赤铁矿(Fe_2O_3)。

由图5(a) - (f)观察到,钛精矿主要矿相为钛铁矿,呈自形与半自形,颗粒尺寸约100 μm ,且部分钛铁矿与辉石共生。此外,随着温度升高,小颗粒矿



Ilmenite: 钛铁矿; Magnetite: 磁铁矿; Kaersutite: 钛闪石; Pyroxene: 辉石

图5 原试样及不补充空气条件下不同温度氧化得到钛精矿微观结构分析

Fig. 5 The microstructure analysis of titanium concentrate obtained by oxidation at different temperatures under the condition of original sample and no air supplement

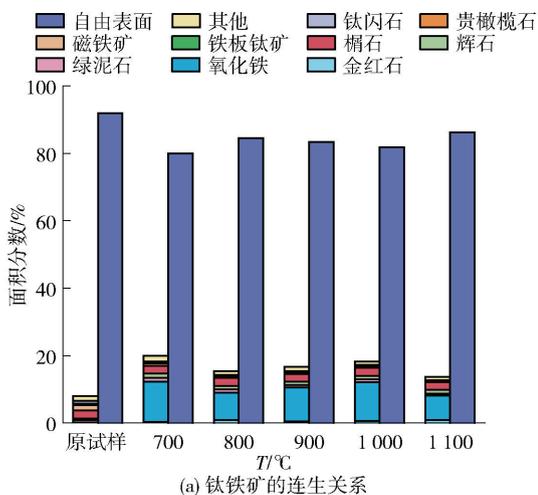
表5 钛精矿不同矿相的能谱分析(原子比)

Table 5 Energy spectrum analysis of different mineral phases in titanium concentrate (atomic ratio) %

Point	O	Ti	Fe	Mg	Si	Al	Ca	Na	Mn
1	52.32	5.34	38.19	1.67	0.81	0.39	0.12	—	0.43
2	55.78	19.12	22.97	0.83	0.66	0.56	0.08	—	—
3	60.76	3.48	8.97	2.13	12.18	4.29	4.77	2.59	0.83
4	52.15	27.48	20.37	—	—	—	—	—	—
5	57.38	6.13	36.49	—	—	—	—	—	—
6	56.26	4.14	7.15	2.58	20.31	1.31	7.36	—	0.89
7	59.35	4.72	35.93	—	—	—	—	—	—

相会向钛铁矿大颗粒靠拢聚集并与其连生。图5(a)中,磁铁矿呈半自形,颗粒尺寸约 $60\ \mu\text{m}$,钛闪石呈半自形,颗粒尺寸约 $40\ \mu\text{m}$,两者呈共生关系。磁铁矿内部出现片晶状钛铁矿,沿磁铁矿主晶(1 1 1)面分布,构成固溶体分离结构,形成钛磁铁矿^[21]。随着焙烧温度的升高,钛铁矿周围出现由赤铁矿构成的氧化边,厚度逐渐增加。在图5(f)中观察到,钛铁矿中出现了裂纹,钛铁矿界面能的增加为后续铁板钛矿形核结晶提供了能量;此外,具有固溶体分离结构的钛磁铁矿转变为钛赤铁矿,钛铁矿的形状由片晶状向蠕虫状转变。

图6是低钙高镁钛精矿在不同氧化温度下的矿



物连生关系。从图6(a)钛铁矿与其他矿相的连生关系可以看出,氧化温度对钛铁矿表面与硅酸盐的连生影响不大,新生成的赤铁矿与部分钛铁矿表面连生导致钛铁矿的单体面积分数减小。从图6(b)金红石与其他矿相的连生关系可知,钛铁矿与氧气接触并在其内部析出少量金红石微晶,该部分金红石微晶被钛铁矿包裹,而另一部分金红石在钛铁矿边缘结晶长大,其连生关系出现更多的自由表面。榍石中一般含有 40.8% TiO_2 ,并且榍石在矿相中常与金红石连生。此外,随着氧化温度升高,部分榍石也会分解出少量金红石与其连生。

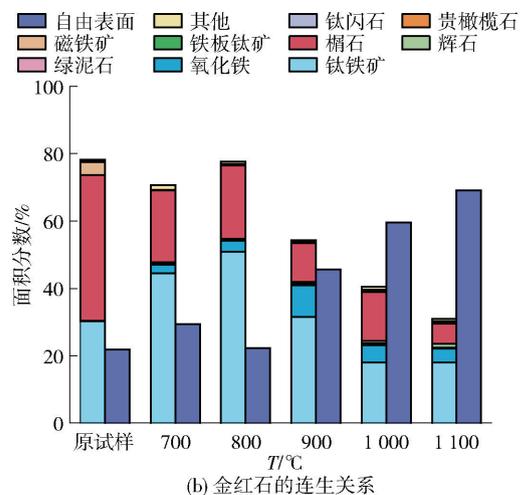


图6 不补充空气条件下不同氧化温度得到的钛精矿中矿物连生关系

Fig. 6 The mineral intergrowth relationship in ilmenite concentrate obtained at different oxidation temperatures without air supplement

图7是不补充空气条件下不同氧化温度得到的钛精矿中钛铁矿解离度。由图可知,钛铁矿原料单体矿物分布比例占比约 60% ,较连生体多 20% 。随着氧化温度上升,钛铁矿单体比例逐渐下降到 38% 左右,而与其他矿物连生 $>75\%$ 的钛铁矿增加到 50% 左右,矿物解离情况变弱,该结果进一步印证了图5所表征的矿物嵌布特征,细小矿物颗粒向钛铁矿大颗粒靠拢聚集连生。

钛精矿在不补充空气的条件下氧化焙烧,能观察到有磁铁矿与钛闪石共生,并且有片晶状钛铁矿镶嵌其中。该类磁铁矿比磁化系数接近于钛铁矿的比磁化系数,与普通磁铁矿相比,其比磁化系数偏低^[19],故该类钛精矿不能通过破碎磁选分离出钛铁矿。

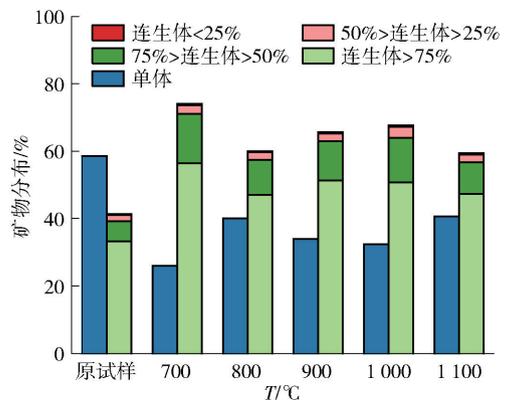
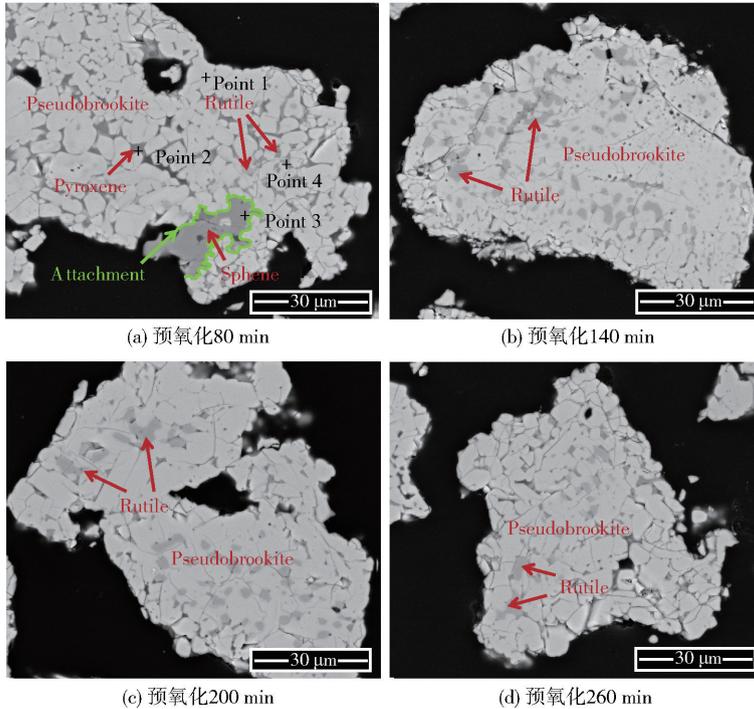


图7 钛精矿中不同氧化温度下钛铁矿解离度
Fig. 7 Diagram of ilmenite dissociation parameters at different oxidation temperatures in titanium concentrate

2.2.2 补充空气不同焙烧氧化时间下试样的嵌布工艺特征

在补充空气、1 200 ℃焙烧条件下,不同氧化时间得到的钛精矿试样电镜分析结果见图 8(a) - (d),表 6 是对应图 8(a) 的能谱分析结果。由表 6 可知,在图 8(a) 内,矿相(Point 1)中 O、Ti 与 Fe 的原子比约为 5:1:2,可推断出该矿相主要是铁板钛矿

($\text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$);矿相(Point 2)中 O、Si 与 (Ca + Mg + Fe + Al) 的原子比约为 3:1:1,可推断出该矿相主要为辉石($(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$);矿相(Point 3)中 O、Ti、Si 与 Ca 的原子比约为 5:1:1:1,可以推断出该矿相主要为榍石(CaTiSiO_5)。矿相(Point 4)中 O 与 Ti 的原子比约为 2:1,可推断出该矿相主要为金红石(TiO_2)。



Pseudobrookite: 铁板钛矿; Rutile: 金红石; Sphene: 榍石

图 8 钛精矿微观组织结构分析

Fig. 8 Microstructure analysis of titanium concentrate

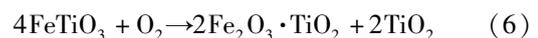
表 6 钛精矿不同矿相的能谱分析(原子比)

Table 6 Energy spectrum analysis of different mineral phases in titanium concentrate (atomic ratio) %

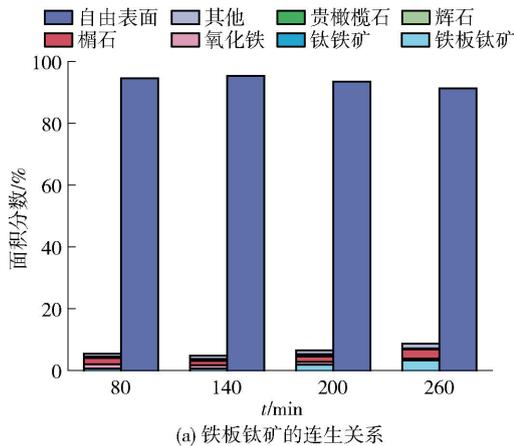
Point	O	Ti	Fe	Mg	Si	Ca	Al	Mn	V
1	53.28	17.00	25.56	4.16	—	—	—	—	—
2	53.50	4.52	6.22	2.46	21.99	7.87	2.14	0.87	0.43
3	51.07	13.76	5.11	0.77	14.46	13.22	0.91	—	0.71
4	60.75	34.28	4.43	—	—	—	—	—	0.54

此外,从图 8 可清晰观察到钛精矿中钛铁矿消失变成了铁板钛矿,铁板钛矿呈自形与半自形,颗粒尺寸约 10 μm,形状成近矩形板块状,且出现了明显的晶界和孔洞。此外,在该转变过程中析出了金红石,金红石呈他形,嵌布于晚结晶的铁板钛矿之间,以单晶形式存在,构成粒状嵌晶结构,反应见式

(6)。随着焙烧时间的延长,为使新生成的金红石晶粒界面能减小,金红石晶粒自发长大,其驱动力由整个系统的总界面能提供。金红石晶粒的界面曲率会促使晶界迁移,小晶粒界面曲率较大,易被大晶粒“吃掉”合并,故金红石逐渐长大形成小斑块粒状。



从图9(a)铁板钛矿与其他矿相连生关系可以看出,铁板钛矿自由表面占其矿相面积分数的90%,且铁板钛矿表面的连生关系几乎不受焙烧时间的影响。从图9(b)金红石与其他矿物的连生关系可以看出,补充空气条件下,随着氧化时间的延长,金红石与铁板钛矿的连生体,逐渐增加到80%



左右,但金红石与榍石的连生体,减小到8%左右,金红石自由表面占比约15%。这是因为氧化过程中,新生成的金红石相几乎都由钛铁矿氧化产生。在此氧化阶段,先结晶析出的金红石相被晚结晶形成的铁板钛矿包裹,导致金红石的连生体与铁板钛矿最相关。

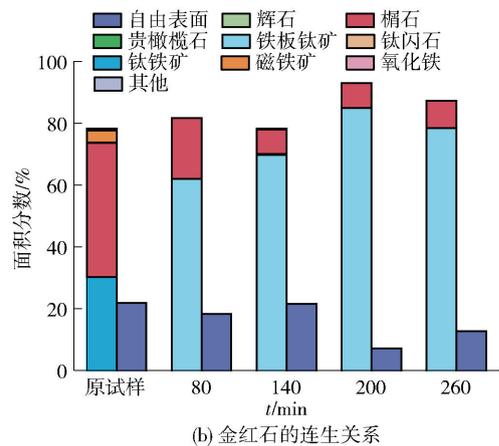


图9 补充空气条件下不同氧化时间得到的钛精矿中矿物连生关系

Fig. 9 Intergrowth relationship of minerals in titanium concentrate obtained by different oxidation time under the condition of air supplement

从图10铁板钛矿的解离度来看,补充空气条件下,氧化焙烧140 min时,铁板钛矿单体矿物分布占比约80%,与矿物连生大于75%的铁板钛矿占比20%。而后续氧化过程中,铁板钛矿矿物分布占比不随焙烧时间的延长而改变。结合图8与图9(a)可知,大部分矿物被新生成的铁板钛矿包裹,故其单

体占比大,与其他矿物的连生占比小,若粉碎矿物颗粒,易暴露出被包裹的其他矿相,故补充空气氧化后的钛精矿不适合磨选选矿工艺。

对于补充空气氧化后的钛精矿而言,大部分脉石矿物与部分金红石被铁板钛矿包裹,粉碎钛精矿解离效果差,不宜使用选矿工艺提取钛、铁等有用元素。

然而,对钛精矿后续还原冶炼钛渣而言,从动力学角度考虑,补充空气氧化后的钛精矿中存在明显的铁板钛矿晶界和部分孔洞,还原过程动力学条件得到改善。同时铁板钛矿的碳热反应见式(7),钛铁矿的碳热还原反应见式(8)。式(7)反应起始还原温度(441℃)较式(8)起始还原温度(540℃)低了近100℃,因此,在补充空气条件下对低钙高镁钛精矿进行氧化改性有利于钛精矿还原冶炼钛渣。

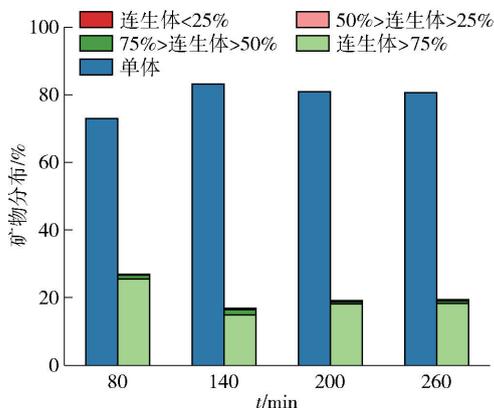
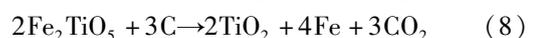
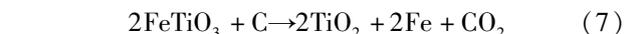


图10 钛精矿中不同氧化时间下铁板钛矿的解离度

Fig. 10 Dissociation degree of brookite under different oxidation time in titanium concentrate



3 结论

针对攀西钒钛磁铁矿资源品位低、杂质多、组成

复杂的问题,本文对其在不同氧化条件下矿相的变化规律及嵌布工艺特征进行了研究,得到以下主要结论。

1)攀西地区钛精矿预氧化改性工序中,补充空气氧化比不补充空气氧化好。补充空气条件下,氧化新生成的比钛铁矿易还原,改善了钛精矿还原热力学条件;新增加的铁板钛矿晶界与部分孔洞,扩大了还原接触面积,改善了钛精矿还原动力学条件。两者对钛精矿还原冶炼钛渣十分有益,适宜的工艺参数为:补充空气气氛,焙烧 1 200 °C,保温 80 min。

2)钛精矿氧化过程中,新生成的铁板钛矿部分由钛铁矿氧化生成,另一部分由赤铁矿与钛铁矿形成的固溶体氧化生成;而金红石大部分由钛铁矿氧化生成,少部分由榍石分解生成;脉石类矿物中,绿泥石受热泥化,钛闪石部分受热分解成辉石,另一部分与铁板钛矿固溶,辉石与贵橄榄石不受影响。

3)钛精矿氧化过程中,赤铁矿呈他形,钛铁矿呈自形与半自形,颗粒尺寸约 100 μm ,两者构成了固溶体分离结构;先结晶生成的金红石呈他形,颗粒尺寸约 6 μm ,晚结晶的铁板钛矿呈自形与半自形,颗粒尺寸约 10 μm ,后者包裹前者形成粒状嵌晶结构。小颗粒矿相会在氧化过程中逐渐向钛铁矿大颗粒靠拢聚集,随后被氧化新生成的铁板钛矿包裹,导致钛精矿解离效果变差。

[参考文献]

- [1] 杨绍利,盛继孚. 钛铁矿熔炼钛渣与生铁技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2006.
YANG Shaoli, SHENG Jifu. Ilmenite smelting titanium slag and pig iron technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- [2] 邓君,薛逊,刘功国. 攀钢钒钛磁铁矿资源综合利用现状与发展[J]. 材料与冶金学报,2007,6(2):83-86.
DENG Jun, XUE Xun, LIU Gongguo. Current situation and development of comprehensive utilization of vanadium titanomagnetite resources in Pangang [J]. Materials and Metallurgy, 2007,6(2):83-86.
- [3] 吴礼三. 管链式输送机在海绵钛生产中的应用技术研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2020.
WU Lisan. Research on the application technology of pipe chain conveyor in titanium sponge production[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [4] GUO Shenghui, LI Wei, PENG Jinhui, et al. Microwave-absorbing characteristics of mixtures of different carbonaceous reducing agents and oxidized ilmenite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(3-4): 289-293.
- [5] 郭宇峰,吕亚男,姜涛,等. 预氧化在攀枝花钛铁矿固态还原过程中的作用[J]. 北京科技大学学报,2010,32(4):413-419.
GUO Yufeng, LYU Yanan, JIANG Tao, et al. The role of pre-oxidation in the solid-state reduction process of Panzhihua ilmenite [J]. Journal of Beijing University of Science and Technology, 2010,32(4):413-419.
- [6] 温小虎,唐勇,徐慧远,等. 氧化还原工艺对低硅钛精矿的影响研究[J]. 广州化工,2022,50(19):99-102,126.
WEN Xiaohu, TANG Yong, XU Huiyuan, et al. Study on the effect of redox process on low silicon titanium concentrate [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022,50(19):99-102,126.
- [7] ZHAO Pengfei, LI Guangshi, LI Wenli, et al. Progress in Ti_3O_5 : Synthesis, properties and applications [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(11): 3310-3327.
- [8] WU Shichao, LI Zhengyao, SUN Tichang, et al. Individual enrichment of titanium and iron from low-titanium beach titanomagnetite via preconcentration-reduction roasting and magnetic separation with calcium fluoride [J]. Powder Technology, 2022, 409.
- [9] 雷鹰,李雨,彭金辉,等. 钛精矿碳热还原制备焊条药皮试验[J]. 钢铁钒钛,2011,32(1):17-22.
LEI Ying, LI Yu, PENG Jinhui, et al. Electrode coating test prepared by carbothermic reduction of titanium concentrate [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2011,32(1):17-22.
- [10] 宋兵. 攀枝花氧化钛精矿碳热还原动力学[J]. 钢铁钒钛,2018,39(4):41-47.
SONG Bing. Carbon thermal reduction kinetics of Panzhihua titanium oxide concentrate [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018,39(4):41-47.
- [11] 刘祥海. 攀枝花低硅钛精矿还原试验研究[J]. 钢铁钒钛,2020,41(3):41-46.
LIU Xianghai. Experimental study on reduction of Panzhihua low-silicon titanium concentrate [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020,41(3):41-46.
- [12] 熊雪良,欧阳红勇,杨智,等. 预氧化对钛铁矿结构及其产物金红石的影响[J]. 钛工业进展,2010,27(5):40-43.
XIONG Xueliang, OUYANG Hongyong, YANG Zhi, etc. Effect of pre-oxidation on the structure of ilmenite and its product rutile [J]. Progress of titanium industry, 2010,27(5):40-43.
- [13] 苟淑云. 钛铁矿的预氧化对其矿相结构及还原行为的影响[J]. 钢铁钒钛,2004,25(1):18.
GOU Shuyun. Effect of pre-oxidation of ilmenite on its mineral phase structure and reduction behavior [J]. Steel vanadium titanium, 2004, 25(1): 18.
- [14] 洪秉信,傅文章. 钛铁矿-赤铁矿固溶体混溶度研究[J]. 矿产综合利用,2013(2):63-66.
HONG Bingxin, FU Wenzhang. Study on miscibility of ilmenite-hematite solid solution [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2013(2):63-66.
- [15] 谢富伟. 拉萨地块南缘侏罗纪岩浆作用及其含矿性研究[D]. 北京:中国地质科学院,2019.

- XIE Fuwei. Jurassic magmatism and its ore-bearing properties in the southern margin of Lhasa block [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2019.
- [16] LI Yongli, HUANG Fei, GAO Wenyuan, et al. Raman spectroscopy and XPS study of the thermal decomposition of Mg-hornblende into augite[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2022, 53(4): 820–831.
- [17] 孙鸿烈, 吴国雄, 郑度, 等. 地学大辞典[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 673–689.
- SUN Honglie, WU Guoxiong, ZHENG Du, et al. Dictionary of earth sciences [M]. Beijing: Science Press, 2017: 673–689.
- [18] 何童. 水热损伤作用后玄武岩静动力学特性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.
- HE Tong. Study on static and dynamic characteristics of basalt after hydrothermal damage[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
- [19] 申帅平, 袁致涛, 马龙秋, 等. 攀西微细粒钛铁矿工艺矿物学特征[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(4): 580–584.
- SHEN Shuaiping, YUAN Zhitao, MA Longqiu, et al. Process mineralogy characteristics of fine-grained ilmenite in Panxi[J]. Journal of Northeast University (Natural Science Edition), 2019, 40(4): 580–584.
- [20] GOGOI Bibhuti, BORAH Deepshikha. Decoding the nature of interaction between felsic clasts and mafic magma in a subvolcanic magma chamber from amphibole-titanite transformation and chemistry [J]. Acta Geochimica, 2023, 42(5): 845–858.
- [21] 李俊翰. 四川会理竹箐钒钛磁铁矿工艺矿物学研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
- LI Junhan. Research on process mineralogy of Zhuqing vanadium titanomagnetite in Huili, Sichuan [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016.

Study on the change of main mineral phase in the pre-oxidation process of low calcium and high magnesium titanium concentrate

XIAO Jian^{1,2}, MA Lan^{1,2}, YANG Shaoli^{1,2}, GAO Jian³, LI Junhan^{1,2}, CHEN Guangrun^{1,2}, WU Enhui^{1,2}

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. Vanadium and Titanium Resource Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, China;

3. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China)

Abstract: Aiming at the problem of low calcium and high magnesium in titanium concentrate in Panxi area, this paper uses air supplement and no air supplement to pre-oxidize the titanium concentrate. The mineral composition and microstructure of the roasting products of titanium concentrate with different roasting temperature, roasting time and atmosphere were analyzed by MLA mineral analysis system, and the material characteristics were discussed on this basis. The results show that under the condition of no air supplement, the magnetite in the titanium concentrate is oxidized to hematite, which is dissolved with the unoxidized ilmenite to form titanium hematite, which has a solid solution separation structure. With the increase of roasting temperature, the proportion of intergrowth minerals of ilmenite increases, the proportion of monomer decreases, and the degree of dissociation becomes worse. Under the condition of adding air, the rutile formed by the first crystallization is in his shape, and the particle size is about 6 μm . The iron-brookite formed by post-crystallization is self-shaped and semi-self-shaped, and the particle size is about 10 μm . Iron brookite encapsulates mineral particles such as rutile, with granular embedded crystal structure, and its dissociation effect is poor. After the oxidation roasting of titanium concentrate, the grain boundaries and pores formed between the minerals improve the metallurgical kinetics and thermodynamic conditions. In contrast, the effect of supplementary air oxidation is better than that of non-supplementary air oxidation. The suitable oxidation roasting parameters are roasting temperature of 1 200 $^{\circ}\text{C}$ and holding time of 80 min.

Key words: Panxi titanium concentrate; low calcium and high magnesium; oxidation roasting; mineral analysis; phase transition; embedding features; material properties