

## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101935065 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 05

(21) 申请号 201010276812. 0

(22) 申请日 2010. 09. 09

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路  
932 号

(72) 发明人 胡慧萍 张黎 陈启元 谭军

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114

代理人 颜勇

(51) Int. Cl.

C01G 23/053(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

### (54) 发明名称

一种以岩矿型高钙镁钛精矿为原料制造人造金红石的方法

### (57) 摘要

本发明涉及一种人造金红石的制造方法, 特别是一种将从钒钛磁铁矿中选出的岩矿型高钙镁钛精矿加工成满足沸腾氯化法生产要求的人造金红石的制备方法。本发明人造金红石的生产方法, 包括如下步骤:a. 对钛精矿进行氧化, 然后再进行还原焙烧, 得到氧化-还原钛精矿;b. 在惰性气氛下对氧化-还原钛精矿进行机械活化, 得到氧化-还原-机械活化钛精矿;c. 常压下用盐酸浸出氧化-还原-机械活化钛精矿;d. 过滤、洗涤; e. 烘干、煅烧。本发明的方法不需要经过多步磁选步骤, 而只需要增加机械活化即能获得满足沸腾氯化法生产要求的人造金红石 ( $T_{Fe} \leq 1.50\%$ ,  $MgO+CaO \leq 1.50\%$ )。

1. 一种以岩矿型高钙镁钛精矿为原料制造人造金红石的方法,其特征在于,包括如下步骤:

a. 对钛精矿进行氧化,氧化处理温度为  $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ,氧化时间为  $15 \sim 60\text{min}$ ;然后再进行还原焙烧,还原焙烧温度为  $700 \sim 800^{\circ}\text{C}$ ,还原焙烧时间为  $20 \sim 60\text{min}$ ,得到氧化-还原钛精矿;

b. 在惰性气氛下对氧化-还原钛精矿进行机械活化,机械活化球料比即磨球与氧化还原钛精矿的质量比为  $10 \sim 20 : 1$ ,转速为  $300 \sim 400\text{rpm}$ ,球磨时间为  $1 \sim 2\text{h}$ ,得到氧化-还原-机械活化钛精矿;

c. 常压下用盐酸浸出氧化-还原-机械活化钛精矿,盐酸为质量百分比浓度为  $18 \sim 22\text{wt.}\%$  的盐酸,浸出液的液固比即盐酸体积与氧化还原-机械活化钛精矿的质量比为  $3.5 \sim 5 : 1\text{mL/g}$ ;盐酸浸出温度为  $100 \sim 108^{\circ}\text{C}$ ,浸出时间为  $8 \sim 10\text{h}$ ;

d. 过滤,过滤后采用两段洗涤至中性,两段洗涤的洗涤液依次为温度为不低于  $90^{\circ}\text{C}$  的  $1.5 \sim 2.5\text{wt.}\%$  盐酸和自来水;

e. 烘干后煅烧,煅烧温度为  $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ,煅烧时间为  $1 \sim 2\text{h}$ ;

2. 根据权利要求 1 所述的一种人造金红石的生产方法,其特征在于:步骤 a 中的钛精矿为岩矿型高钙镁钛精矿,其  $\text{TiO}_2$  介于  $44 \sim 48\%$ , $\text{CaO}+\text{MgO}$  总量介于  $5 \sim 8\%$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的一种人造金红石的生产方法,其特征在于:步骤 a 中的氧化时所用氧化剂为空气或者氧气。

4. 根据权利要求 1 所述的一种人造金红石的生产方法,其特征在于:步骤 a 中的还原焙烧时所用还原剂为还原性气体,包括氢气、一氧化碳或水煤气。

5. 根据权利要求 1 所述的一种人造金红石的生产方法,其特征在于:步骤 b 中的机械活化所用球磨机为行星球磨机,所用磨球和球磨罐采用不锈钢材料制作。

6. 根据权利要求 1 所述的一种人造金红石的生产方法,其特征在于:步骤 b 中惰性气氛为氮气。

7. 根据权利要求 1 所述的一种人造金红石的生产方法,其特征在于:步骤 e 中所述烘干温度为  $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

## 一种以岩矿型高钙镁钛精矿为原料制造人造金红石的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种人造金红石的制造方法,特别是一种以岩矿型高钙镁钛精矿为原料制备满足沸腾氯化法生产要求的人造金红石的方法。

### 背景技术

[0002] 我国的钛资源十分丰富,储量居世界之首,但主要是钛精矿资源,金红石矿甚少。在钛精矿储量中,原生岩矿占绝大部分(97%),主要分布在四川、云南和河北等地。四川攀西地区是一个超大型的钒钛磁铁岩矿储藏区,钛储量占全国储量的 90.54%,占世界储量 35.17%,已探明储量占世界储量的 25%。钒钛磁铁矿是一种多元素的共生矿,它的组成随产地不同有一定差别,矿中含铁(在矿中以铁的氧化物形式存在)量一般在 30-34%左右,其主要用作提铁、钒、钛的原料。矿石经过破碎和选矿获得铁(钒)精矿,选铁的尾矿用于回收钛精矿(以下简称为钛精矿),它是用作提取钛产品的原料。

[0003] 从钒钛磁铁矿的选铁尾矿中回收的攀西钛精矿属于原生钛精矿,结构致密,固溶了镁、钙、锰、铝和钒等氧化物杂质。目前攀西钛精矿的  $TiO_2$  品位一般都在 44-48%之间,矿中铁主要以  $FeO$  形式存在,非铁杂质含量高达 10-15%,其中  $CaO+MgO$  总量为 5-8%, $SiO_2$  含量为 3-5%。如果采用电炉熔炼这种钛精矿,获得钙镁含量高的低品位钛渣( $TiO_2$  含量介于 70-80%, $CaO+MgO$  总量介于 6-9%);如果采用还原锈蚀法处理这种原生钛精矿,也可以获得钙镁含量高和  $TiO_2$  含量低的人造金红石( $TiO_2$  含量在 80%左右, $CaO+MgO$  总量介于 6-9%)。以上生产的钛渣和人造金红石均无法满足沸腾氯化法生产的要求。因为钙镁杂质在沸腾氯化时生成的  $CaCl_2$  和  $MgCl_2$  熔点较低而沸点较高,在沸腾氯化温度下难以挥发,留在炉内呈熔融状态,使炉料粘结,排渣困难,而且破坏沸腾状态,使沸腾氯化难以进行。

[0004] 对于这类岩矿型高钙镁钛精矿,盐酸法以浸出速度快、除杂能力强、盐酸可实现循环利用等优点,被认为是制取人造金红石的最佳方法。若采用盐酸直接浸出,常常需要在高压下反应才能得到高品位的人造金红石。若要在常压下反应得到满足沸腾氯化法生产要求的人造金红石,就必须对钛精矿进行适当的预处理或者后续处理。

[0005] 在钛精矿预处理方面,20 世纪 60 年代,澳大利亚 CSIRO 针对风化的钛精矿( $TiO_2 \geq 54\%$ ) 成功研究出 Becher 法,此法采用廉价的褐煤为还原剂和燃料对钛精矿进行强还原,随后于氯化铵溶液中锈蚀,但要得到高品位的人造金红石还需再增加酸浸工序(Becher, R. G., Canning, R. G., Goodheart, BA., Uusna, S., A new process for upgrading ilmenite mineral sands. Proceeding of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1965, 214:21-44)。20 世纪 70 年代,美国 Bnilite 公司在美国专利 US 3967954 中公布的 BCA 法采用硫磺和重油为还原剂和燃料对钛精矿砂矿( $TiO_2 54\% - 65\%$ ) 进行弱还原,但在盐酸浸出过程中矿物中的  $TiO_2$  被部分溶解而后水解从而使产品出现细化,导致过滤困难。而后,在 BCA 法的基础上澳大利亚 Austpac 资源公司和加拿大 Tiomin 资源公司分别以低品位砂矿为原料,成功开发出采用氧化-还原对钛精矿进行预处理的 ERMS/EARS 法和 TSR 法,所得人造金红石基本保持了原矿粒度,解决了由于矿物中的  $TiO_2$  被部分溶解

而后水解导致的人造金红石产品过滤困难问题。另外,研究还表明:还原焙烧之前的氧化处理不仅能显著降低还原温度,提高还原程度以及还原速率(Vijay, P. L., Venugopalan, R., Sathiyamoorthy, D., Preoxidation and hydrogen reduction of ilmenite in a fluidized bed reactor. Metallurgical and Materials Transactions B, 1996, 27: 731-738),而且还使钛精矿中的钛被金红石化从而具有酸不溶性,降低了  $TiO_2$  在盐酸溶液中的浸出率,从而避免固液分离的困难(Walpole, E. A., Winter, J. D., The AustpacERMS and EARS Processes for the Manufacture of High-Grade Rutile by the Hydrochloric Acid Leaching of Ilmenite. Chloride Metallurgy 2002-International Conference on the Practice and Theory of Chloride/Metal Interaction, Montreal, October 2002)。

[0006] 我国则主要是对岩矿型高钙镁攀西钛精矿进行了研究。20世纪80年代长沙矿冶研究院(陈正学,叶彦,胡国英,提高人造金红石品位的研究. 矿冶工程, 1983, 3(3): 27-29)将攀西钛精矿经历弱氧化、盐酸流态化浸出法、浸出渣煅烧步骤,得到了含  $TiO_2$  介于 84-88% 之间的人造金红石(其  $CaO+MgO$  总量约 5%, 无法满足沸腾氯化法生产要求),该人造金红石需经磁选去除脉石后  $TiO_2$  含量可提高到 91% 以上。中国专利 CN 101244841A 将攀西钛精矿分别经历了氧化、还原焙烧、磁选、盐酸浸出、浸出渣煅烧和磁选步骤,最终获得含  $TiO_2$  90% 以上并满足沸腾氯化法生产要求的人造金红石。公开号为 CN1923703A 的中国专利将攀西钛精矿经历还原、锈蚀、盐酸浸出和浸出渣煅烧,但所得产品品位不高( $TiO_2 < 88%$ )。尽管中国专利 CN 101177297A 采用机械活化对攀西钛精矿进行强化浸出,在最佳条件下得到  $TiO_2$  含量为 92% 左右,  $CaO+MgO$  总量为 0.30% 左右的人造金红石,但  $Fe_2O_3$  含量较高,无法满足沸腾氯化法生产的要求。

[0007] 综上所述,目前针对钛精矿砂矿的预处理方法中,氧化还原处理可促进盐酸浸出过程中铁的有效去除,但对于岩矿型高钙镁钛精矿,通常还需要增加多步磁选才能获得满足沸腾氯化法生产要求的人造金红石,但在磁选过程中由于存在人造金红石和脉石矿物连生等现象,部分人造金红石同脉石一起被去除,因此多步磁选必然将导致钛回收率偏低。

[0008] 因而长期以来,本领域的技术人员总是找不到一个有效生产满足沸腾氯化法生产要求的人造金红石的并有利于工业化生产的工艺,杂质含量偏高从而导致  $TiO_2$  品位偏低,而如何通过有效的工艺条件,控制人造金红石中杂质的含量(尤其是钙镁杂质含量),仍是本领域所待解决的问题。

## 发明内容

[0009] 本发明提供一套完整的可以有效地运用工业化生产中的人造金红石制备方法,该方法以岩矿型高钙镁钛精矿为原料,不需增加磁选步骤,并通过本发明的工艺步骤,即可获得满足沸腾氯化法生产要求的人造金红石( $T_{Fe} \leq 1.50\%$ ,  $MgO+CaO \leq 1.50\%$ )。

[0010] 本发明人造金红石的生产方法,工艺步骤依次如下:

[0011] a、对钛精矿进行氧化,氧化处理温度为  $800 \sim 1000^\circ C$ ,氧化时间为  $15 \sim 60min$ ;然后再进行还原焙烧,还原焙烧温度为  $700 \sim 800^\circ C$ ,还原焙烧时间为  $20 \sim 60min$ ,从而得到氧化-还原钛精矿;

[0012] b、在惰性气氛下,采用球磨机对氧化-还原钛精矿进行机械活化,得到氧化-还原-机械活化钛精矿;球磨时的球料比即磨球与氧化-还原钛精矿的质量比为  $10 \sim$

20 : 1, 转速为 300 ~ 400rpm, 球磨时间为 1 ~ 2h (球磨的惰性气氛优选为氮气气氛);

[0013] c、常压下用盐酸浸出氧化-还原-机械活化钛精矿;所用盐酸的质量百分比浓度为 18 ~ 22wt. % 的盐酸, 浸出液固比即盐酸体积与氧化-还原-机械活化钛精矿的质量比为 3.5 ~ 5 : 1mL/g, 浸出温度为 100 ~ 108°C, 浸出时间为 8 ~ 10h;

[0014] d、过滤, 过滤后采用两段洗涤至中性, 两段洗涤的洗涤液分别为温度为不低于 90°C 的 1.5 ~ 2.5wt. % 盐酸和自来水;

[0015] e、烘干后煅烧, 煅烧温度为 800 ~ 1000°C, 煅烧时间为 1 ~ 2h。

[0016] 本发明适合处理的钛铁矿为岩矿型高钙镁钛精矿, 其  $TiO_2$  介于 44 ~ 48%,  $CaO+MgO$  总量介于 5 ~ 8%。

[0017] 上述 a 步骤氧化处理所用氧化剂可以为空气或者氧气等。氧化的目的是在适当条件下将  $Fe^{2+}$  几乎全部氧化成  $Fe^{3+}$  并使钛精矿发生晶型转变, 经过氧化处理后钛精矿中的  $Fe^{2+}$  量不超过总量的 0.50%。由于  $Fe^{3+}$  的浸出率很低 (约 60% 左右), 因此需将  $Fe^{3+}$  还原为更具酸溶性的  $Fe^{2+}$  和金属铁。上述 a 步骤还原焙烧时所用还原剂为还原性气体, 如: 氢气、一氧化碳、水煤气。由于生成金属铁的反应为吸热反应, 为了维持还原体系中良好的热平衡, 需要控制还原为金属铁量占原料中总铁量的比率在 15 ~ 25% 左右。

[0018] 为了进一步强化钙、镁和铁等杂质的浸出, 经过氧化还原处理的钛精矿进入 b 步骤进行机械活化。所用球磨机为行星球磨机, 且球磨机的磨球和球磨罐最好采用不锈钢材料制作。

[0019] d 步骤中过滤后采用两段洗涤, 所用洗涤液分别优选为温度 90 ~ 100°C 的 2wt. % 盐酸和自来水。可先用温度高于 90°C 的 2wt. % 盐酸洗至无  $Fe^{2+}$ , 再用温度高于 90°C 的自来水洗涤至中性; 从而去除铁离子和氯离子。

[0020] 上述 e 步骤烘干温度为 100 ~ 150°C, 煅烧后即得满足沸腾氯化法生产要求的人造金红石。

[0021] 本发明针对岩矿型高钙镁钛精矿, 特别是攀西钛精矿, 在“氧化-还原-盐酸常压浸出-浸出渣煅烧”工艺的基础上, 不需要经过多步磁选步骤, 而只需要增加机械活化 (既能有效强化杂质元素的浸出, 又能降低钛的损失率), 并通过对有关的工艺参数, 工艺条件反复试验和改进, 即可通过本发明的工艺得以生产出满足沸腾氯化法生产要求的人造金红石 ( $TFe \leq 1.50\%$ ,  $MgO+CaO \leq 1.50\%$ )。有效地解决了长期困扰着技术人员的无法通过一种有效实用的操作工艺制备满足沸腾氯化法生产要求人造金红石的问题。

[0022] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步说明。

## 附图说明

[0023] 图 1 是本发明的工艺流程图。

[0024] 图 2 是 X 射线衍射图, 其中: a: 未处理钛精矿的 X 射线衍射图; b: 氧化钛精矿的 X 射线衍射图; c: 氧化-还原钛精矿的 X 射线衍射图; d: 氧化-还原-机械活化钛精矿的 X 射线衍射图; e: 经煅烧所得人造金红石的 X 射线衍射图。

## 具体实施方式

[0025] 以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

## [0026] 实施例 1

[0027] 采用不同氧化条件通过“氧化-还原-机械活化-盐酸常压浸出-浸出渣煅烧”工艺制备人造金红石。

[0028] 实验所用钛精矿为攀西钛精矿,含  $\text{TiO}_2$  44.62%,  $T_{\text{Fe}}$  30.73%,  $\text{CaO}$  2.06%,  $\text{MgO}$  5.47%,  $\text{SiO}_2$  3.25%。如图 1 所示,60g 钛精矿先进行氧化,氧化剂为空气或者氧气,氧化温度为  $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ ,氧化时间为  $15 \sim 60\text{min}$ ;然后在氢气气氛下进行还原,还原温度为  $750^\circ\text{C}$ ,还原时间为  $30\text{min}$ ;在氮气气氛下于行星球磨机中进行机械活化,所用球料比为  $10 : 1$ ,转速为  $300\text{rpm}$ ,球磨时间为  $2\text{h}$ 。得到的氧化-还原-机械活化钛精矿立即于三颈瓶中加热酸解浸出,浸出压力为常压,浸出盐酸浓度为  $20\text{wt.}\%$ ,浸出液固比为  $3.5 : 1\text{mL/g}$ ,浸出温度为  $105^\circ\text{C}$ ,浸出时间为  $10\text{h}$ 。浸出结束后进行过滤,并用高于  $90^\circ\text{C}$  的  $2\text{wt.}\%$  盐酸洗涤滤饼至无  $\text{Fe}^{2+}$  为止(用赤血盐溶液检查),再用高于  $90^\circ\text{C}$  的自来水洗至中性。所得滤饼在  $120^\circ\text{C}$  下烘干,然后于  $800^\circ\text{C}$  下煅烧  $2\text{h}$ 。得到的人造金红石化学组成见表 1。

[0029] 表 1 不同氧化处理条件所制备人造金红石的化学组成 (wt%)

[0030]

实验序号	氧化条件			煅烧渣成分 / %			
	氧化所用气体	氧化温度	氧化时间	$\text{TiO}_2$	$T_{\text{Fe}}$	$\text{CaO} + \text{MgO}$	$\text{SiO}_2$
Run 1	空气	$800^\circ\text{C}$	60min	90.41	1.46	1.46	6.42
Run 2	空气	$900^\circ\text{C}$	30min	90.78	1.24	1.34	6.45
Run 3	空气	$1000^\circ\text{C}$	20min	91.07	1.07	1.14	6.39
Run4	氧气	$800^\circ\text{C}$	45min	90.55	1.36	1.25	6.53
Run5	氧气	$900^\circ\text{C}$	20min	90.91	1.17	1.16	6.61
Run6	氧气	$1000^\circ\text{C}$	10min	91.28	1.02	0.81	6.65

## [0031] 实施例 2

[0032] 采用不同还原条件通过“氧化-还原-机械活化-盐酸常压浸出-浸出渣煅烧”工艺制备人造金红石。

[0033] 实验所用钛精矿为攀西钛精矿,含  $\text{TiO}_2$  44.62%,  $T_{\text{Fe}}$  30.73%,  $\text{CaO}$  2.06%,  $\text{MgO}$  5.47%,  $\text{SiO}_2$  3.25%。如图 1 所示,60g 钛精矿先进行氧化,氧化剂为氧气,氧化温度为  $900^\circ\text{C}$ ,氧化时间为  $15\text{min}$ ;然后在氢气、一氧化碳或者水煤气气氛下进行还原,还原温度为  $700 \sim 800^\circ\text{C}$ ,还原时间为  $20 \sim 60\text{min}$ ;在氮气气氛下于行星球磨机中进行机械活化,所用球料比为  $10 : 1$ ,转速为  $300\text{rpm}$ ,球磨时间为  $2\text{h}$ 。得到的氧化-还原-机械活化钛精矿立即于三颈瓶中加热酸解浸出,浸出压力为常压,浸出盐酸浓度为  $20\text{wt.}\%$ ,浸出液固比为  $3.5 : 1\text{mL/g}$ ,浸出温度为  $105^\circ\text{C}$ ,浸出时间为  $10\text{h}$ 。浸出结束后进行过滤,并用高于  $90^\circ\text{C}$  的  $2\text{wt.}\%$  盐酸洗涤滤饼至无  $\text{Fe}^{2+}$  为止(用赤血盐溶液检查),再用高于  $90^\circ\text{C}$  的自来水洗至中性。所得滤饼在  $120^\circ\text{C}$  下烘干,然后于  $800^\circ\text{C}$  下煅烧  $2\text{h}$ 。得到的人造金红石化学组成见表 2。

[0034] 表 2 不同还原处理条件所制备人造金红石的化学组成 (wt%)

[0035]

实验序号	还原条件			煅烧渣成分 / %			
	还原所用气体	还原温度	还原时间	TiO <sub>2</sub>	T <sub>Fe</sub>	CaO+ MgO	SiO <sub>2</sub>
Run 1	氢气	700℃	60min	90.59	1.39	1.13	6.53
Run 2	氢气	750℃	30min	90.53	1.37	1.00	6.66
Run 3	氢气	800℃	20min	91.01	1.16	0.91	6.60
Run4	一氧化碳	700℃	60min	90.47	1.43	1.09	6.63
Run5	一氧化碳	750℃	30min	90.81	1.23	0.96	6.71
Run6	一氧化碳	800℃	20min	91.22	1.06	0.90	6.54
Run7	水煤气	700℃	60min	90.25	1.39	1.36	6.58
Run8	水煤气	750℃	30min	90.45	1.34	1.26	6.71
Run9	水煤气	800℃	20min	90.71	1.22	1.05	6.75

[0036] 实施例 3

[0037] 采用不同机械活化条件通过“氧化 - 还原 - 机械活化 - 盐酸常压浸出 - 浸出渣煅烧”工艺制备人造金红石。

[0038] 实验所用钛精矿为攀西钛精矿,含 TiO<sub>2</sub> 44.62%, T<sub>Fe</sub> 30.73%, CaO 2.06%, MgO 5.47%, SiO<sub>2</sub>3.25%。如图 1 所示,60g 钛精矿先进行氧化,氧化剂为氧气,氧化温度为 900℃,氧化时间 15min;然后在氢气气氛下进行还原,还原温度为 750℃,还原时间 30min;在氮气气氛下于行星磨机中进行机械活化,所用球料比为 10 ~ 20 : 1,转速为 300 ~ 400rpm,球磨时间为 1 ~ 2h。得到的氧化 - 还原 - 机械活化钛精矿立即于三颈瓶中加热酸解浸出,浸出压力为常压,浸出盐酸浓度为 20wt. %,浸出液固比为 3.5 : 1mL/g,浸出温度为 105℃,浸出时间为 10h。浸出结束后进行过滤,并用高于 90℃的 2wt. % 盐酸洗涤滤饼至无 Fe<sup>2+</sup> 为止(用赤血盐溶液检查),再用高于 90℃的自来水洗至中性。所得滤饼在 120℃ 下烘干,然后于 800℃ 下煅烧 2h。得到的人造金红石化学组成见表 3。

[0039] 表 3 不同机械活化条件所制备人造金红石的化学组成 (wt%)

[0040]

实验序号	机械活化条件			煅烧渣成分 / %			
	球料比	转速	球磨时间	TiO <sub>2</sub>	T <sub>Fe</sub>	CaO+ MgO	SiO <sub>2</sub>
Run 1	10: 1	300rpm	2h	90.63	1.32	0.97	6.74
Run 2	10: 1	350rpm	1.5h	90.60	1.27	1.08	6.56
Run 3	10: 1	400rpm	1h	90.57	1.30	1.11	6.62
Run4	15: 1	300rpm	2h	90.77	1.25	1.15	6.69
Run5	15: 1	350rpm	1.5h	90.83	1.16	1.16	6.70
Run6	15: 1	400rpm	1h	90.75	1.36	1.20	6.59
Run7	20: 1	300rpm	2h	91.02	1.27	0.98	6.60
Run8	20: 1	350rpm	1.5h	91.08	1.24	0.95	6.51
Run9	20: 1	400rpm	1h	91.16	1.32	0.88	6.57

[0041] 实施例 4

[0042] 采用不同浸出条件通过“氧化 - 还原 - 机械活化 - 盐酸常压浸出 - 浸出渣煅烧”工艺制备人造金红石。

[0043] 实验所用钛精矿为攀西钛精矿, 含 TiO<sub>2</sub> 44.62%, T<sub>Fe</sub> 30.73%, CaO 2.06%, MgO 5.47%, SiO<sub>2</sub>3.25%。如图 1 所示, 60g 钛精矿先进行氧化, 氧化剂为氧气, 氧化温度为 900℃, 氧化时间 15min; 然后在氢气气氛下进行还原, 还原温度为 750℃, 还原时间 30min; 在氮气气氛下于行星球磨机中进行机械活化, 所用球料比为 10 : 1, 转速为 300rpm, 球磨时间为 2h。得到的氧化 - 还原 - 机械活化钛精矿立即于三颈瓶中加热酸解浸出, 浸出压力为常压, 浸出盐酸浓度为 18 ~ 22wt. %, 浸出液固比为 3.5 ~ 5 : 1mL/g, 浸出温度为 100 ~ 108℃, 浸出时间为 8 ~ 10h。浸出结束后进行过滤, 并用高于 90℃的 2wt. % 盐酸洗涤滤饼至无 Fe<sup>2+</sup> 为止 (用赤血盐溶液检查), 再用高于 90℃的自来水洗至中性。所得滤饼在 120℃ 下烘干, 然后于 800℃ 下煅烧 2h。得到的人造金红石化学组成见表 4。

[0044] 表 4 不同浸出条件所制备人造金红石的化学组成 (wt%)

[0045]

实验序号	盐酸浸出条件				煅烧渣成分 / %			
	盐酸浓度	液固比	浸出温度	浸出时间	TiO <sub>2</sub>	T <sub>Fe</sub>	CaO+ MgO	SiO <sub>2</sub>

[0046]



Run 1	18%	3.5: 1	105°C	10h	90.75	1.36	1.26	6.46
Run 2	18%	4.5: 1	105°C	10h	91.02	1.12	1.03	6.50
Run 3	18%	5: 1	105°C	10h	91.23	0.99	0.88	6.68
Run4	18%	3.5: 1	100°C	10h	90.25	1.41	1.43	6.53
Run5	18%	3.5: 1	108°C	8h	90.47	1.45	1.21	6.57
Run6	18%	3.5: 1	108°C	9h	90.68	1.36	1.11	6.63
Run7	18%	3.5: 1	108°C	10h	90.85	1.30	1.09	6.51
Run8	20%	3.5: 1	105°C	10h	90.52	1.35	1.05	6.62
Run9	20%	4.5: 1	105°C	10h	91.06	1.22	0.92	6.70
Run10	20%	5: 1	105°C	10h	91.25	1.09	0.85	6.66
Run11	20%	3.5: 1	100°C	10h	90.15	1.43	1.39	6.49
Run12	20%	3.5: 1	108°C	8h	90.21	1.35	1.41	6.47
Run13	20%	3.5: 1	108°C	9h	90.63	1.28	1.23	6.69
Run14	20%	3.5: 1	108°C	10h	90.97	1.14	1.15	6.63
Run15	22%	3.5: 1	105°C	10h	90.83	1.19	1.16	6.64
Run16	22%	4.5: 1	105°C	10h	91.31	1.01	0.78	6.69
Run17	22%	5: 1	105°C	10h	91.58	0.85	0.63	6.59
Run18	22%	3.5: 1	100°C	10h	90.57	1.27	1.21	6.75
Run19	22%	3.5: 1	108°C	8h	90.64	1.23	1.19	6.57
Run20	22%	3.5: 1	108°C	9h	90.91	1.15	1.08	6.59
Run21	22%	3.5: 1	108°C	10h	91.14	1.06	1.02	6.61

[0047] 实施例 5

[0048] 采用不同组成岩矿型高钙镁钛精矿通过“氧化-还原-机械活化-盐酸常压浸出-浸出渣煅烧”工艺制备人造金红石。

[0049] 如图 1 所示,60g 钛精矿先进行氧化,氧化剂为氧气,氧化温度为 900°C,氧化时间 15min;然后在氢气气氛下进行还原,还原温度为 750°C,还原时间 30min;在氮气气氛下于行星球磨机中进行机械活化,所用球料比为 10:1,转速为 300rpm,球磨时间为 2h。得到的氧化-还原-机械活化钛精矿立即于三颈瓶中加热酸解浸出,浸出压力为常压,浸出盐酸浓度为 20wt.%,浸出液固比为 3.5:1mL/g,浸出温度为 105°C,浸出时间为 10h。浸出结束后进行过滤,并用高于 90°C 的 2wt.% 盐酸洗涤滤饼至无 Fe<sup>2+</sup> 为止(用赤血盐溶液检查),再用高于 90°C 的自来水洗至中性。所得滤饼在 120°C 下烘干,然后于 800°C 下煅烧 2h。得到的人造金红石化学组成见表 5。

[0050] 表 5 不同组成岩矿型高钙镁钛精矿所制备人造金红石的化学组成 (wt%)

[0051]

实验序号	钛精矿成分 / %				煅烧渣成分 / %			
	TiO <sub>2</sub>	T <sub>Fe</sub>	CaO+ MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	T <sub>Fe</sub>	CaO+ MgO	SiO <sub>2</sub>
Run 1	44.62	30.73	7.53	3.25	90.50	1.37	1.00	6.66
Run 2	45.30	30.36	6.87	2.98	91.53	1.30	0.82	5.89
Run 3	46.43	31.97	7.03	2.32	92.48	1.45	0.86	4.93
Run4	47.52	31.40	7.64	3.19	91.03	1.39	0.95	6.40
Run5	48.10	30.58	5.76	2.64	92.54	1.36	0.56	5.11
Run6	44.32	32.36	4.00	4.30	90.01	1.41	0.44	8.04
Run7	46.25	31.75	5.39	3.28	91.27	1.33	0.78	6.36

[0052] 对比实施例 1

[0053] 未处理钛精矿的盐酸浸出和浸出渣煅烧, 制备人造金红石。

[0054] 所用钛精矿为攀西钛精矿, 含 TiO<sub>2</sub> 44.62%, T<sub>Fe</sub> 30.73%, CaO 2.06%, MgO 5.47%, SiO<sub>2</sub> 3.25%。60g 钛精矿和 210mL 20wt. % 盐酸加入三颈瓶中, 在温度 108℃ 下浸出 10h, 浸出结束后进行过滤, 并用高于 90℃ 的 2wt. % 盐酸洗涤滤饼至无 Fe<sup>2+</sup> 为止 (用赤血盐溶液检查), 再用高于 90℃ 的自来水洗至中性。所得浸出渣在 120℃ 下烘干, 然后于 800℃ 下煅烧 2h。得到的人造金红石含 TiO<sub>2</sub> 70.59%, 全铁 18.25%, 钙镁总量 4.31%, SiO<sub>2</sub> 3.99%。

[0055] 对比实施例 2

[0056] 机械活化钛精矿的盐酸浸出和浸出渣煅烧, 制备人造金红石。

[0057] 取对比实施例 1 所用的相同钛精矿 60g 在氮气气氛下于行星球磨机中机械活化 2h, 所用球料比为 10 : 1, 转速为 300rpm。得到的机械活化钛精矿立即于三颈瓶中加热常压盐酸浸出, 浸出盐酸浓度为 20wt. %, 浸出液固比为 3.5 : 1mL/g, 浸出温度为 108℃, 浸出时间为 10h。浸出结束后进行过滤, 并用高于 90℃ 的 2wt. % 盐酸洗涤滤饼至无 Fe<sup>2+</sup> 为止 (用赤血盐溶液检查), 再用高于 90℃ 的自来水洗至中性。所得浸出渣在 120℃ 下烘干, 然后于 800℃ 下煅烧 2h。得到的人造金红石含 TiO<sub>2</sub> 82.06%, 全铁 8.54%, 钙镁总量 2.74%, SiO<sub>2</sub> 5.00%。

[0058] 对比实施例 3

[0059] 氧化 - 还原钛精矿的盐酸浸出和浸出渣煅烧, 制备人造金红石。

[0060] 取对比实施例 1 所用的相同钛精矿 60g 先进行氧化, 氧化剂为氧气, 氧化温度为 900℃, 氧化时间为 15min; 然后在氢气气氛下进行还原, 还原温度为 750℃, 还原时间为 30min。得到的氧化 - 还原钛精矿立即于三颈瓶中常压浸出, 浸出盐酸浓度为 20wt. %, 浸出液固比为 3.5 : 1mL/g, 浸出温度为 108℃, 浸出时间为 10h。浸出结束后进行过滤, 并用高于 90℃ 的 2wt. % 盐酸洗涤滤饼至无 Fe<sup>2+</sup> 为止 (用赤血盐溶液检查), 再用高于 90℃ 的自来水洗至中性。所得滤饼在 120℃ 下烘干, 然后于 800℃ 下煅烧 2h。得到的人造金红石含 TiO<sub>2</sub> 88.31%, 全铁 1.79%, 钙镁总量 2.21%, SiO<sub>2</sub> 6.45%。

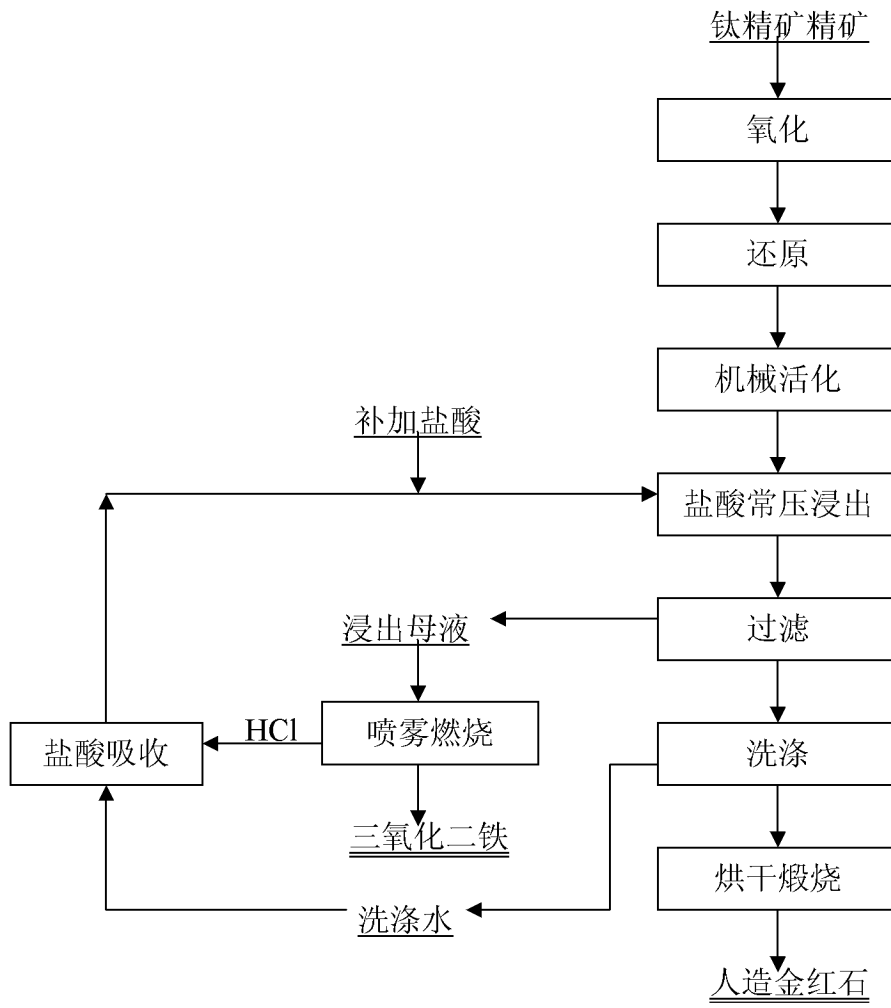


图 1

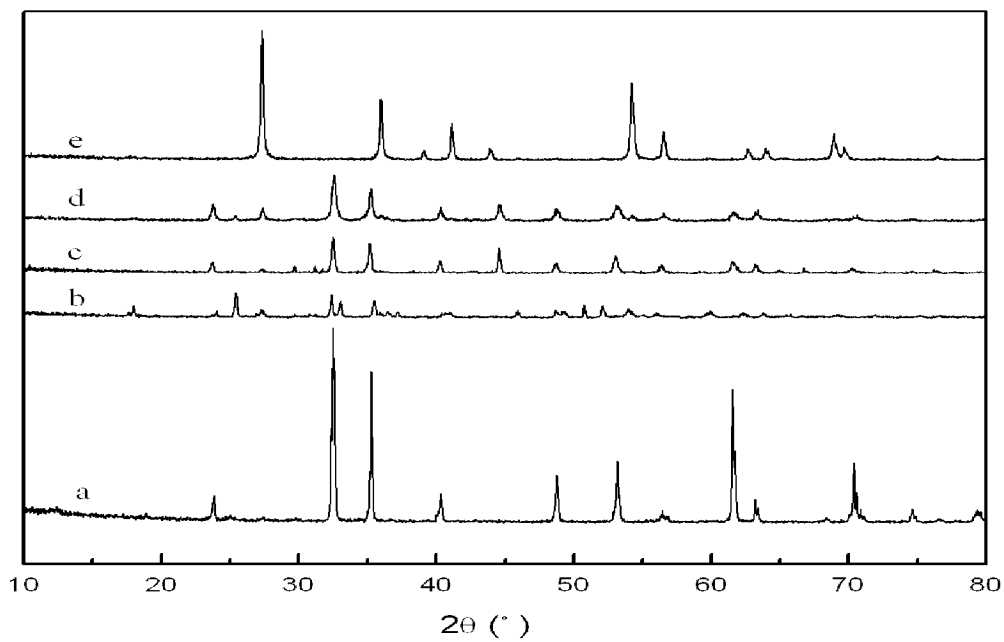


图 2