

试验研究

马矿赤泥综合利用 Fe、Ti 元素技术研究*

高建阳¹, 张馨方²

(1 中铝山东有限公司, 山东 淄博 255051; 2 山东中医药大学, 山东 济南 250355)

摘 要:马来西亚矿赤泥中含有一定量的伴生元素 Fe、Ti, 通过 XRD、SEM 等手段, 结合物化特性, 进行了提取工艺技术的初步研究。首先还原焙烧 - 磁选出 $Fe_2O_3 > 70\%$ 的炼铁原料, 提取 Fe 元素; 然后重力选矿除去硅渣, 使 TiO_2 富集到 20% 以上。采用硫酸处理钛渣, 经过酸解, 制备钛液、制备水合二氧化钛、漂白、盐处理、煅烧, 得到颜料级钛白粉; 同时对尾渣烧制水泥熟料进行可行性试验。

关键词:赤泥; 伴生元素回收; 赤铁矿; 氧化钛

中图分类号: X758

文献标识码: A

文章编号: 1004-4620(2017)04-0046-04

1 前 言

赤泥是由铝土矿生产氧化铝时产生的一种废料, 主要由氧化铝、氧化铁、氧化硅、氧化钙、氧化钛、氧化钠等常量元素组成, 此外还有相当数量的铈、镓、铋、钒、钍、锆、稀土等稀有金属。每生产 1 t 氧化铝富产赤泥 0.6 ~ 3 t。中铝山东有限公司采用马来西亚矿生产氧化铝, 由于在铝土矿溶出时 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 的溶出率 $> 96\%$, 这种赤泥产出极低, 每吨氧化铝产出赤泥 0.2 ~ 0.3 t, 使赤泥中有价元素富集 10 倍以上, 特别是 Fe、Ti 元素具有提取价值。这种拜耳法赤泥, 简称为马矿赤泥。实验室采用磁选 - 重选 - 酸浸的工艺, 提取赤泥中的 Fe_2O_3 、 TiO_2 。

2 赤泥物化性质

某些氧化铝厂的赤泥典型成分列于表 1。马矿赤泥的典型成分和伴生金属含量见表 2。

表 1 某些氧化铝厂的赤泥典型成分(质量分数) %

成分	希腊	美国	德国	匈牙利	日本	苏联
Al_2O_3	14.69	16 ~ 20	24.73	16.3	17 ~ 20	28.4
Fe_2O_3	45.58	30 ~ 40	30.00	39.7	39 ~ 45	22.6
SiO_2	7.85	11 ~ 14	14.06	14.0	14 ~ 16	17.0
TiO_2	5.96	10 ~ 11	3.68	5.3	2.5 ~ 4	4.3
CaO	13.25	5 ~ 6	1.15	2.0		0.7
Na_2O		6 ~ 8	8.02	10.3	7 ~ 9	10.8
灼减	9.48	10 ~ 11	9.66	10 ~ 12	10 ~ 12	

表 2 马矿赤泥成分(质量分数)

典型成分 / %						灼减	伴生金属 $\times 10^{-6}$						
Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	Na_2O	/%	Sc	Zr	Nb	V	Th	Sm	Er
10.9	52.3	8.58	9.52	1.4	5.56	4.92	200	5 280	400	276	300	812	1 461

从表 1、表 2 赤泥成分对比可以看出, 马矿赤泥中的 TiO_2 富集率最高, 相应稀有金属的富集率也最高, 是一种能回收多种金属的宝贵原料, 其 X 射线衍射图谱见图 1。

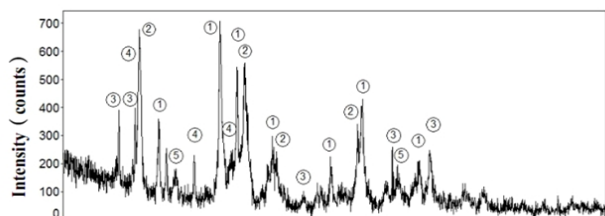


图 1 马矿赤泥物相

样品中的主要矿物组成有: 赤铁矿(Fe_2O_3), 钠硅渣($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot CO_2 \cdot H_2O$), 锐钛矿, 钛铁矿、一

水软铝石, 三水铝石, 铝针铁矿等。赤泥中还有一些脉石相和铁相, 含量低, 在衍射图谱中呈现不全面。

3 马矿赤泥磁化焙烧

马矿赤泥中的 TiO_2 富集率最高, 但品位与钛铁矿相比仍较低, 直接进行酸处理生产钛白粉成本较高。而且赤泥中的 Na_2O 、 Al_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 易溶于硫酸, 耗酸量大, 生成的硅和铝的胶体给产品质量造成不良后果^[1]。因此必须对赤泥进行除铁分选, 提高品位, 改善钛白粉生产工艺。

将一定量的马矿赤泥、还原煤和添加剂按赤泥: 添加剂: 还原煤为 75: 5: 20(质量分数)的比例混合均匀, 在万能材料试验机上压制成型, 置于刚玉钳锅内, 送入直接还原焙烧炉内的上部低温段预热 5 min, 再置于炉内, 升温至 900 °C 后焙烧 2 h, 取出经破碎、用 3R 型雷蒙粉磨机磨细至一定细度, 再经湿式磁选机磁选分离, 得到铁精矿和尾矿。技术指

* 山东省 2016 重点研发项目计划, 项目编号 2016GSF116010。

收稿日期: 2017-06-27

作者简介: 高建阳, 男, 1972 年生, 1997 年毕业于西安建筑科技大学冶金工程专业, 硕士。现为中铝山东有限公司研究院院长, 教授级高级工程师, 863 计划项目专家, 长期从事资源综合利用研发工作。

标:还原铁品位 74.82%,铁金属化率 79.1%,铁回收率 84.85%。工艺流程如图 2 所示。

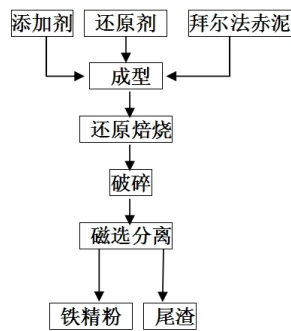


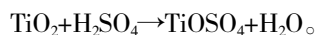
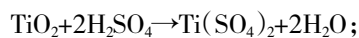
图 2 马矿赤泥除铁工艺流程

4 尾渣提取 TiO₂

选矿后得到 TiO₂ 含量 20% 的钛渣,与硫酸法生产钛白粉的基本原料相比,铁含量极少,残留的 Al₂O₃、SiO₂ 不与酸反应^[2],主要杂质为 CaO,不影响产品质量,可以借鉴硫酸法生产钛白粉的成熟工艺生产颜料二氧化钛。

4.1 酸解

试验选择浓硫酸直接浸出工艺提取氧化钛。钛渣酸解主要反应为:



钛的酸解率达到 95% 以上,钛渣与硫酸酸解后的溶液中, TiO₂ 与 H₂SO₄ 的比值称为 *F* 值,对生产操作过程和最终产品质量都有很大影响。生产上 *F* 值控制范围为 1.7 ~ 2.1。

$$F = (\text{与钛结合的酸} + \text{游离酸}) / \text{总 TiO}_2 \text{ 含量}.$$

4.2 浸出液固比的影响

试验考察了酸浸液固比对 Ti 的影响,结果如表 3 所示。

表 3 浸出液固比对 TiO₂ 提取率的影响

液固比	4 : 1	6 : 1	8 : 1	10 : 1	14 : 1
提取率 / %	83.2	85.3	88.2	93.7	95.2

可以看出,随着液固比的升高,提取率升高,但是溶液浓度也会大幅度下降,后期处理成本也会大幅度升高,试验控制提取率在 88.2%。

4.3 钛液的制备

硫酸浸赤泥液固比的大小一方面决定氧化钛的浸出率,另一方面决定着酸的用量。液固比大,钛的浸出率相对较高,但酸的过剩量多,中和时用的碱也多^[3]。因此,在保证氧化钛浸出率的情况下,尽量降低液固比。在压缩空气搅拌下用水和部分水解废酸对酸解固相浸取,浸取温度 55 ~ 75 °C, TiO₂ 浓度 120 ~ 150 g/L。浸取时应严格控制早期水解的发生。

浸取后加铁粉将钛液中的高价金属离子还原为低价,以利于钛白粉的质量。因为高价金属离子在钛液水解时会一起沉淀到偏钛酸中无法通过水洗除去,在煅烧时会使钛白粉变色影响成品质量。

添加絮凝剂对钛液进行沉降分离,清液以硅藻土、纸浆等为助滤剂用板框压滤机过滤,使浮游物含量 < 0.03 g/L。

未经浓缩的钛液不能生产颜料级钛白粉,因为用稀钛液水解的偏钛酸颗粒粗,产品消色力弱、底层色相差、吸油量高。为了避免早期水解,在真空下 70 °C 将钛液浓缩至 TiO₂ 浓度为 200 ~ 260 g/L。

4.4 钛液的净化

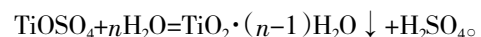
根据现行硫酸法生产钛白的工艺,浸出液中加入适量铁粉(根据溶液中 Fe³⁺ 的浓度计算得到,如果铁粉过量,会使溶液中的四价钛还原成三价钛,而降低钛的水解率),使溶液中的 Fe³⁺ 还原成 Fe²⁺。FeSO₄ 在钛液中的溶解度随温度的下降而减少,采用冷冻的方法降低浸出液(钛液)的温度(降至 0 °C 以下),使绿矾(FeSO₄·7H₂O)从溶液中结晶析出,以降低溶液中铁的含量,净化溶液。一般要求净化后钛液中的铁钛比(以 Fe/TiO₂ 计) < 0.25^[4]。净化后的钛液成分见表 4。

表 4 钛液净化后成分

物料	TiO ₂ /(g·L ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ /(g·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(g·L ⁻¹)	Sc/(mg·L ⁻¹)	Fe/Ti
物料 1	55.53	12.80	510.92	423	0.153
物料 2	47.00	12.72	512.57		0.189

4.5 钛液的水解

净化后的钛液浓度较低,水解出来的偏钛酸颗粒较粗,产品的消色力、底层色相差、水解率较低,需要将溶液浓缩后再进行水解。将钛液加热浓缩时的温度不能高于 80 °C,否则就有引起早期水解的危险。目前生产上普遍采用连续式薄膜蒸发器来浓缩钛液^[5]。由于条件限制,实验室中将钛液置于 80 °C 的水浴中进行浓缩,浓缩 1 倍以上后加入适量的碱(根据净化钛液中酸和金属离子的浓度计算得到),将溶液中的部分游离酸中和,使得溶液的酸度系数在 1.7 ~ 2.0 之间。在烧杯中先加入少量的沸水,将少量的钛液在搅拌下注入沸水中制得晶种,然后按一定流速将水解原液加入晶种中,加热使其维持沸腾进行水解,3 ~ 4 h 后停止。水解生成白色的水合二氧化钛沉淀:



水解反应是在较高酸度下进行的,且随水解反应的进行,与钛化合的硫酸逐渐游离出来,增加游离酸的浓度。由于杂质金属硫酸盐一般只能在很低的酸度下才发生水解,所以,钛液中绝大部分杂质残留

在水解母液中,使 TiO_2 与杂质得到分离。水解原液、水解母液的成分见表 5。

表 5 水解母液的成分及水解率

溶液	水解原液(蒸浓前)/(g·L ⁻¹)		水解母液/(g·L ⁻¹)		钛水解率/%
	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	
溶液 1	55.53	12.12	12.38	24.10	88.79
溶液 2	47.00	12.23	8.34	27.40	92.08

根据钛的有效浸出率和水解率计算得马矿赤泥中钛的总提取率 > 76.45%。

4.6 偏钛酸的净化与焙烧

煅烧是水合二氧化钛转化为二氧化钛的过程,煅烧的结果使二氧化钛获得必要的颜料性能。水合二氧化钛的煅烧是一个强烈的吸热反应,工业上在回转窑内进行,采用直接内加热,化学反应如下:

表 6 温度对氧化钛产品组分的影响

样品	SiO ₂ /%	Fe ₂ O ₃ /%	Al ₂ O ₃ /%	TiO ₂ /%	灼减/%	物相组成
TiO ₂ (750℃)	0.18	1.38	0.05	94.61	3.02	锐钛型 TiO ₂ , 晶型不完善
TiO ₂ (900℃)	0.16	1.29		95.30	0.82	锐钛型 TiO ₂
TiO ₂ (1000℃)	0.18	1.30		95.84	0.25	锐钛型 TiO ₂

净化焙烧前后氧化钛电镜形貌见图 3、图 4。由图中可以看出,净化焙烧后氧化钛变得整齐规则,但是形状并不完全一致。粒度大约在 1~2 μm。

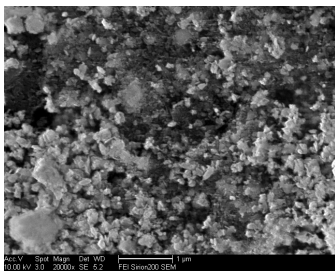


图 3 净化焙烧前氧化钛电镜形貌

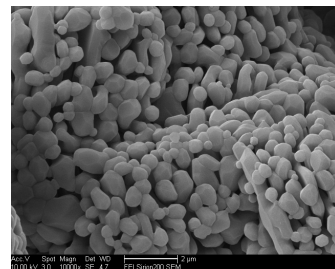
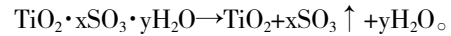


图 4 净化焙烧后氧化钛电镜形貌

5 酸浸渣的利用探索

硅酸盐水泥熟料中的主要物质为氧化钙和二氧化硅,鉴于酸浸渣的主要成分为 SiO_2 ,并含有 Al_2O_3 、 CaO ,可以部分代替砂岩配料生产硅酸盐水泥。试验对尾渣烧熟料进行了尝试,据中铝山东有限公司水泥干法线的工艺控制要求,按照熟料率值 $\text{KH}=0.90$ 、 $N=2.60$ 、 $P=1.50$,进行石灰石、砂岩、铁粉、二次酸溶渣的 4 组分配料。生料率值按 $\text{KH}=0.98$ 、 $N=2.71$ 、



FeSO_4 在水中的溶解度随温度升高而增大,水洗温度过低,会造成 FeSO_4 在滤饼中结晶析出,降低水洗效率。一般要求洗水温度在 40℃ 以上。随着水洗过程的进行,滤饼中的酸度和 Ti^{3+} 离子的含量都逐渐降低,滤饼中的部分 Fe^{2+} 离子会氧化成 Fe^{3+} 而水解沉淀下来。当 pH 值 > 4 时, Fe^{2+} 也会水解沉淀。因此,先用 pH 值 = 1~2 的酸化水(硫酸)对偏钛酸进行 2 次洗涤,将偏钛酸吸附的水解母液洗掉后,再用水洗涤 3 遍。洗涤后的偏钛酸烘干后,分别于 750、900、1000℃ 下焙烧 1 h 得二氧化钛。物化性质随温度变化见表 6。可以看出,马矿赤泥提取的氧化钛含量达到 95% 以上,为锐钛型二氧化钛。

$P=1.39$ 计算,各原料配比及化学成分见表 7。

表 7 酸浸渣利用原料配比及化学成分

原料	烧失量/%	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	Fe ₂ O ₃ /%	CaO/%	Na ₂ O/%	掺入量/%
石灰石	42.57	2.00	1.63	0.50	52.66		75.6
砂岩	2.50	92.00	3.00	0.60	0.70	0.40	5.4
铁粉	3.68	34.95	8.07	43.71	1.28	2.47	3.3
酸溶渣	26.87	34.58	7.32	1.19	8.00	0.14	15.7
煤灰		50.47	23.79	7.71	9.08	0.00	2.7

烧成熟料用统一试验小磨粉磨 20 min 后,进行熟料矿物和物理性能测试。熟料细度经检测为比表面 3860 cm²/g; X-衍射表明,熟料主要矿物组成为硅酸三钙(C_3S)。

酸浸渣配料生产水泥,配比可达到 15%,即可获得主要矿物组成为硅酸三钙(C_3S)的高标号水泥熟料。关于 3 次酸溶渣的配比,即使采用优质石灰石,3 次酸溶渣配比也只能达到 17% 左右,这主要是因为 3 次酸溶赤泥渣中 Al_2O_3 含量较高而造成的。

6 结论

6.1 马矿赤泥经过磁化焙烧-磁选后,铁精粉含氧化铁 74.82%,回收率 84.85%,尾渣中 TiO_2 含量达到 20%。

6.2 含钛尾渣用 85% 的硫酸浸出,控制液固比 8:1,赤泥渣中钛的浸出率为 88.6%。酸浸液除铁后进行沸腾水解得偏钛酸,经洗涤、烘干、焙烧后得纯度为 95.30% 的锐钛型 TiO_2 。

6.3 马矿赤泥中钛的提取率为 76.45%。

6.4 用 3 次酸溶赤泥渣配料烧制硅酸盐水泥,可

获得主要矿物组成为硅酸三钙(C₃S)的高标号水泥熟料。

参考文献:

- [1] 尹中林. 从苹果铝矿的拜耳法赤泥中提取 Sc₂O₃ 初步试验研究[J]. 铝镁通讯, 1989(3):23-27.
- [2] 邵望明, 奚传禄. 赤泥的综合利用——从赤泥中提取稀土金属

Sc[J]. 资源节约和综合利用, 1993(3):49-50.

- [3] 陈启福. 攀钢高炉渣提取 TiO₂ 及 Sc₂O₃ 扩大试验[J]. 钢铁钒钛, 1995(3):64-68.
- [4] 莫畏, 邓国珠, 罗方程. 钛冶金[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1998:384-434.
- [5] 唐振宁. 钛白粉生产与环境治理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

Study on Extraction of Fe and Ti Element from Red Mud of Ma Mine

GAO Jianyang¹, ZHANG Xinfang²

(1 China Aluminum Shandong Co., Ltd., Zibo 255051, China; 2 Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China)

Abstract: Bayer red mud contains a certain amount of associated elements Fe, Ti. By SEM and other means, the extraction process was preliminary studied combined with physicochemical characteristics. First of all, the Fe₂O₃+70% of the ironmaking raw materials was got by reduction roasting and the magnetic separation, then the silicon slag was removed by gravity beneficiation, so that TiO₂ enrichment is more than 20%. In the treatment of sulfuric acid titanium slag by acid solution, the titanium liquid and the hydrated titanium dioxide were prepared, the pigment grade titanium dioxide was got after bleaching, salt treatment, calcination, grinding. While feasibility tests were carried out for the slag cement clinker burning.

Key words: red mud; recovery of associated elements; hematite; titanium oxide

(上接第 45 页) 后分析, 金属硅粉加入量在 2% 和 3% 时, 抗渣侵蚀性能最好。

4.4 综合考虑, 在 Al₂O₃-SiC-C 铁沟浇注料中, 加入 2% 金属硅粉最为适宜。

参考文献:

- [1] 江泓. Al₂O₃-SiC-C 出铁沟浇注料抗氧化性能提高的新进展[J].

江苏陶瓷, 2005, 38(6):7-11.

- [2] 李亚雄, 李享成, 朱伯铨. 复合抗氧化剂加入量对 Al₂O₃-SiC-C 浇注料性能的影响[J]. 耐火材料, 2013(5):345-350.
- [3] 刘斌. 加入物对 Al₂O₃-SiC-C 质铁沟浇注料性能的影响 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2008.

Effect of Silicon Metal Powder Addition on Properties of Iron Runner Castable

WANG Jinglan, XIE Xijun, LI Peixiao, LI Zhen

(Shandong Refractory Material Group Co., Ltd., Zibo 255311, China)

Abstract: Al₂O₃-SiC-C iron runner castable were prepared by using fused brow corundum, SiC, a-Al₂O₃ micro-powder and SiO₂ micro-powder as raw materials, and composite micro-powder, cement, high temperature enhancer as additives. Using silicon metallic powder as antioxidant, firing at 1 000 °C and 1 450 °C for 3 h, the effects of silicon metallic powder additions on the rupture strength, inoxidizability and slag resistance were investigated. The results showed that the linear change rate of Al₂O₃-SiC-C iron runner castable is decreased gradually, bulk density and porosity are decreased, the rupture strength and inoxidizability are increased with the increasing of the addition of silicon metallic powder. The slag resistance is the best in the specimen added by 2% and 3% silicon metallic powder. Comprehensively considering various properties, 2% silicon metallic powder addition is appropriate for the Al₂O₃-SiC-C iron runner castable.

Key words: Al₂O₃-SiC-C iron runner castable; silicon metallic powder; inoxidizability; slag resistance

信息园地

两大院士工作站落户山钢

2017 年 7 月 26 日, 山钢集团与中国工程院院士周绪红合作的钢结构建筑院士工作站揭牌, 与中国工程院院士王国栋签署高性能钢铁材料院士工作站合作协议。此外, 山钢还与东北大学签署校企科技战略合作协议。

作为我国钢结构建筑领域的学科带头人之一, 周绪红和他的团队已与山钢形成 6 个具体研发项目, 下一步双方将深化对接, 提升创新能力, 在山东省政府的支持下, 探索建立钢结构建筑产业园。

山钢与东北大学的科技战略合作以及与王国栋的合作, 旨在通过科技合作, 激发钢铁产业转型升级新动能, 全力打造钢铁行业新旧动能转换的示范企业、绿色制造的典范企业和具有国际竞争力的一流企业。

钢结构建筑企业是山钢钢铁产业链延伸的重要一环, 是山钢重点培育发展的产业。当前, 山钢正充分发挥自身独有的先发优势、材料供应优势和全产业链优势, 将钢结构建筑产业上升为集团战略, 加大与高等院校和科研院所的合作力度, 加快发展步伐。山东省科技厅巡视员徐茂波认为, 山钢与周绪红、王国栋两位院士合作共建院士工作站, 将为山钢引入高层次智力资源, 也将为山东省钢铁行业新旧动能转换注入新动力。

(摘自《中国冶金报》)