

硫酸浸取钛铁矿动力学研究

王海波 吴小平 高 健 王 斌 程晓哲

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 以攀枝花钛铁矿、硫酸为原料, 研究了钛铁矿在硫酸中浸取的反应动力学行为, 并利用扫描电镜、矿物分析仪及 X 射线衍射仪对钛铁矿和浸取残渣进行了表征。研究结果表明: 反应温度 83~111 °C, 反应酸浓度 23.5%~45.8%, 酸矿比为 6.2 : 1, 钛铁矿在硫酸中浸取反应模型为未反应收缩核模型, 浸取速率控制步骤为混合控制, 反应活化能为 62.2 kJ/mol; 钛铁矿部分以单独物相存在, 部分与其它物相夹杂; 钛铁矿酸浸后, 少部分钛铁矿物外表面比较规整, 大部分钛铁矿物外表面为蜂窝状; 钛铁矿主要物相为钛铁矿, 酸浸取后增加了灰石物相和石英物相。

关键词: 钛铁矿; 硫酸; 浸取; 动力学

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)06-0006-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Leaching Kinetics of Ilmenite in Sulfuric Acid Solution

Wang Haibo ,Wu Xiaoping ,Gao Jian ,Wang Bin ,Chen Xiaozhe

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Using Panzhihua ilmenite and sulfuric acid as raw materials, the leaching kinetics of the ilmenite in sulfuric acid was studied, and the ilmenite coupled with the leaching residue was characterized by SEM, mineral analyzer and XRD. The research results show that at the reaction temperature of 83~111 °C, the acid concentration of 23.5%~45.8% and the acid-ore ratio of 6.2 : 1, the leaching reaction is under the unreacted shrinking core model, with a mixed control step and 62.2 kJ/mol of the activation energy. The ilmenite mainly exists as a separate phase or mixed state with other phases. Except for small part of ilmenite with a smooth surface, most of the ilmenite has a honeycombed surface after the acid leaching. The ilmenite ore, primarily composed of ilmenite phase, has the limestone and quartz phases exposed after acid leaching.

Key words: ilmenite, sulfuric acid, leaching, kinetics

0 引言

钛白粉作为白度最好的白色颜料, 广泛应用于涂料、塑料、油墨、造纸、电池及环境保护等领域^[1-3]。目前生产钛白粉的方法主要是硫酸法和氯化法, 在我国 90% 以上为硫酸法。酸解是硫酸法钛白生产工序中第一道关键工序, 影响最终产品质量

和二氧化钛收率, 事关经济成本及产品质量。酸解的原料包括钛原料和硫酸, 其中钛原料主要是钛铁矿和钛渣, 我国钛原料中钛铁矿占比 90% 以上^[4]。研究钛铁矿的反应动力学是控制整个酸解过程的基础和硫酸法生产高品质钛白的基础。

目前已有不少关于钛铁矿酸解反应动力学研究, 早期 Imahashi 和 Takamatsu 利用硫酸或盐酸浸

收稿日期: 2020-07-23

基金项目: 钒钛资源综合利用国家重点实验室项目(航空航天级钛金属制备技术研究与开发 2017GZYF0039)。

作者简介: 王海波(1985—), 男, 湖南邵阳人, 硕士, 高级工程师, 主要从事钛白方面研究, E-mail: 15273187604@163.com。

取钛铁矿时,发现酸度和温度对钛铁矿的溶解速率影响很大^[5]。Barton 和 Mc Connel^[6]认为钛铁矿在硫酸中的反应受到矿物表面的化学过程控制,表观活化能为 90 kJ/mol。Han K N 等研究了南美和泰国钛铁矿在酸矿比为 500 : 3,温度 98~118 ℃ 的浸取动力学,结果表明浸取过程是钛铁矿表面化学反应控制^[7]。Zhang Suchun 以澳大利亚钛铁矿为原料,在反应温度 85~100 ℃ 开展了浸取动力学研究,结果表明浸取反应的活化能为 75 kJ/mol,反应为化学反应控制^[8]。

由于钛铁矿浸取动力学受到矿源影响较大,徐舜等^[9]在酸矿比 400 : 3 的试验条件下研究了攀枝花钛铁矿在 95~118 ℃ 温度范围内的浸取动力学,研究表明,反应活化能为 44.7 kJ/mol;张成刚等针对攀枝花钛铁矿在反应温度 100~198 ℃、酸矿比为 500 : 15 时,钛铁矿浸取反应的活化能为 68.4 kJ/mol^[10]。Liang Bin 利用攀枝花矿进行了酸浸取动力学研究,研究结果表明动力学模型为混合控制模型,反应活化能 72.6 kJ/mol^[11]。但上述研究均未对反应酸浓度、液固比及钛铁矿粒度进行研究,此外上述研究未从物相及形貌变化进行表征验证。

为了更系统和更详细地了解攀枝花钛铁矿的酸解动力学,笔者对反应温度、反应酸浓度、钛铁矿的加量和硫酸加量全面进行了动力学研究,并利用岩相和 XRD 对反应前后的钛铁矿进行了表征分析,以验证反应控制步骤结果。

1 试验

1.1 原料

原料:脱盐水(实验室自制)、钛铁矿(攀钢集团有限公司)、浓硫酸(浓度 96.12%)。钛铁矿主要化学成分见表 1。

表 1 攀枝花钛铁矿的主要化学组成
Table 1 Chemical compositions of Panzhihua ilmenite %

TiO ₂	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	TFe	MnO
47.46	0.827	2.19	2.53	1.01	38.49	33.7	0.902

1.2 试验装置

钛铁矿浸取动力学研究装置如图 1 所示,该装置通过油浴夹套加热的方式能有效地保证反应体系处于恒温状态,并且该装置出口利用磨口塞、涂凡士林、添加冷凝管等措施避免蒸汽外泄,避免反应体系产生的蒸汽损失掉。

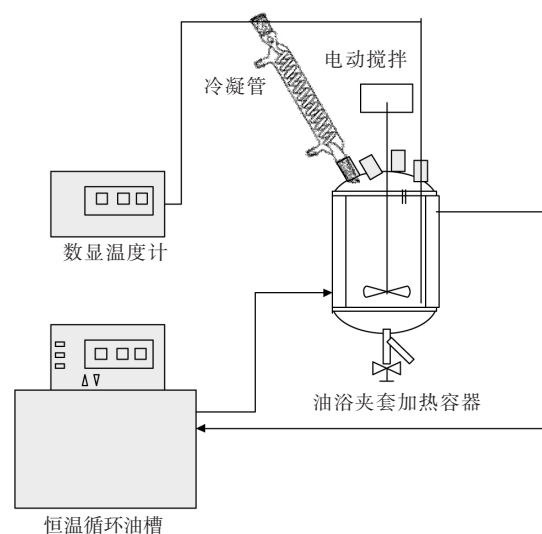


图 1 酸解反应动力学研究装置示意

Fig.1 Schematic diagram of acidolysis reaction device

1.3 钛铁矿浸取试验

搭建如图 1 所示装置,打开恒温循环油槽,设定温度,然后加入一定浓度硫酸,打开电动搅拌,搅拌转速设置为 240 r/min,保证反应体系处于均匀状态,待硫酸温度升高至设定温度时,利用漏斗迅速加入一定量钛铁矿,隔一定时间,在不停搅拌的情况下,利用移液管量取 5 mL 浆料,然后迅速利用离心机进行快速分离(9 000 r/min、1 min),然后吸取上清液,利用化学法检测其 Ti 浓度。

在酸解动力学研究中,浸取标准条件为:硫酸体积 500 mL,反应酸浓度 45.8%,钛铁矿 50 g,粒度 45~96 μm,反应温度 90 ℃。

2 试验结果与讨论

2.1 浸取工艺

2.1.1 反应酸浓度的影响

为了研究反应酸浓度对钛铁矿中 Ti 浸取率的影响,通过改变反应酸浓度,其它酸解条件为标准条件,结果见图 2。

由图 2 可知,反应酸浓度对钛铁矿中 Ti 的浸取率影响较大,随着酸浓度的增加,Ti 的浸取率逐渐增加。

2.1.2 反应温度的影响

为了研究反应温度对钛铁矿中 Ti 浸取率的影响,通过改变反应温度,其它浸取条件为标准条件,结果见图 3。

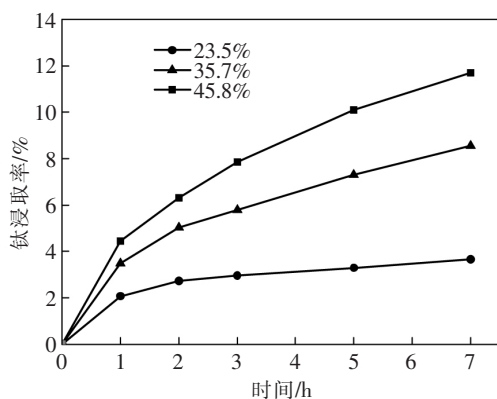


图2 反应酸浓度对钛的浸取速率影响

Fig.2 The effect of acid concentration on the leaching rate of titanium

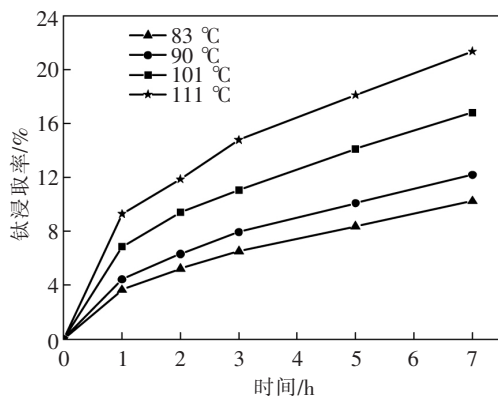


图3 温度对钛浸取率的影响

Fig.3 The effect of temperature on the leaching rate of titanium

由图3可知,温度对钛铁矿中钛的浸取率影响很大,随着温度的升高,钛的浸取率逐渐增加。

2.1.3 钛铁矿的粒度影响

为了研究钛铁矿粒度对钛铁矿中Ti浸取率的影响,通过改变钛铁矿的粒度,其它浸取条件为标准条件,结果见图4。

由图4可知,钛铁矿粒度对钛铁矿中钛浸取率的影响很大,粒度越小,钛的浸取率越大。

2.2 动力学模型探讨

2.2.1 液固反应模型基础理论

钛铁矿和硫酸的反应属于液-固反应,钛铁矿与硫酸的化学反应可表示为:



假设钛铁矿为球形颗粒,且浸取反应只在固体颗粒内部与未反应固相的界面,反应界面由外不断

往内收缩,未反应芯不断缩小。因此采用“未反应收缩核模型”来描述钛铁矿酸浸反应过程。由于钛铁矿的酸浸取过程搅拌转速大,消除了外扩散对浸取率的影响,因此钛铁矿酸浸反应速率的控制步骤有如下两个^[12]:

化学反应控制 动力学方程

$$1 - (1-x)^{1/3} = kt \quad (2)$$

化学反应与扩散共同控制 动力学方程

$$1 - 2x - 3(1-x)^{2/3} = kt \quad (3)$$

式中, k 为表观反应速率常数; x 为转化率(浸取率),%; t 为转化时间 h。

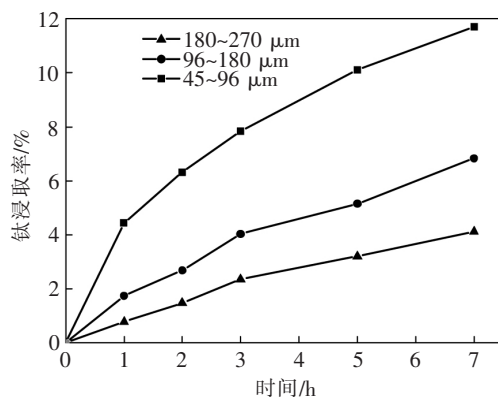


图4 钛铁矿粒度对钛浸取率的影响

Fig.4 Effect of ilmenite particle size on titanium leaching rate

2.2.2 酸解反应动力学模型探讨

为了确定反应过程的控速步骤,合理选取温度为83、90、101 °C和111 °C,并将各个温度下随时间变化的钛浸取率分别代入上述方程(2)、(3)进行线性拟合,结果见图5。

由图5可知,未反应收缩核模型数据拟合效果较好,由不同温度的拟合直线斜率可知83、90、101 °C和111 °C分别对应的 k 值为 5.20×10^{-4} 、 7.47×10^{-4} 、 0.00143 和 0.00236 。对 $\ln k$ 和 $1/T$ 作图(见图6),可求得钛铁矿和硫酸反应表观活化能。

由图6可看出,数据的拟合线性度很好,根据图6可求得拟合直线的方程为 $\ln k = 13.425 - 7.479/T$,由其斜率得出反应的活化能为62.2 kJ/mol。

2.2.3 动力学模型验证

为了进一步验证钛铁矿的浸取动力学,采用矿物分析仪和X-射线衍射(XRD)对浸取前后钛铁矿进行了表征,结果如图7、8所示。

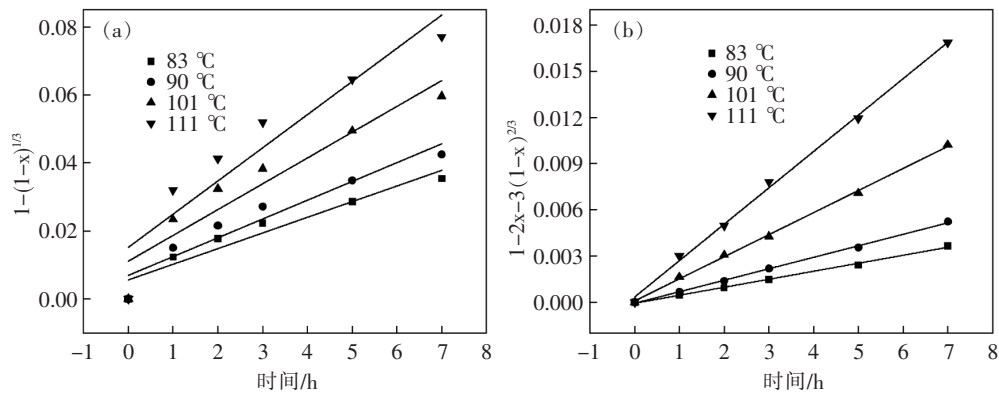
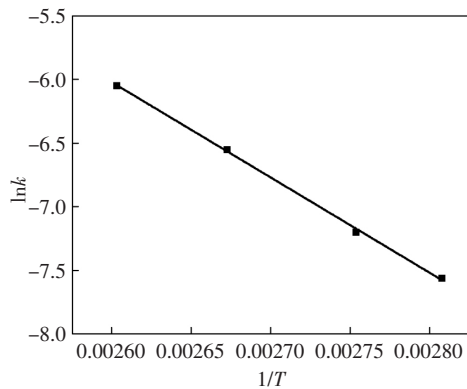


图 5 浸取率与时间的关系

Fig.5 Relationship between leaching rate and time

图 6 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系Fig.6 The relationship between $\ln k$ and $1/T$

由图 7 可知,钛矿原矿中钛铁矿物相,从形状上看,部分钛铁矿比较完整,部分钛铁矿存在裂纹(钛精矿在经过球磨后,钛铁矿由于受到挤压、撞击等作

用时产生);从夹杂情况来看,部分钛铁矿为单独的物相存在,部分为与其它物相共存形式存在;经过酸解后,钛铁矿物相形貌少部分比较完整,但绝大多数为不规则的蜂窝状,说明在酸解过程中,酸在钛铁矿表面的各部分速率不同,造成不同部位酸解速率不同,这一现象也验证了钛精矿酸解反应为混合控制模型控制。

由图 8 可知,钛矿主要物相为 FeTiO_3 (钛铁矿),酸浸取后增加了 $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ (灰石) 和 SiO_2 (石英),结果表明,钛矿经过酸浸取后,钛铁矿逐渐与硫酸反应,钛铁矿相减少,钛矿中被钛铁矿包裹的辉石相和石英相逐渐暴露出来,这也说明了钛矿并不是单独存在的物相,而是与辉石、石英等物相共存。辉石和石英均不能与硫酸反应,因此该物质的存在,相当于在钛铁矿的表面形成了一层离子扩散的阻碍层。

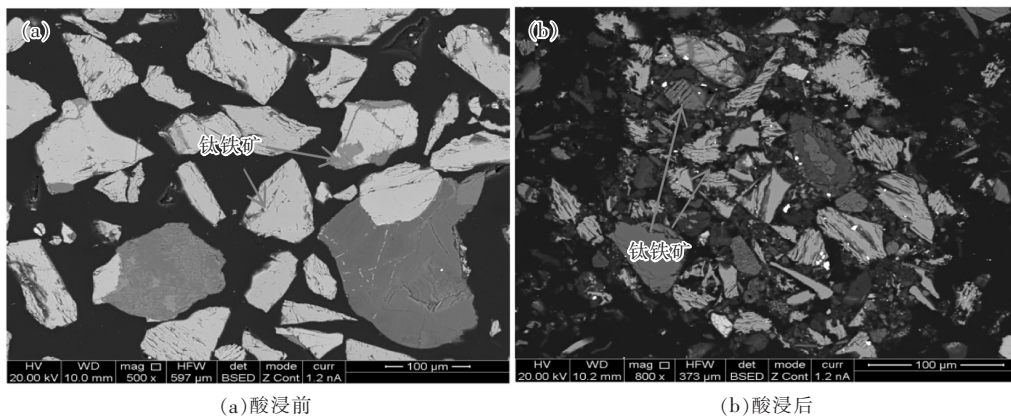


图 7 钛铁矿酸浸前后矿物分析及 SEM 分析

Fig.7 Mineral and SEM analyses of ilmenite before and after acid leaching

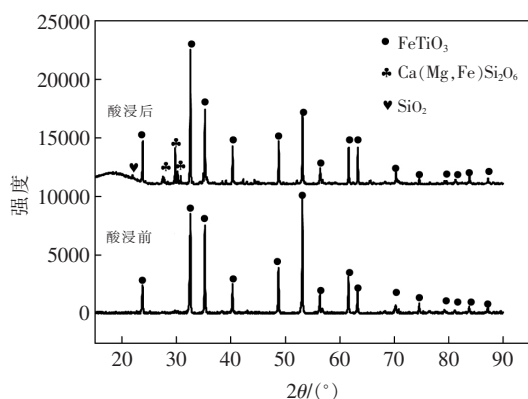


图8 钛铁矿酸浸前后 XRD 结果

Fig.8 XRD patterns of ilmenite before and after acid leaching

加,钛铁矿中 Ti 浸取率逐渐增加,随着钛铁矿粒度增大,钛铁矿中 Ti 浸取率逐渐减小。

2) 在反应温度 83~111 °C 范围内,反应酸浓度 23.5%~45.8%,酸矿比为 6.2:1,钛铁矿在硫酸中浸取反应模型为未反应收缩核模型,反应速率控制步骤为混合控制,反应活化能为 62.2 kJ/mol。

3) 从形状上看,部分钛铁矿比较完整,部分钛铁矿存在裂纹(球磨影响);从物相纯度情况来看,部分钛铁矿为单独的物相存在,部分与其它物相以共存形式存在;经过酸解后,钛铁矿物相少部分比较规整,但绝大多数为不规则的蜂窝状;钛矿主要物相为 FeTiO_3 (钛铁矿),酸浸取后增加了灰石物相和 SiO_2 物相。

3 结论

1) 随着反应酸浓度、反应时间、反应温度的增

参考文献

- [1] Kaoru ISOBE. Particle shape of titanium dioxide and application for functional materials [J]. Shikizai Kyokaishi, 2015, 88(3): 67-72.
- [2] Karen Oganisian, Agnieszka Hreniak, Andrzej Sikora *et al.* Synthesis of iron doped titanium dioxide by sol-gel method for magnetic applications [J]. Processing & Application of Ceramics, 2015, 9(1): 43-51.
- [3] Du Z M, Han Z Y, Yao Q *et al.* Research progress of titanium dioxide anode in dye-sensitized solar cells [J]. Transaction of Beijing Institute of Technology, 2015, 35(2): 111-117.
- [4] Bi Sheng. 2019 China titanium dioxide industry status and development trend [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(4): 1-3. (毕胜. 2019 年中国钛白粉工业状况及发展趋势 [J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(4): 1-3.)
- [5] Imahashi M, Takamatsu. The dissolution of titanium minerals in hydrochloric and sulfuric acids [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1976, 49: 1549-1553.
- [6] Barton A F M, Mcconnel S R. Rotating disc dissolution rates of ionic solids. Part 3. - Natural and synthetic ilmenite [J]. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions Physical Chemistry in Condensed Phases, 1979, 75: 971.
- [7] Han K N, Rubcumintara T, Fuerstenau M C. Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1987, 18(2): 325-330.
- [8] Zhang Suchun, Nicol Michael J. Kinetics of the dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions [J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1): 196-204.
- [9] Xu Shun, Huang Zhuoshu. Kinetic study on leaching of ilmenite with sulfuric acid [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1993, 13(1): 48-52. (徐舜, 黄焯枢. 硫酸浸取钛铁矿的动力学研究 [J]. 矿冶工程, 1993, 13(1): 48-52.)
- [10] Zhang Chenggang, Zheng Shaohua, Du Changshan *et al.* Study on leaching kinetics of ilmenite sulfuric acid [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2000, 16(4): 319-325. (张成刚, 郑少华, 杜长山 *et al.* 钛铁矿硫酸浸出动力学研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2000, 16(4): 319-325.)
- [11] Liang Bin, Li Chun, Zhang Chenggang *et al.* Leaching kinetics of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid [J]. Hydrometallurgy, 2005, 76(3-4): 173-179.
- [12] Teng Qing, Feng Yali, Ma Ying. Study on acid leaching kinetics of magnesite tailings [J]. Metal Mine, 2017(11): 189-193. (滕青, 冯雅丽, 马英. 菱镁矿尾矿酸浸动力学研究 [J]. 金属矿山, 2017(11): 189-193.)

编辑 杨冬梅