

钛铁矿机械活化强化浸出的研究

张雪轻, 李 春, 梁 斌

(四川大学化工学院, 四川省多相流传质与化学反应工程重点实验室, 四川 成都 610065)

摘 要:采用滚筒球磨机在高球料比(70:1)下对岩矿型攀枝花钛铁矿进行活化,能有效地强化球磨过程。XRD 分析表明,活化钛铁矿的晶粒尺寸随活化时间增加而减小,4 h 后基本不再变化。浸出动力学实验结果表明,随着活化时间的增加,表观活化能从浸出初期的 55.7 kJ/mol 降至 23.7 kJ/mol。研究发现该活化能与晶粒尺寸具有很好的相关性。采用 30%~50% 硫酸浸出活化钛铁矿的实验结果表明,随着活化时间增加,浸出对硫酸浓度的依赖性降低,因而实现钛铁矿在低酸浓度及低反应温度下的浸出是可能的。

关键词:钛铁矿;机械活化;浸出

中图分类号:TQ630.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-7638(2005)02-0011-05

Study on Enhanced Leaching of Mechanically Activated Ilmenite

Zhang Xueqing, Li Chun, Liang Bin

(Key Laboratory of Multi-phase Mass Transfer and Chemical Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: Mechanical activation of rock-type Panzhihua ilmenite was investigated with a tumbling ball mill at 70:1 ratio of ball:ore mass. XRD analysis demonstrated the crystallite size of ilmenite decreased with the increasing of milling time, and remained practically unchanged beyond 4 h of milling. The dissolution kinetic experiments at various temperatures showed the apparent activation energy of the ore reduced from 55.7 kJ/mol in initial leaching stage to 23.7 kJ/mol with the extending of milling time. It was found that the apparent Arrhenius energy is closely related to the crystallite size. The digestion of activated ilmenite at a sulfuric acid of 30%~50% concentration was also studied. With increasing of the activation time, the effect of acid concentration on leaching dropped, this indicates that the dissolution of ilmenite under low acid concentration and low leaching temperature is feasible.

Key words: ilmenite; mechanical activation; leaching

0 引言

四川攀西地区的钒钛磁铁矿储量近 10 Gt,其选铁后的尾矿可以作为硫酸法钛白的生产原料^[1]。硫酸法钛白仍占现有钛白生产的 50%左右,在我国除攀钢集团锦州钛业有限公司为氯化法钛白外,其余均采用硫酸法生产。硫酸法生产钛白的最大难题是其产生的废酸、废气的处理。每生产 1 t 钛白要排出 8~10 t 浓度为 20%左右的稀硫酸。处理废酸目前

基本都采用中和排放的方法,既增加了中和成本,又带来二次污染,因此国外不少厂家将废酸浓缩后循环使用。但稀硫酸的浓缩成本高、设备腐蚀严重。另外,硫酸法生产中,由于采用 85%的硫酸分解钛铁矿,反应温峰高达 200 ℃,伴随剧烈反应周期性地排出大量酸雾气体,很难被吸收处理。因此,开发低酸浓度和低温度条件下分解钛铁矿的工艺,既可以大量循环使用低浓度废酸,又可减少废气的排放。

利用稀硫酸分解钛铁矿的优势是明显的,容易

收稿日期:2005-03-01

作者简介:张雪轻(1979—),女,河北保定人,硕士研究生,主要从事化学工艺方面的研究。

实现连续稳定操作。但是,钛精矿直接与稀酸反应速率慢,且酸解后期钛液有水解的危险。美国 NL 公司^[2]提出利用 20% ~ 65% 的硫酸分解钛铁矿,酸解率 85% 时所需时间竟达 48 h。景建林等^[3]采用 65% ~ 75% 的硫酸分解钛铁矿,酸解率可达 90% 左右,但反应中料液容易固化,为改善料液流动性需不断添加水或稀酸,能耗高且操作困难。

近年来,随着机械化学的发展,发现矿物在机械力作用下会产生晶格畸变和局部破坏,并形成各种缺陷,从而导致其内能增大,反应活性增强,因此矿物可以在较低浸取剂浓度和温度下浸出,这为解决钛白生产中的上述问题提供了新的途径。矿物经机械活化后浸出速度大大加快已得到广泛的证实^[4-9]。Welham 等^[8]采用较低球料比(24:1),研究了砂矿型钛铁矿经活化后物性的变化及其浸出行为,但活化时间长达 100 h。Amer 等^[9]研究了活化钛铁矿在碱液中的浸出行为,但碱法工艺距离工业化还有很长的路要走。

本研究为强化活化过程,采用 70:1 球料比对岩矿型攀枝花钛铁矿进行球磨,并采用 30% ~ 50% 稀硫酸在酸矿比为 400 mL(稀酸):2 g(矿)下考察活化矿的浸出行为。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料为攀枝花钛铁矿,未活化钛铁矿粒度为 $-50 \mu\text{m} \sim +37 \mu\text{m}$,存放一年以上,试样在 120 °C 下干燥 3 h,置于干燥器中备用。

1.2 实验装置

机械活化在 XMB-70 型滚筒球磨机中进行,转速为 300 r/min,球料比 70:1,钢球直径 20 mm。

浸出实验在三口烧瓶中进行,三口烧瓶置于油浴中加热,油浴温度采用继电器进行控制,温度波动在 $\pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

1.3 实验方法

活化实验中每次称取 15 g 经干燥的未活化矿,与 1 050 g 钢球一起加入球磨机中,活化至设定时间,活化后立即取样同时进行 XRD 分析及浸出实验。浸出实验中每次向三口烧瓶中加入 400 mL 硫酸,加热至设定温度后,再加入 2 g 钛铁矿。通过冷凝回流系统使溶液体积恒定,定时取样分析。

1.4 分析测试方法

钛的分析采用氧化还原滴定法。

晶粒尺寸采用 XRD 进行分析,X 射线衍射仪为 X'Pert Pro MPD 飞利浦 X 射线衍射光谱仪,管压 40 kV,管流 40 mA,测定转动速度为 $0.2(^{\circ})/\text{s}$,范围 $2\theta = 20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 晶粒尺寸的变化

颗粒的机械球磨过程是一个循环剪切变形的过程,在机械冲击力量的作用下,固体颗粒不断细化,晶粒内部因机械力的作用而形成晶格缺陷。X 射线粉末衍射图可以直接反映出固体样品的晶体完善情况和晶粒大小,机械活化钛铁矿的 X 衍射谱图示于图 1。可以看出,随着磨矿时间的延长,对应于钛铁矿 104 晶面的最强峰逐渐宽化,峰高减小,说明通过球磨活化后,矿样的晶粒尺寸减小。根据 Scherrer 公式可以计算出矿样的平均晶粒尺寸,结果列于表 1。

从表 1 可以看出,前 20 min 活化后晶体粒度细化效果最为明显,4 h 以后晶体粒度不再发生明显变化。Welham 等^[8]在球料比为 24:1 情况下,发现经 10 h 球磨后晶粒才基本不变。与 Welham 等人的研究相比,本实验采用了 70:1 的高球料比,矿物活化速率更快。

2.2 搅拌速度对浸出的影响

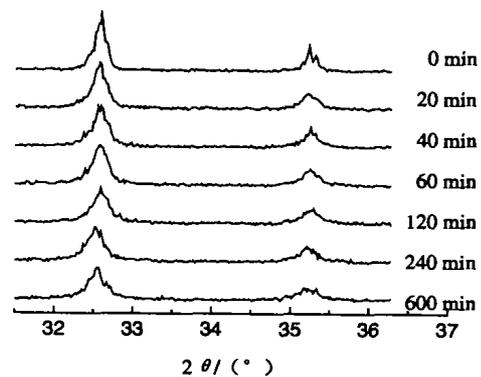


图 1 不同活化时间下的钛铁矿的 X-射线衍峰图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ilmenite for different milling time

表 1 活化时间对钛铁矿晶粒尺寸的影响

Table 1 Effect of milling time on crystallite size of ilmenite

活化时间/min	晶粒尺寸/nm	活化时间/min	晶粒尺寸/nm
0	50.91	120	34.02
20	41.49	240	32.89
40	37.46	600	32.55
60	36.86		

为获得不同活化时间钛铁矿的浸出活化能, 浸出实验在动力学条件下进行, 为消除传质的影响, 首先进行了搅拌速度影响实验。分别考察了 400 r/min, 700 r/min, 900 r/min 三种速率对浸出的影响, 浸出试验在相同的反应条件下进行, 即对活化 120 min 的钛铁矿在 40% 硫酸中、110 °C 下浸出 1 h。结果表明搅拌速度对钛浸出率几乎没有影响, 说明在实验条件下当搅拌速度 ≥ 400 r/min 时反应物系混和效应已经消除。在后面的浸出动力学实验中搅拌速度设定为 700 r/min。

2.3 活化时间对浸出的影响

图 2 为 80 °C 下在 40% 硫酸溶液中活化不同时间的钛铁矿浸出率随时间的变化曲线。与未活化矿 (0 min) 相比, 活化后的钛铁矿浸出速率和最终浸出率都明显提高, 活化时间越长, 最终浸出率越高。未活化矿浸出 2 h 浸出率仅为 7.62%, 当活化时间分别为 20、40、60、120 min 时, 浸出率分别达到 23.16%、30.00%、36.21%、43.53%。另外, 从浸出曲线可以看到, 活化矿的初期浸出反应比后期快得多。

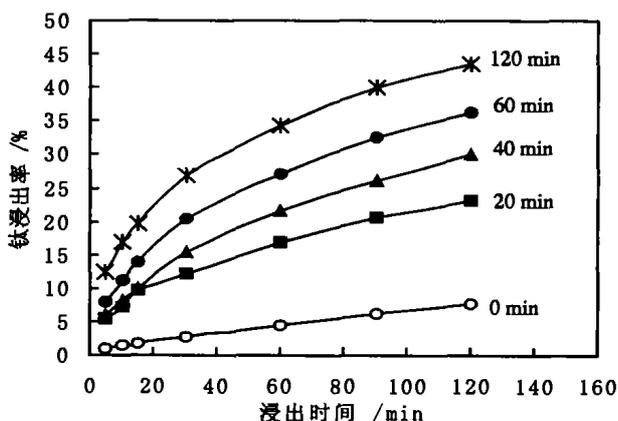


图 2 不同活化时间浸出率随浸出时间的变化 (浸出温度 353 K)

Fig.2 Changing of titanium extraction at 353 K with leaching time for different milling time

2.4 温度对浸出的影响

图 3 为未活化的钛铁矿在 80 ~ 100 °C 范围内的浸出动力学数据, 根据化学反应控制的缩芯模型以 $1 - (1 - a)^{1/3}$ 对时间 t 作图 (见图 4), 数据吻合较好。再根据图 4 中不同温度下直线的斜率可以求出对应温度下的反应速率常数 K , 进而求出 Arrhenius 表观活化能为 55.7 kJ/mol。

图 5 为活化 20 min 钛铁矿在 80 ~ 110 °C 范围内

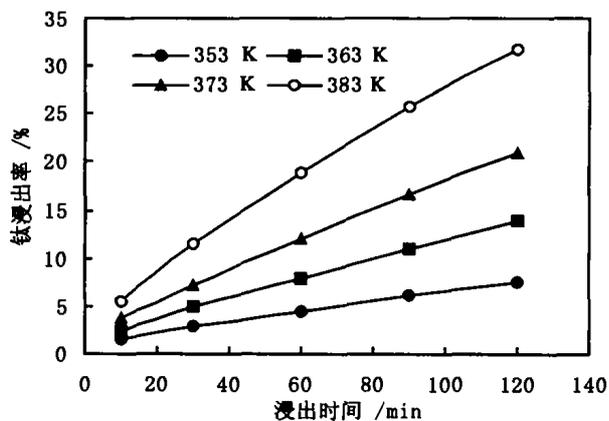


图 3 未活化钛铁矿浸出时浸出率随时间的变化
Fig.3 Changing of titanium extraction with leaching time from unactivated ilmenite

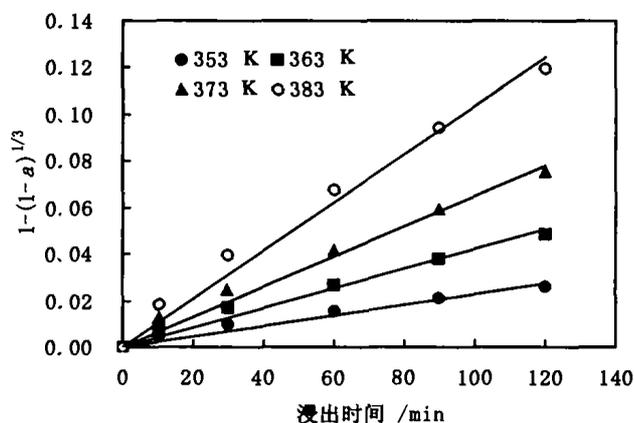


图 4 未活化钛铁矿浸出时 $1 - (1 - a)^{1/3}$ 与浸出时间的关系

Fig.4 Plot of $1 - (1 - a)^{1/3}$ vs leaching time for unactivated ilmenite at different temperature

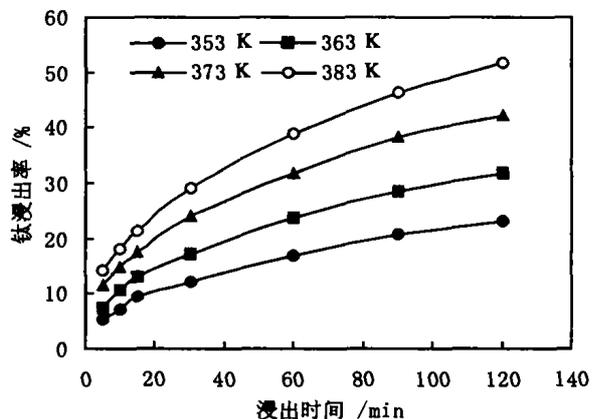


图 5 活化 20 min 钛铁矿浸出率随浸出时间的变化
Fig.5 Changing of titanium extraction with leaching time from ilmenite milled for 20 minute

的浸出动力学曲线,当采用同样的方法计算不同温度下的反应速率常数时,发现活化矿的酸解速率常数是随反应时间而变化的。Welham 等^[8]也发现浸出反应前期反应速率比后期快。本研究中对活化 20 min 的样品,采用前 30 min 的平均酸解速率估算初期表观活化能为 33.1 kJ/mol。而浸出后期的数据采用与未活化矿相同的处理方法估算出的表观活化能为 39.1 kJ/mol。活化矿浸出过程中活化能变化的原因可能是由于活化矿浸出时粒度小、存在晶粒缺陷的矿粒活性高,反应速率快,而未受破坏的、大的晶粒反应速率慢。因此反应初期表现出较低的表现活化能和更快的反应速率。用同样方法可以分别计算出活化 40 min、60 min、120 min 的钛铁矿在初期浸出时的表观活化能分别为 31.4 kJ/mol、29.4 kJ/mol、23.7 kJ/mol。

将不同活化时间矿样的反应初期活化能与晶粒尺寸作图(见图 6),得到一个较好的线性关系。可见活化矿的反应活性与晶粒尺寸有关,晶粒越小,反应越快。

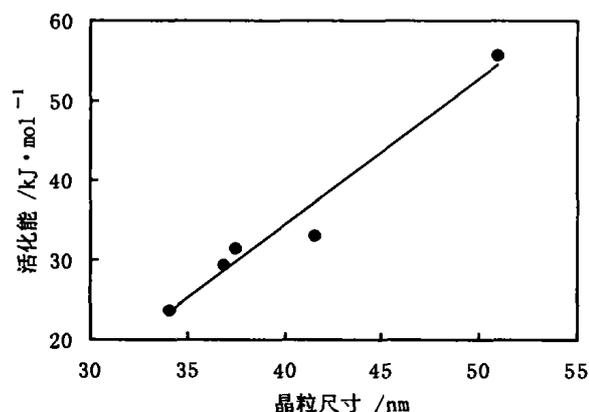


图 6 前期活化能与钛铁矿晶粒尺寸关系

Fig.6 The relationship of initial activation energy and ilmenite crystallite size

2.5 硫酸浓度对浸出的影响

图 7、图 8 分别为活化 20 min、40 min 钛铁矿在浓度 30%、40% 和 50% 硫酸中的浸出动力学曲线。可以看出,相同活化时间的钛铁矿其浸出速度随硫酸浓度增大而逐渐增大,但对不同活化时间的矿其增幅是不同的,硫酸浓度对活化 40 min 的钛铁矿的浸出速度的影响远小于活化 20 min 的矿。这说明随着活化时间的增加,钛铁矿的反应活性进一步增加,在浸出时对硫酸浓度依赖减弱。

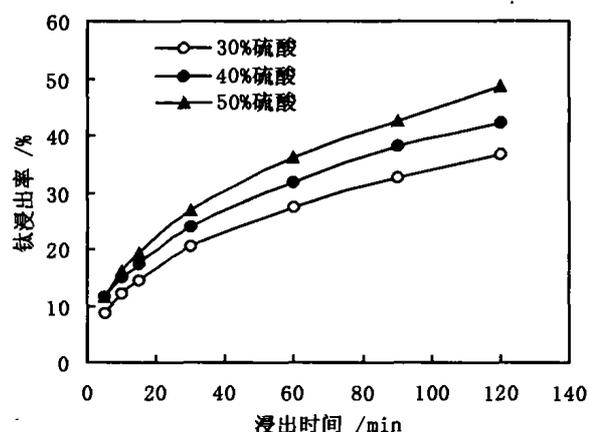


图 7 活化 20 min 钛铁矿在 373 K 浸出时硫酸浓度对浸出率的影响

Fig.7 Effect of concentration on titanium extraction from ilmenite milled for 20 min at 373 K

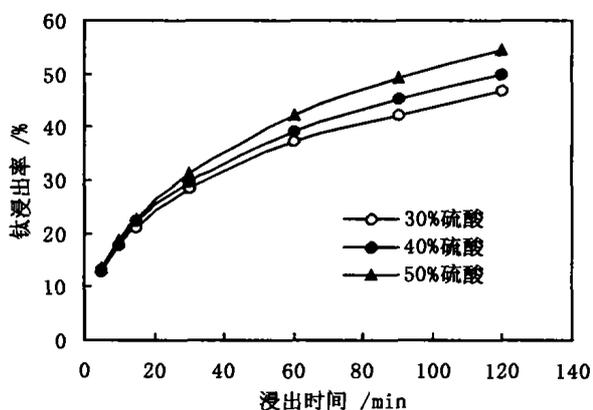


图 8 活化 40 min 钛铁矿在 373 K 浸出时硫酸浓度对浸出率的影响

Fig.8 Effect of concentration on titanium extraction from ilmenite milled for 40 min at 373 K

3 结论

(1) 采用高球料比(70:1)对攀枝花钛铁矿进行活化,钛铁矿晶粒尺寸随着活化时间的延长而变小,经 4 h 球磨后基本不再变化。

(2) 机械活化显著地强化了钛铁矿的浸出过程,实验结果表明,其浸出活化能从未活化矿的 55.7 kJ/mol 下降至 33.1 kJ/mol(活化 20 min)。

(3) 在研究的活化时间范围内,钛铁矿的晶粒尺寸与其浸出初期的活化能具有明显的相关性。

(4) 随着活化时间增加,钛铁矿浸出时对硫酸浓度的依赖性明显下降,从而有可能实现钛铁矿在低硫酸浓度下的酸解。

参考文献:

- [1] Pei Run. Sulfate Process TiO₂ Pigment Production [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991. 258 - 259.
(裴润. 硫酸法钛白生产[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 258 - 259.)
- [2] Rahm, Joseph A, Cole, *et al.* Process for Manufacturing Titanium Compounds Using a Reducing Agent[P]. US 4288415, 1981 - 09 - 08.
- [3] Jing Jianlin, Zhang Quanzhong, Qiu Liyou, *et al.* An Investigation on the Liquid Phase Digestion of Ilmenite in Sulfate Process TiO₂ Pigment Production [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2003, 19(4): 337 - 343.
(景建林, 张全忠, 邱礼有, 等. 硫酸法钛白生产中钛铁矿液相酸解反应的实验研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2003, 19(4): 337 - 343.)
- [4] Li Honggui, Zhao Zhongwei, Zhao Tiancong, *et al.* Changes in Physical Chemical Properties of Pyrite Mechanically Activated in a Vibration mill [J]. Journal of Central South University of Technology, 1995, 26(3): 349 - 352.
(李洪桂, 赵中伟, 赵天从, 等. 机械活化黄铁矿的物理化学性质[J]. 中南工业大学学报, 1995, 26(3): 349 - 352.)
- [5] Li Honggui, Yang Jiahong, Zhao Zhongwei, *et al.* Study on the Leaching of Mechanically Activated Chalcopyrite [J]. Journal of Central South University of Technology, 1998, 29(1): 28 - 30.
(李洪桂, 杨家红, 赵中伟, 等. 黄铜矿的机械活化浸出[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(1): 28 - 30.)
- [6] Sun Peimei, Li Honggui, Li Yunjiao, *et al.* Study of the NaOH Decomposition Process of Shizhuyuan Scheelite with Mechanical Activation method [J]. Journal of Central South University of Technology, 1999, 30(3): 248 - 251.
(孙培梅, 李洪桂, 李运娇, 等. 机械活化苛性钠分解柿竹园白钨矿的研究[J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(3): 248 - 251.)
- [7] Zhao Zhongwei, Zhao Tiancong, Li Honggui, *et al.* Effect of Mechanical Pre - treatment on Leaching Kinetics of Sphalerite Concentrate [J]. Nonferrous Metals, 1995, 47(2): 81 - 83.
(赵中伟, 赵天从, 李洪桂, 等. 机械活化对硫化锌精矿浸出动力学的影响[J]. 有色金属, 1995, 47(2): 81 - 83.)
- [8] Welham. Mechanical Enhancement of the Dissolution of Ilmenite[J]. Minerals Engineering, 1998, 11(9): 827 - 841.
- [9] Amer A M. Alkaline Pressure Leaching of Mechanically Activated Rosetta Ilmenite Concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2002, 67: 125 - 133.

编辑 余文华

上萨尔金冶金联合生产企业将成为波音新型民航机钛材料主供应商

美国波音公司驻俄罗斯和独联体地区总裁谢尔盖·克拉夫钦科今年 2 月在莫斯科表示, 俄罗斯上萨尔金冶金联合生产企业将成为波音公司新型民航机 Boeing - 787 (以前称作 Boeing 7E7 Dreamliner) 最主要的钛材料供应商。俄罗斯上萨尔金冶金联合生产企业目前已成为波音公司在钛材料供应上最为主要的合作伙伴, 而且肯定将在为波音 Boeing - 787 飞机提供钛材料上起主要作用。美国波音公司驻俄罗斯办事处提供的资料显示, 近年来波音公司生产民用客机所需钛材料中的 40% 来自俄罗斯上萨尔金冶金联合生产企业。谢尔盖·克拉夫钦科认为, 首批 Boeing - 787 客机将会在 2008 年问世, 而作为该新型民航机钛材料的主供应商, 俄罗斯上萨尔金冶金联合企业将从该项目中获得数亿美元的合同。上萨尔金冶金联合企业是俄罗斯规模最大的钛生产企业, 在俄罗斯《金融》杂志公布的 2005 年俄罗斯百名大富豪排名表上, 上萨尔金冶金联合企业的总经理符拉基米尔·吉玖辛的个人资产达到 3.4 亿美元, 位列第 80 名。

(攀钢集团成都钢铁有限责任公司 杜厚益)