

水淬含钛高炉渣二段酸解工艺

严芳, 李春, 梁斌

(四川大学化工学院, 四川 成都 610065)

摘要: 对水淬含钛高炉渣的酸解行为进行了研究. 浸出分为两个阶段, 前期浸出迅速而后后期浸出缓慢. 研究表明, 前期主要是包含钛、铝和镁等成分的非晶态物料的溶出, 而后后期则是被难溶物种包裹的小晶粒钛酸钙的溶出. 因此, 设计了一个分段浸出方案. 采用 20% 硫酸初浸, Al 几乎全部浸出, 而 Mg 和 Ti 的浸出率分别为 64% 和 46%. 对初浸渣进行了强化浸出, 发现边磨边浸出可显著提高钛的浸出率. 经两段浸出后, 高炉渣中钛的总浸出率达到 94% 以上.

关键词: 含钛高炉渣; 硫酸分解; 磨矿; 浸出

中图分类号: TF111.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2006)03-0413-05

1 前言

攀枝花-西昌地区的钒钛磁铁矿储量达 57 亿吨, 伴生 TiO_2 8.7 亿吨, 占世界钛储量的 35.02%^[1]. 这些钛资源主要以钛铁矿的形式存在, 经选矿后约有 54% Ti 进入铁精矿, 在高炉炼铁中, 钛基本上进入高炉渣. 攀钢每年排放 300 万吨这种含 Ti 22%~23% 的高炉渣. 大量高炉渣堆积如山, 既占用大量的土地, 又污染环境^[2]. 多年来, 对含钛高炉渣中钛资源的回收利用进行了大量的工作^[1-10], 主要方案有: (1) 利用高温选择性氮碳化-钙质硫酸化-低温氯化法的技术路线制取粗 $TiCl_4$ ^[1], 该方法流程长, 能耗高; (2) 采用直流电炉直接电解制取硅钛合金^[3], 主要问题是电耗高, 处理量有限; (3) 采用硫酸法工艺制取颜料钛白, 陈启福^[4]、刘晓华等^[5,6]和王明华等^[7]分别采用 90% 和 50% 硫酸分解含钛高炉渣, 但所得钛液中杂质含量太高, 经水解煅烧后得到的钛白质量都不高, 且酸解时间较长, 与以钛铁矿为原料的硫酸法钛白工艺相比, 酸耗仍过高. 因此有必要研究更经济合理的利用高炉渣制取高品质钛白的方法.

众所周知, 矿物在高温下水骤冷(即所谓水淬)后晶体的无序度增加, 处于非晶态甚至无定形化, 其物理化学性质将有很大的变化^[11]. 初步研究发现, 与自然冷却的含钛高炉渣相比, 水淬高炉渣的酸解行为发生了很大变化, 约有 85% 的 Ti 在较低温度和较低酸浓度下即可快速浸出, 但剩余的 15% Ti 浸出比较困难.

硫酸法钛白生产中水解副产的浓度为 20% 左右的废硫酸难处理^[12]. 本研究首先采用此废酸选择性地浸出水淬渣中的杂质, 浸渣经第二段浸出后可获得较为纯净的钛液. 因此在生产高品质钛白的同时也有效地利用了钛白生产中的废酸, 实现了资源的循环利用.

2 实验

2.1 原料与工艺流程

水淬含钛高炉渣由四川攀钢集团提供, 经干燥、滚筒球磨机细碎和分级, 将粒度 75~150 μm 的部分作为酸解试样, 其化学成分见表 1. 酸解反应应用硫酸为分析纯.

表 1 含钛高炉渣的化学组成

| Component | TiO ₂ | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TFe | Others |
|-----------|------------------|-------|------|------------------|--------------------------------|------|--------|
| Content | 22.49 | 26.84 | 7.08 | 22.55 | 13.69 | 1.16 | 6.19 |

采用 20% 硫酸分解水淬渣(一段浸出), 选择性浸出大部分 Al 和 Mg 等可溶性杂质, 所得酸浸渣再用 50% 硫酸分解(二段浸出). 为提高 Ti 的酸解率, 采用磨浸的方法强化二段浸出, 浸出液为较纯净的钛液, 可以制得高品质钛白, 而一段浸出的钛液经水解制取粗钛白, 可用作氯化法钛白的原料, 原则流程如图 1 所示.

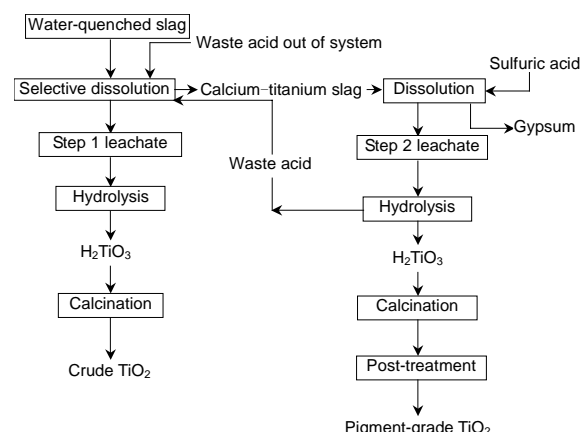


图 1 含钛高炉渣制取钛白的原则流程图

Fig.1 Principal flow chart for preparation of TiO_2 pigment from Ti-bearing slag

2.2 机械活化

分别采用行星式球磨机和搅拌球磨对酸浸渣(一段浸出渣)进行机械球磨强化浸出研究。

行星式球磨机(QM-ISP2, 南京大学仪器厂生产), 公转速度 200 r/min, 采用不锈钢磨筒(100 mL)和不锈钢磨球($\Phi 8$ mm), 磨筒自传速度为 500 r/min, 球渣比(质量比)为 20:1. 搅拌磨为自制设备, 采用 $\Phi 6$ mm 的玻璃球为磨介质, 搅拌磨在 50% 硫酸溶液中一定温度下进行。

2.3 酸解

酸解实验在 500 mL 四口烧瓶中进行, 四口分别插入搅拌器、温度计、回流冷凝管和用于加料及取样, 采用油浴加热, 搅拌速度为 500 r/min. 实验时先将一定浓度的 300 mL 硫酸加入反应器中预热至设定温度后, 再按一定的渣酸比(渣与 100% 硫酸的质量比)加入高炉渣或酸浸渣, 计时反应。

采用搅拌磨酸解时, 先加入 50% 硫酸和玻璃球, 升温至设定温度, 加入酸浸渣, 调整搅拌速度至设定值, 计时反应。

2.4 分析及表征

含钛高炉渣及浸出液中 Ti, Al, Mg 等成分分别采用硫酸高铁铵氧化还原滴定法、氟盐置换-EDTA 络合滴定法和 EDTA 络合滴定法进行分析^[13]。

粒度采用 JL-1178 型干法激光粒度仪进行测试, 空气为分散剂, 测试范围 0.046~600 μm 。

采用飞利浦 X'Pert Pro MPD X 射线衍射光谱仪进行物相分析, 采用 Cu 靶, 石墨单色管, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 波长 $\lambda=0.15405600$ nm, 测试范围 $2\theta=20^\circ\sim 70^\circ$ 。

3 结果与讨论

3.1 含钛高炉渣的选择性浸出(一段浸出)

采用 20% 的硫酸, 分别研究了渣酸比和温度对杂质

选择性浸出的影响。

3.1.1 渣酸比对各组分浸出的影响

渣酸比对含钛高炉渣中 Ti 及其他杂质浸出的影响结果见图 2. 渣酸比越小, Ti 及其他杂质酸解越快. 在渣酸比为 1:2.81 时, 反应 10 min 时 Ti, Al, Mg 的酸解率分别为 42.77%, 87.68%, 58.60%; 而当渣酸比为 1:0.67 时, 反应 10 min 时 Ti, Al, Mg 的酸解率则分别为 12.76%, 25.5%, 17.45%. 可以看出, 虽然不同渣酸比时各可溶组分浸出率有很大的差异, 但 Al 与 Ti 的浸出率之比均在 2.00~2.10 之间, 而 Mg 与 Ti 的浸出率之比基本保持在 1.37 左右. 这说明水淬渣浸出时 Al 和 Mg 两种杂质优先溶出, 另一方面酸量的变化不能改变杂质与 Ti 之间的相对溶出速度。

3.1.2 反应温度对各组分浸出的影响

反应温度为 80 $^\circ\text{C}$ 时 Ti 及其他杂质的浸出行为见图 3. 结合图 2(b) 可以看出, 温度越高, Ti 及其他杂质酸解越快, 在 80 $^\circ\text{C}$ 下反应 45 min 后, Ti 的酸解率为 46%, 而 Al 的酸解率已接近 100%, Mg 的酸解率为 64%. 同样, 在 80 $^\circ\text{C}$ 浸出时 Al 与 Ti 以及 Mg 与 Ti 的浸出速率之比与 60 $^\circ\text{C}$ 时一致, 这说明温度的变化并不能改变杂质与 Ti 之间的相对溶出速度。

3.2 酸浸渣强化浸出方法的选择

将上述已有 46% Ti 溶出后的酸浸渣进一步用 50% 硫酸浸出(二段浸出), 分别考察了酸浸渣直接酸解、采用行星磨先机械预处理后浸出和采用搅拌磨边磨边浸出 3 种方式对 Ti 酸解的影响, 实验结果见图 4. 酸浸渣直接酸解反应 30 min 后, Ti 的总浸出率(包括一段浸出)为 83%, 但此后浸出很困难, 当反应 4.5 h, Ti 的总浸出率仅为 85%. 酸浸渣经机械球磨预处理后, 浸出效果有明显的改善. 采用行星磨处理 20 min 后经 1 h 浸出, 总酸解率可达 90%, 而采用边磨边浸出 1 h, 总酸解率可达 94%。

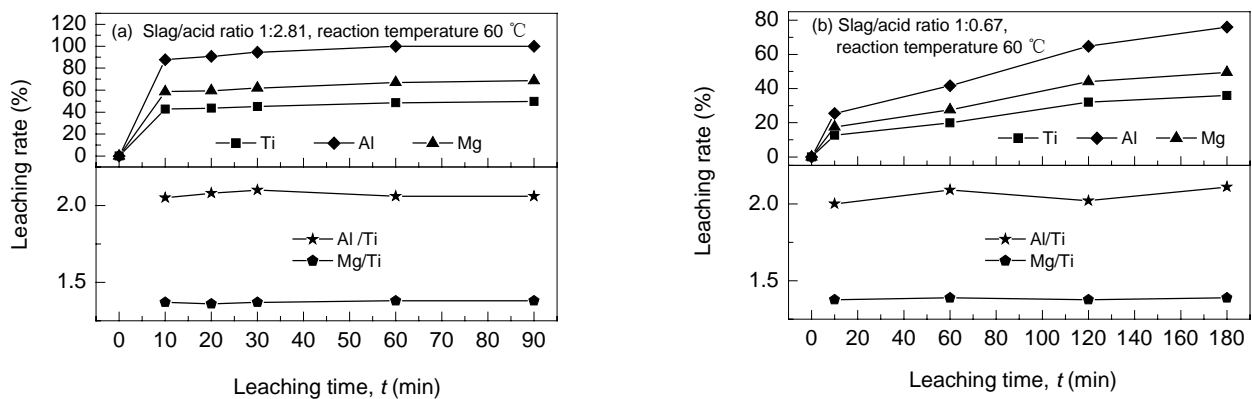


图2 水淬高炉渣中各组分的浸出特征

Fig.2 Leaching characteristics of the components in water-quenched Ti-bearing slag

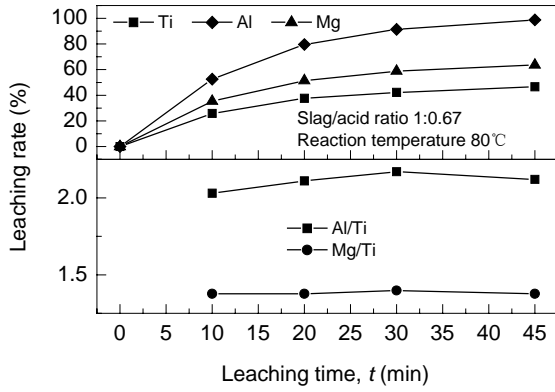


图 3 水淬渣中各组分的浸出特征
Fig.3 Leaching characteristics of the components in water-quenched Ti-bearing slag

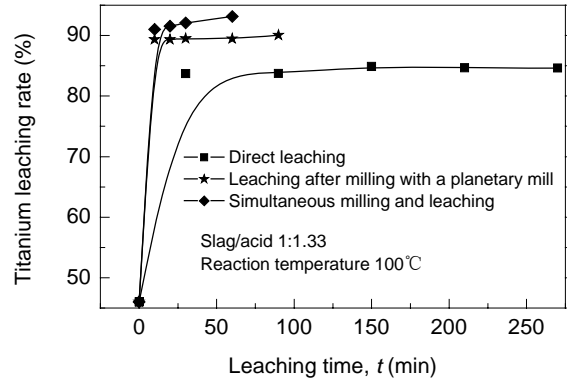


图 4 活化方式对酸浸渣中 Ti 浸出的影响
Fig.4 Effect of mechanical milling facilities on titanium leaching

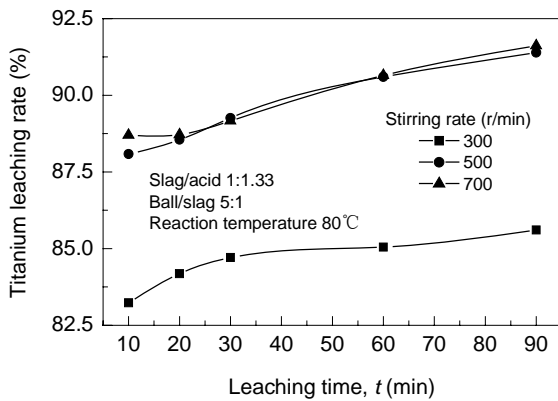


图 5 转速对浸出的影响
Fig.5 Effect of stirring rate on Ti leaching rate during simultaneous milling and leaching

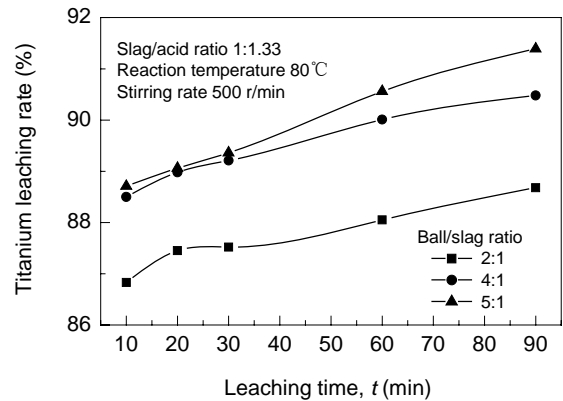


图 6 球渣比对浸出的影响
Fig.6 Effect of ball/slag ratio on Ti leaching rate during simultaneous milling and leaching

3.3 酸浸渣边磨边浸出(二段浸出)

上述研究表明, 搅拌磨边磨边浸出是酸浸渣强化浸出的有效手段, 因此采用 50% 硫酸对酸浸渣边磨边浸出的影响因素进行了研究.

3.3.1 搅拌磨转速对浸出的影响

不同搅拌磨转速对酸解影响的实验结果见图 5. 当转速 ≥ 500 r/min 时酸解速率差别不大, 但当转速下降至 300 r/min 时, 酸解速率明显下降.

3.3.2 球渣比对浸出的影响

不同球渣比对酸解影响的实验结果见图 6, 球渣比越大, 酸解效果越好. 当球渣比从 2:1 增加到 4:1 时, 初期的酸解速率有明显的提高, 但继续增加球渣比对酸解改善不大.

3.3.3 温度对浸出的影响

温度对浸出影响的实验结果见图 7. 温度越高, 酸解速率越快, 当温度为 50 °C 时, 反应 90 min 的酸解率为 82.48%, 当温度升到 90 °C 时酸解率提高到 94.5%,

但当温度继续升高到 100 °C 时酸解率几乎没有变化.

3.4 表征

3.4.1 X 射线衍射分析

图 8 为水淬渣及经过处理后的水淬含钛高炉渣的 XRD 谱. 可以看出, 水淬渣中大部分物相为非晶态, 仅有少量为晶态[图 8(a), 主要为 CaTiO_3]; 在 1000 °C 焙烧 5 h 再自然冷却后主要晶态物相为钛酸钙和富钛透辉石[图 8(b)]; 当水淬渣中钛酸解率达 85% 时, 未反应渣中含钛物相也主要是 CaTiO_3 [图 8(c)].

3.4.2 粒度分析

对图 4 中不同浸出方式下的酸浸渣在浸出过程中平均粒径随反应时间的变化进行了监测, 结果见图 9. 直接酸解时, 随着反应时间的增加, 平均粒径基本保持在 8~9 μm , 当浸出 20 min 后 Ti 几乎不再溶出(图 4); 经行星磨处理后前 30 min 浸出的平均粒径明显减小, 之后平均粒径维持在 4~5 μm , 相应的浸出在前期较快, 后期 Ti 几乎没有溶出(图 4); 边磨边浸出时, 当反应 30 min

时平均粒径已达到 2 μm, 继续延长反应时间, 浸出率还会增加(图 4), 这表明酸浸渣中钛酸钙的平均尺寸大约在 2~4 μm 之间, 且被包裹在难溶物相中。

图 10 是不同搅拌磨转速时平均粒径随反应时间的变化。随着转速增大, 玻璃球对高炉渣颗粒的摩擦力与剪切力增大, 酸浸渣的平均粒径减小, 相应地浸出率加

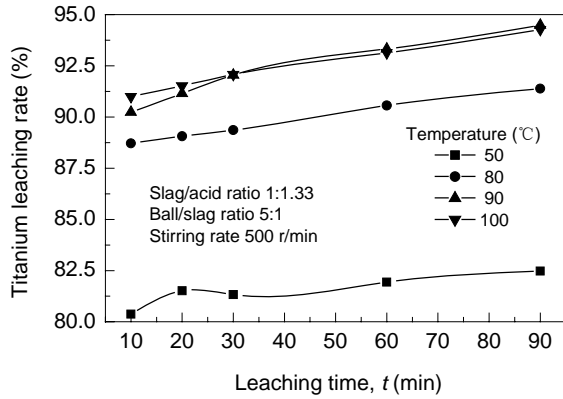


图 7 温度对浸出的影响
Fig.7 Effect of reaction temperature on Ti leaching during simultaneous milling and leaching

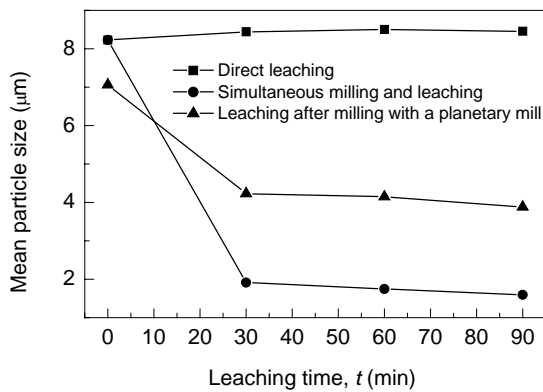


图 9 酸浸渣浸出过程中平均粒径的变化
Fig.9 Variation of mean particle size of acid-leaching slag with leaching time

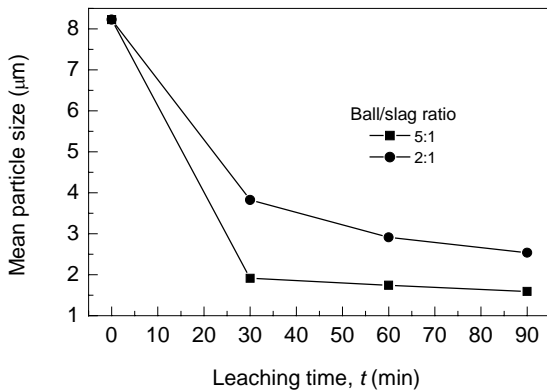


图 11 搅拌磨球渣比对酸浸渣平均粒径的影响
Fig.11 Effect of ball/slag ratio on mean particle size of acid-leaching slag

快(图 5)。尽管两种搅拌速度下粒径相差很小, 但浸出率却差别较大, 这说明浸出对粒径的变化非常敏感。

图 11 是不同球渣比时平均粒径随反应时间的变化。球渣比越大, 球与高炉渣之间的撞击机率越大, 渣的平均粒径越小, 细小的钛酸钙晶体被暴露出来的越多, 酸解越快(图 6)。

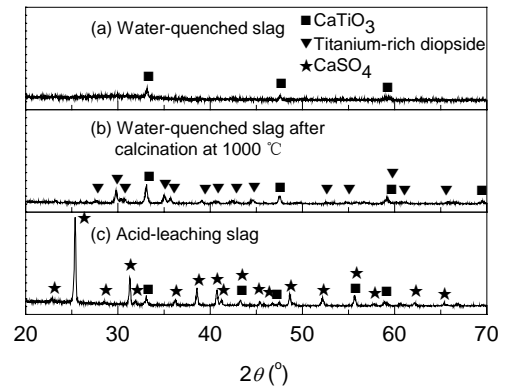


图 8 高炉渣经不同方式处理后的 X 射线衍射图谱
Fig.8 X-ray diffraction patterns for Ti-bearing slag treated with different methods

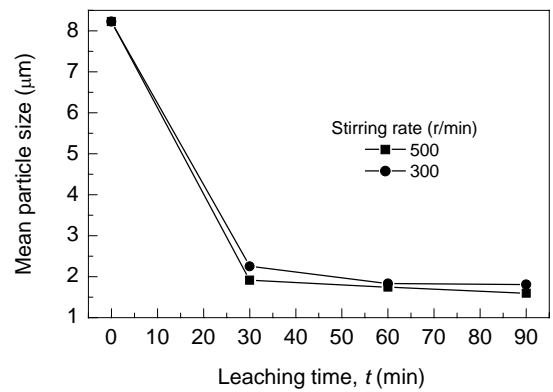


图 10 搅拌磨转速对酸浸渣平均粒径的影响
Fig.10 Effect of stirring speed on mean particle size of acid-leaching slag

3.5 讨论

对水淬渣酸解的研究结果表明, 在一段浸出初期, Ti, Mg, Al 的溶出比例基本保持一定, 与自然冷却高炉渣的溶出^[4,5]有很大差异, 说明这几种成分与其他成分(如 Ca, O 等)大部分是以非晶态的形式存在。非水淬的含钛高炉渣中 Ti 的主要物相是钛酸钙、富钛透辉石和重钛酸镁^[14]。高温熔融的高炉渣经水淬后, 其结构发生了很大的变化[图 8(a)], 反应活性比目前所报道的未水淬高炉渣有很大的提高, 这说明水淬是强化含钛高炉渣浸出的有效手段。

当水淬渣中的钛浸出率超过 85%以后, 浸出缓慢。XRD 分析证实未反应渣的物相主要为 CaTiO₃。研究表

明,提高反应温度和硫酸浓度对这部分渣的浸出都没有影响,说明这阶段的浸出受固膜扩散限制.杜鹤桂^[15]认为,当炉渣冷却速度较快时,形成的 CaTiO_3 具有较宽的粒径分布,甚至有 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的雏晶.本研究中估计经水淬后,大约有15%的 CaTiO_3 以 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 的细小雏晶存在,并被其他难溶于酸的物种所包裹.显然边磨边浸出的方法是解决此问题的有效方法,在搅拌磨浸出过程中未反应渣的粒度变化也证明了这一点(图9~11).

一段浸出中水淬高炉渣的溶出顺序是:首先是含钛、铝和镁等非晶态物料的快速溶出,然后是被包裹的小晶粒钛酸钙的缓慢溶出.

另外需要指出的是,本研究中边磨边浸出强化浸出的原因除了与细化有关外,还可能与高炉渣的结构变化有关.但由于水淬渣为非晶态且酸浸渣中生成物硫酸钙的部分衍射峰与钛酸钙的重叠,难以计算晶格畸变,因此还不能确定机械活化对强化浸出的贡献.

4 结论

(1) 采用水淬的方法可显著改善含钛高炉渣的酸解性能.

(2) 采用20%硫酸进行一段浸出时,当Ti的浸出率达到46%时,Al几乎全部溶出,Mg有64%溶出.

(3) 水淬渣中有15%左右钛酸钙形成 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 的雏晶,且被难溶物所包裹,浸出缓慢.

(4) 对酸浸渣的强化浸出方法的研究表明,边磨边浸出的效果最好.优化工艺条件为50%硫酸,渣酸比1:1.33,反应温度 $90\ ^\circ\text{C}$ 左右,球渣比5:1,搅拌磨转速

500 r/min, Ti的最终酸解率可达到94%以上.

参考文献:

- [1] 王晓丽,柳晓明,文书明.攀枝花高炉渣的综合利用研究状况[J].国外金属矿选矿,2000,37(3):15-17.
- [2] 王明华,都兴红,隋智通.硫酸法由富钛高炉渣中提取钛[J].矿产综合利用,2000,25(4):5-8.
- [3] 段成龙,米安康,张群燕,等.攀西钛资源的利用[J].矿产综合利用,2000,25(2):30-33.
- [4] 陈启福.攀钢高炉渣提取 TiO_2 及 Sc_2O_3 扩大试验[J].钢铁钒钛,1995,16(3):64-68.
- [5] 刘晓华,隋智通.含钛高炉渣加压酸解[J].中国有色金属学报,2002,12(6):1281-1284.
- [6] 刘晓华,隋智通.含钛高炉渣酸解动力学[J].金属学报,2003,39(3):293-296.
- [7] 王明华,都兴红,隋智通.硫酸分解富钛精矿的反应动力学[J].中国有色金属学报,2001,11(1):131-134.
- [8] 李玉海,姜太平,隋智通.含钛高炉渣中钛组分选择性富集及钒钛矿结晶行为[J].中国有色金属学报,2000,10(5):719-722.
- [9] 马俊伟,隋智通,陈丙辰.攀钢含钛高炉渣的综合利用[J].金属矿山,1999,27(10):42-47.
- [10] 彭兵,易文质,彭及.攀枝花钢铁公司高炉渣综合利用的一条途径[J].矿产综合利用,1997,22(6):26-30.
- [11] 拉斯科林.湿法冶金[M].张镛,夏润身,等译.北京:原子能出版社,1984.31-32.
- [12] 唐振宁.钛白粉的生产与环境治理[M].北京:化学工业出版社,2000.223-227.
- [13] 洛阳耐火材料研究所.耐火材料化学分析[M].北京:冶金工业出版社,1984.253-271.
- [14] 冯成建,张建树.采用攀钢高炉渣制取碳化钛的试验研究[J].矿产综合利用,1997,22(6):34-41.
- [15] 杜鹤桂.高炉渣冶炼钒钛磁铁矿原理[M].北京:科学出版社,1996.127-129.

A Two-step Sulfuric Acid Leaching Process of Ti-bearing Blast Furnace Slag

YAN Fang, LI Chun, LIANG Bin

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China)

Abstract: The leaching behavior of water-quenched Ti-bearing blast furnace slag in sulfuric acid was investigated. The leaching process proceeded fast in the initial period, as shown by the dissolution results of aluminum and magnesium compounds, and part of amorphous titanium compounds. The leaching reaction was slowed down in the last period due to the formation of insoluble layer over the un-reacted calcium titanate particles. A two-step leaching process was designed, in which the slag was pre-leached with a 20% sulfuric acid solution. The pre-leaching could dissolve most of aluminum, about 64% of magnesium and 46% of titanium. The residue of pre-leaching was further leached with the help of mechanical milling. The two-step leaching operation resulted in a total Ti leaching rate over 94%.

Key words: titanium-bearing blast furnace slag; sulfuric acid dissolution; milling; leaching