

## 硫酸氢铵焙烧高钛渣提取 $\text{TiO}_2$

隋丽丽<sup>1,2</sup>, 翟玉春<sup>1</sup>

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819;

2. 沈阳医学院 基础医学院化学系, 沈阳 110034)

**摘要:** 通过 X 射线衍射和扫描电镜, 分析高钛渣的物相结构。通过单因素试验, 研究原料粒度、硫酸氢铵与钛渣质量比、焙烧温度和焙烧时间对  $\text{TiO}_2$  提取率的影响。正交实验结果表明: 各因素对二氧化钛提取率的影响由大到小的顺序为焙烧温度、焙烧时间、硫酸氢铵与钛渣质量比。最佳的试验条件如下: 硫酸氢铵与钛渣质量比 4:1、焙烧温度 480 °C、焙烧时间 60 min、原料粒度 45~53  $\mu\text{m}$ 。在最佳实验条件下,  $\text{TiO}_2$  的提取率可达到 85%。

**关键词:** 硫酸氢铵; 高钛渣;  $\text{TiO}_2$ ; 焙烧

中图分类号: TF111

文献标志码: A

## Extraction of $\text{TiO}_2$ from high titanium slag through roasting by ammonium bisulfate

SUI Li-li<sup>1,2</sup>, ZHAI Yu-chun<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Department of Chemistry, Shenyang Medical College, Shenyang 110034, China)

**Abstract:** By energy-dispersive X-ray and SEM analysis, the phase structural characteristics of high titanium slag were analyzed. Through single factor experiments, the effects of material particle size, mass ratio of ammonium bisulfate to ore, roasting temperature and roasting time on the extracting rate of  $\text{TiO}_2$  were investigated. The results of orthogonal experiments show that the sequence of each factor affecting the extracting rate of  $\text{TiO}_2$  is as follows: roasting temperature, roasting time, mass ratio of ammonium bisulfate to high titanium slag. The optimum technological conditions are obtained as mass ratio of ammonium bisulfate to ore of 4:1, roasting temperature of 480 °C, roasting time of 60 min and material particle size of 45–53  $\mu\text{m}$ . The extracting rate of  $\text{TiO}_2$  is about 85% under the optimum conditions.

**Key words:** ammonium bisulfate; high titanium slag;  $\text{TiO}_2$ ; roasting

$\text{TiO}_2$  是一种重要的无机化工产品, 广泛应用于涂料、油墨、塑料和橡胶等行业<sup>[1-5]</sup>。工业生产二氧化钛的方法主要有硫酸法和氯化法。硫酸法技术比较成熟, 设备简单, 操作容易掌握, 投资成本低。但硫酸法工序多、流程长, 水的耗量大, 副产物多, 硫酸酸雾等对环境污染很大<sup>[6-9]</sup>。氯化法对环境污染程度只有硫酸法的十分之一, 生产能力易于扩大, 连续化自动化程度高, 劳动生产率高。但是氯化法需要使用富钛料, 投资成本高, 工艺难度大, 设备材料难以维修, 这些

均影响氯化法的发展与推广<sup>[10-15]</sup>。因此, 探索制备二氧化钛的新技术具有重要的现实意义。

我国四川攀西地区含有丰富的钒钛磁铁矿资源, 经过高炉冶炼得到生铁, 而钛则排放到渣中, 攀钢每年要排放 300 万 t 该种高钛渣, 堆积如山, 污染环境, 所以高钛渣的堆积问题亟待解决<sup>[16-18]</sup>。利用高钛渣生产钛白( $\text{TiO}_2$ ), 可以减少或者消除副产物绿矾, 省去结晶分离工序, 降低能耗和时间, 同时解决了环境污染的问题。

本文作者提出硫酸氢铵法焙烧高钛渣的工艺, 探讨原料粒度、硫酸氢铵与钛渣质量比、焙烧温度和焙烧时间对 TiO<sub>2</sub> 提取率的影响, 确定了最佳工艺参数。利用硫酸氢铵焙烧高钛渣原料成本低, 生产设备腐蚀程度低, 环境污染小, 硫酸氢铵可以循环使用。而且溶液中富集了铝、镁等有价值组元, 为后续铝、镁提取创造了有利条件, 是实现高钛渣资源综合利用的第一步。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

采用四川某地高钛渣, 经过破碎、球磨后用于实验, 其化学组成见表 1。高钛渣的主要成分是 TiO<sub>2</sub>, 其含量为 48.65%。高钛渣的 XRD 谱如图 1 所示。主要物相为固溶镁和铁的黑钛石(Mg<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和复杂的硅酸盐相 Al<sub>2</sub>Ca(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>。

表 1 高钛渣的主要化学组成

Table 1 Chemical composition of high titanium slag (mass fraction, %)

| TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe   | SiO <sub>2</sub> | MgO  | CaO  | Mn   |
|------------------|--------------------------------|------|------------------|------|------|------|
| 48.65            | 14.30                          | 3.71 | 17.55            | 7.50 | 5.70 | 0.77 |

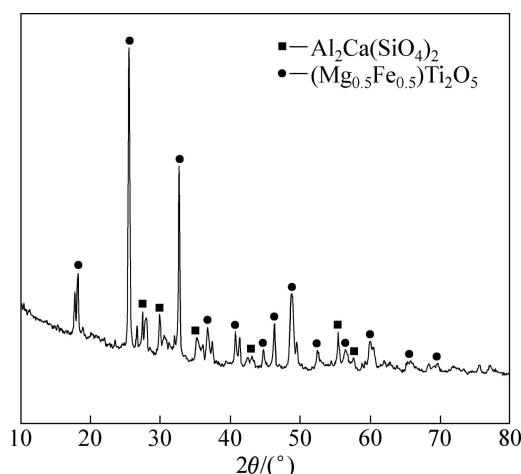
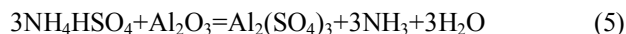


图 1 高钛渣的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of high titanium slag

### 1.2 实验原理

高钛渣与硫酸氢铵在焙烧过程中发生的主要化学反应<sup>[19]</sup>如下:



硫酸氢铵与 TiO<sub>2</sub>、FeO、MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应, 经过溶出进入溶液中; 硫酸氢铵与 CaO 反应得到不溶产物 CaSO<sub>4</sub>, 与 SiO<sub>2</sub> 一起残留在渣相中。

### 1.3 实验过程

将高钛渣和硫酸氢铵混合均匀放入坩埚后置于电阻丝加热炉中, 加热至实验所需温度, 保温一定时间后取出, 冷却至室温, 向熟料中加入一定量的蒸馏水溶出, 溶出温度为 70 °C, 固液质量比为 1:4, 搅拌速率为 400 r/min, 溶出 60 min 后, 抽滤得到钛液和滤渣, 烘干滤渣。溶液中 TiO<sub>2</sub> 的含量采用硫酸高铁铵滴定法测定, 并按式(6)计算 TiO<sub>2</sub> 的提取率:

$$\alpha(\text{TiO}_2) = \frac{m'(\text{TiO}_2)}{m(\text{TiO}_2)} \quad (6)$$

式中:  $\alpha(\text{TiO}_2)$  为 TiO<sub>2</sub> 的提取率;  $m'(\text{TiO}_2)$  为滤液中 TiO<sub>2</sub> 的质量;  $m(\text{TiO}_2)$  为高钛渣中 TiO<sub>2</sub> 的总质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素试验

#### 2.1.1 原料粒度对 TiO<sub>2</sub> 提取率的影响

在硫酸氢铵与钛渣质量比为 6:1、焙烧温度为 500 °C、焙烧时间为 2 h 的实验条件下, 考察原料粒度与 TiO<sub>2</sub> 提取率的关系, 结果如图 2 所示。

从图 2 可知, 随着钛渣粒度的逐渐减小, 其提取率逐渐提高, 所以钛渣粒度对 TiO<sub>2</sub> 提取率的影响很大。化学反应速率和颗粒的比表面积成正比, 钛渣变细后, 增加了反应的接触面积, 加速了分子之间的有效碰撞, 提高了反应速度。当钛渣粒度为 45~53 μm 时, TiO<sub>2</sub> 提取率可达到 80.75%, 所以钛渣粒度控制在 45~53 μm 最佳。

#### 2.1.2 硫酸氢铵与高钛渣质量比对 TiO<sub>2</sub> 提取率的影响

在原料粒度为 45~53 μm、焙烧温度为 500 °C、焙烧时间为 2 h 的实验条件下, 考察硫酸氢铵与高钛渣质量比与 TiO<sub>2</sub> 提取率的关系, 结果如图 3 所示。硫酸氢铵与高钛渣质量比的选择与高钛渣的化学成分密切相关, 在反应过程中, 硫酸氢铵可与高钛渣中的钛、镁、铁、铝和钙等反应, 溶出后大部分物质进入溶液

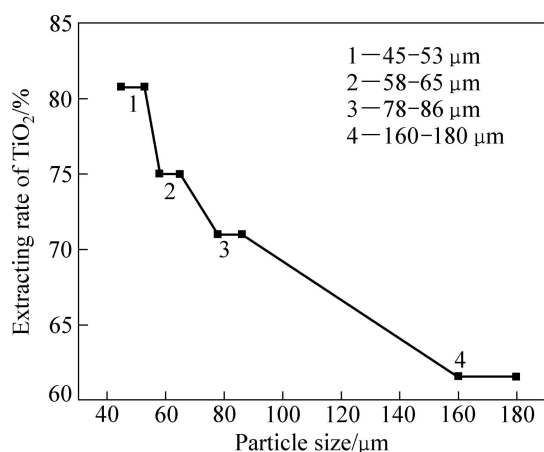


图 2 原料粒度对 TiO<sub>2</sub> 提取率的影响

Fig. 2 Effect of particle size of materials on extracting rate of TiO<sub>2</sub>

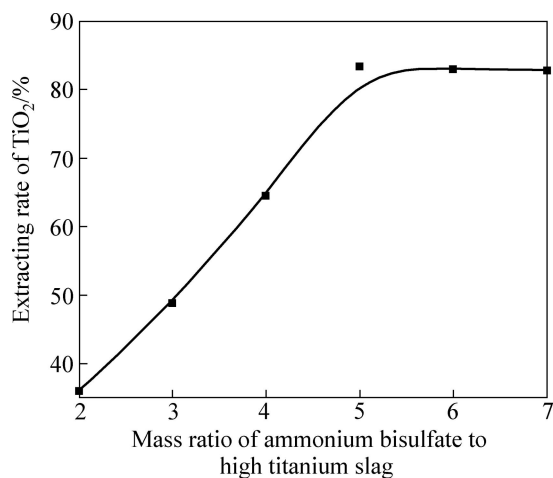


图 3 硫酸氢铵与高钛渣质量比对 TiO<sub>2</sub> 提取率的影响

Fig. 3 Effect of mass ratio of ammonium bisulfate to high titanium slag on extracting rate of TiO<sub>2</sub>

中, 所以实际反应过程很复杂, 除了根据计算来推断其硫酸氢铵用量, 还应通过实验进行验证。

从图 3 可知, 随着硫酸氢铵与高钛渣质量比的增加, TiO<sub>2</sub> 提取率是逐渐提高的, 当硫酸氢铵与高钛渣的质量比为 5:1 时, TiO<sub>2</sub> 提取率最高, 达到 83.35%, 再增加质量比, 其提取率基本不再提高, 综合考虑原料成本, 此质量比控制在 5:1 为宜。

### 2.1.3 焙烧温度对 TiO<sub>2</sub> 提取率的影响

在原料粒度为 45~53 μm、硫酸氢铵与钛渣质量比为 5:1、焙烧时间为 2 h 的实验条件下, 考察焙烧温度与 TiO<sub>2</sub> 提取率的关系, 结果如图 4 所示。

从图 4 可知, 随着焙烧温度的提高, TiO<sub>2</sub> 提取率不断增大, 说明焙烧温度对 TiO<sub>2</sub> 提取率影响很大。焙烧温度在 350 °C 时基本不发生反应; 当焙烧温度升高

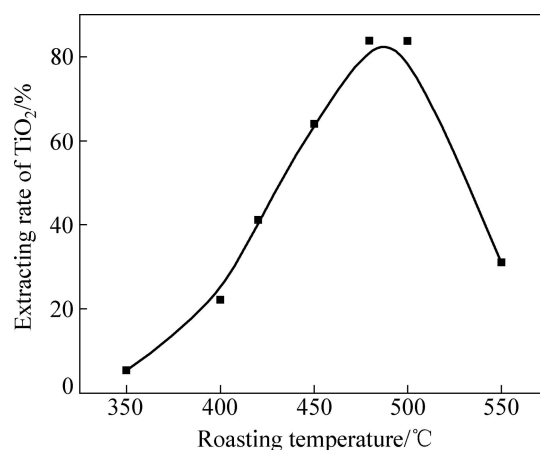


图 4 焙烧温度对 TiO<sub>2</sub> 提取率的影响

Fig. 4 Effect of roasting temperature on extracting rate of TiO<sub>2</sub>

到 480 °C 时, 提取率最高, 达到 83.75%, 考虑到能耗, 选取 480 °C 为最佳焙烧温度。

### 2.1.4 焙烧时间对 TiO<sub>2</sub> 提取率的影响

在原料粒度为 45~53 μm、硫酸氢铵与高钛渣质量比为 5:1、焙烧温度为 480 °C 的实验条件下, 考察焙烧时间与 TiO<sub>2</sub> 提取率的关系, 结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 随着焙烧时间的延长, TiO<sub>2</sub> 的提取率不断提高。当焙烧时间为 60 min 时, TiO<sub>2</sub> 提取率达到 84%, 继续时间延长, 提取率基本保持不变, 在保证较高提取率的前提下尽可能缩短反应时间, 所以焙烧时间控制在 60 min 为宜。

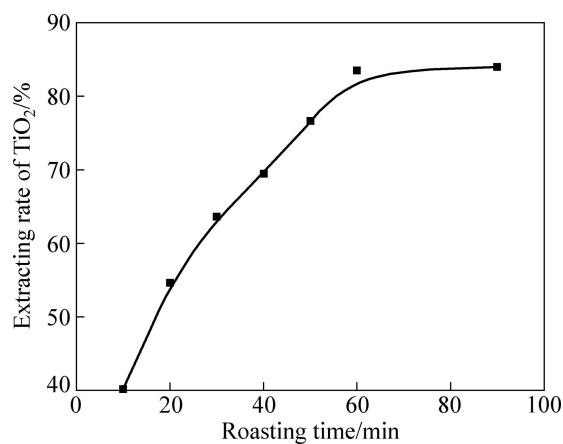


图 5 焙烧时间对 TiO<sub>2</sub> 提取率的影响

Fig. 5 Effect of roasting time on extracting rate of TiO<sub>2</sub>

## 2.2 正交实验结果与分析

影响 TiO<sub>2</sub> 提取率的因素较多, 采用正交设计可确定相关因素对 TiO<sub>2</sub> 提取率的影响, 从而寻找最佳的工

艺参数。根据高钛渣提取率的探索性实验, 选择硫酸氢铵与钛渣质量比、焙烧时间和焙烧温度 3 个因子进行 3 水平正交实验。固定实验条件: 原料粒度 45~53 μm、溶出固液质量比 1:4、溶出温度 70 ℃、搅拌速率 400 r/min、溶出时间为 60 min, 以 TiO<sub>2</sub> 提取率为评价指标进行正交实验, 实验结果如表 2 所列。

采用极差法对正交实验结果进行统计分析, 由极差  $R$  的大小可知: 1) 在各因素选择的范围内, 影响 TiO<sub>2</sub> 提取率各因素由大到小的顺序为焙烧温度、焙烧时间、硫酸氢铵与高钛渣质量比, 即焙烧温度的影响最显著, 其次是焙烧时间和硫酸氢铵与高钛渣质量比; 2) 用硫酸氢铵焙烧高钛渣提取 TiO<sub>2</sub> 的最佳实验条件如下: 硫酸氢铵与钛渣质量比 4:1、焙烧时间 60 min、焙烧温度 480 ℃。在此最佳实验条件下进行稳定性实验, TiO<sub>2</sub> 的提取率达到 85%。

表 2 从高钛渣中提取 TiO<sub>2</sub> 正交实验结果与分析  
Table 2 Results and analysis of orthogonal test for extracting TiO<sub>2</sub> from high titanium slag

| Sample No. | Roasting temperature/℃ | Roasting time/min | $x$   | $\alpha(\text{TiO}_2)/\%$ |
|------------|------------------------|-------------------|-------|---------------------------|
| 1          | 420                    | 20                | 3:1   | 41.43                     |
| 2          | 420                    | 40                | 4:1   | 44.74                     |
| 3          | 420                    | 60                | 5:1   | 44.46                     |
| 4          | 450                    | 40                | 3:1   | 48.23                     |
| 5          | 450                    | 60                | 4:1   | 70.13                     |
| 6          | 450                    | 20                | 5:1   | 49.23                     |
| 7          | 480                    | 60                | 3:1   | 56.50                     |
| 8          | 480                    | 20                | 4:1   | 55.62                     |
| 9          | 480                    | 40                | 5:1   | 69.47                     |
| Average 1  | 43.54                  | 48.76             | 48.72 |                           |
| Average 2  | 55.86                  | 54.15             | 56.83 |                           |
| Average 3  | 60.53                  | 57.03             | 54.39 |                           |
| $R$        | 16.99                  | 8.27              | 5.67  |                           |

$x$  is mass ratio Mass rate of ammonium bisulfate to high titanium slag.

2.3 滤渣的成分分析

滤渣经洗涤至中性, 取样进行成分分析, 结果如表 3 所列。由表 3 可知, 滤渣的主要成分是 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 含量很低。滤渣通过 X 射线衍射分析(见图 6), 主要物相为 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>Ca(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 Ca(Mg,Al)(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 含钛矿物峰消失, 这说明高钛渣经硫酸氢铵处理后, 含钛矿物几乎反应完全, 剩余硅酸盐相残留在渣中。

图 7 所示为高钛渣和滤渣经过喷金处理后的 SEM

像。由图 7(a)可以看出, 高钛渣的表观结构致密, 表面粗糙, 形状不规则。由图 7(b)可知, 经过硫酸氢铵反应后, 滤渣表面凹凸不平, 高钛渣的形貌被破坏, 硅酸盐相大部分以 SiO<sub>2</sub> 形式存在, 这为后续 SiO<sub>2</sub> 的提取奠定了基础。

表 3 滤渣的主要化学组成  
Table 3 Chemical composition of residue (mass fraction, %)

| TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | MgO  | CaO   |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-------|
| 10.08            | 9.10                           | 1.54                           | 54.15            | 5.55 | 11.31 |

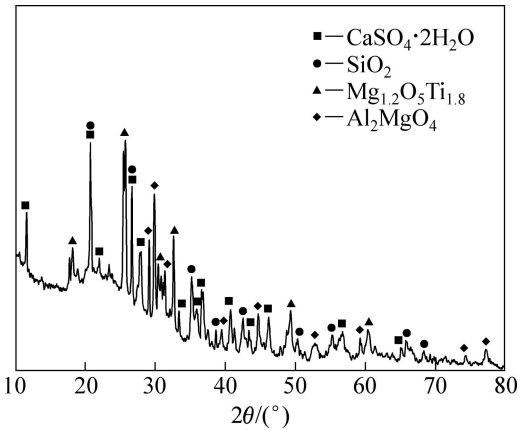


图 6 滤渣的 XRD 谱  
Fig. 6 XRD pattern of residue

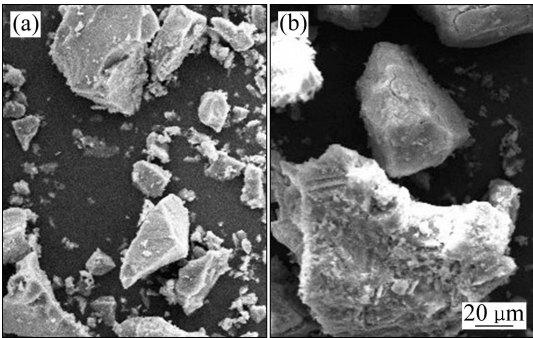


图 7 高钛渣和滤渣的 SEM 像  
Fig. 7 SEM image of high titanium slag (a) and residue (b)

3 结论

1) 综合单因素实验和正交实验得到硫酸氢铵法焙烧高钛渣提取 TiO<sub>2</sub> 的最佳实验条件如下: 硫酸氢铵与高钛渣质量比 4:1、焙烧温度 480 ℃、焙烧时间 60 min、原料粒度 45~53 μm。按照最佳条件进行稳定性实验, TiO<sub>2</sub> 的提取率达到 85%。

2) 焙烧后的渣中富集了  $\text{SiO}_2$  和硫酸钙, 在钛液中获得铝和镁, 为后续硅、钙、铝和镁的提取创造了有利条件。

## REFERENCES

- [1] ZHANG Wen-sheng, ZHU Zhao-wu, CHENG Chu-yong. A literature review of titanium metallurgical processes[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(3): 177–188.
- [2] LIU Shui-shi, GUO Yu-feng, QIU Guan-zhou, JIANG Tao, CHEN feng. Preparation of Ti-rich material from titanium slag by activation roasting followed by acid leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(4): 1174–1178.
- [3] 张树立. 酸溶性钛渣制取钛白工业试验[J]. 钢铁钒钛, 2005, 26(3): 33–36.  
ZHANG Shu-li. Industrial experiment of producing titanium white by acid dissolved titanium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2005, 26(3): 33–36.
- [4] 刘晓华, 隋智通. 含 Ti 高炉渣加压酸解[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1281–1284.  
LIU Xiao-hua, SUI Zhi-tong. Leaching of Ti bearing blast furnace slag by pressuring[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1281–1284.
- [5] ZHANG Yong-jie, QI Tao, ZHANG Yi. A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(1): 52–56.
- [6] GRZMIL B U, GRELA D, KIC B. Hydrolysis of titanium sulphate compounds[J]. Chemical Papers, 2008, 62(1): 18–25.
- [7] 王 斌, 程晓哲, 韩可喜, 秦兴华, 马 勇. 酸溶性钛渣酸解性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2009, 30(2): 6–11.  
WANG Bin, CHENG Xiao-zhe, HAN Ke-xi, QIN Xing-hua, MA Yong. Research of acidolysis performance of acid soluble titanium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2009, 30(2): 6–11.
- [8] 李 亮. 攀枝花钒钛磁铁矿深还原渣酸解工艺研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(6): 52–54.  
LI Liang. Study on acid hydrolysis process of deep reduction slag of Panzhihua V-timagnetite[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2010, 42(6): 52–54.
- [9] ZHANG S C, NICOL M J. Kinetics of the dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1/4): 196–204.
- [10] 景建林, 张全忠, 邱礼有, 梁 斌. 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.
- JING Jian-lin, ZHANG Quan-zhong, QIU Li-you, LIANG Bin. An investigation on the liquid phase digestion of ilmenite in sulfate process  $\text{TiO}_2$  pigment production[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2003, 19(4): 337–343.
- [11] ZHOU Zhong-cheng, RUAN Jian-ming, ZOU Jian-peng, LI Song-lin, FU Nai-ke. Preparation of nanosized rutile  $\text{TiO}_2$  powders by direct hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$ [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(5): 653–656.
- [12] AKHGAR B N, PAZOUKI M, RANIBAR M, HOSSEINNIA A, KEYANPOUR-RAD M. Preparation of nanosized synthetic rutile from ilmenite concentrate[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(7): 587–589.
- [13] LI Chun, LIANG Bin, WANG Hai-Yu. Preparation of synthetic rutile by hydrochloric acid leaching of mechanically activated Panzhihua ilmenite[J]. Hydrometallurgy, 2008, 91(1/4): 121–129.
- [14] 华一新. 冶金过程动力学导论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 9.  
HUA Yi-xin. Metallurgical process kinetics introduction[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 9.
- [15] 张树立, 程晓哲, 胡鸿飞. 酸溶性钛渣酸解工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2003, 24(1): 39–45.  
ZHANG Shu-li, CHENG Xiao-zhe, HU Hong-fei. Study on digestion technology of acid-dissolved titanium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2003, 24(1): 39–45.
- [16] LIU Xiao-hua, SUI Zhi-tong. Kinetics of leaching Ti-bearing slag by dilute sulphuric acid[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(3): 293–296.
- [17] 刘晓华, 隋智通. 含钛高炉渣制取富钛料新工艺[J]. 内蒙古工业大学学报, 2005, 24(4): 268–271.  
LIU Xiao-hua, SUI Zhi-tong. A new method for preparing rich  $\text{TiO}_2$  materials from Ti-bearing slag[J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology, 2005, 24(4): 268–271.
- [18] DONG Hai-gang, TAO Jiang, GUO Yu-feng, CHEN Jia-lin, FAN Xing-xiang. Upgrading a Ti-slag by a roast-leach process[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113/114: 119–121.
- [19] 隋丽丽, 翟玉春. 硫酸氢铵焙烧高钛渣反应动力学[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 542–546.  
SUI Li-li, ZHAI Yu-chun. Kinetics on reaction of roasting high titanium slag with ammonium bisulfate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 542–546.

(编辑 陈卫萍)