



机械活化-盐酸常压浸出钛铁矿的影响

伍 凌, 陈嘉彬, 钟胜奎, 张晓萍, 刘洁群

(苏州大学 沙钢钢铁学院, 苏州 215021)

摘 要: 采用机械活化-盐酸常压浸出法对钛铁矿进行了选择性浸出, 研究机械活化对钛铁矿的结构、形貌、粒度及浸出效果的影响。结果表明, 机械活化可以细化钛铁矿的粒径, 增加颗粒表面的粗糙度, 从而增大其比表面积; 机械活化可以破坏钛铁矿晶粒的完整性, 并产生大量晶格缺陷, 使晶格膨胀, 上述作用均能强化钛铁矿浸出。最优浸出条件为: 盐酸质量分数 20%, 反应温度 100 °C, 酸矿比 1.2, 钛铁矿活化时间 2 h。最优条件下 Ti 和 Fe 的浸出率分别为 1.07% 和 95.5%, 最终 Ti 和 Si 富集在渣中, 其他元素进入浸出液。将上述得到的富钛渣煅烧获得了品位高于 90% 的人造金红石。

关键词: 钛铁矿; 机械活化; 盐酸; 浸出

中图分类号: TF0

文献标志码: A

Effect of mechanical activation on hydrochloric acid leaching ilmenite at atmospheric pressure

WU Ling, CHEN Jia-bin, ZHONG Sheng-kui, ZHANG Xiao-ping, LIU Jie-qun

(School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215021, China)

Abstract: The elements of ilmenite were selectively leached by mechanical activation and hydrochloric acid leaching at atmospheric pressure, the effect of mechanical activation on the microstructure, morphology, size and leaching results was studied. The results show that mechanical activation can refine the grain size and increase the surface roughness of ilmenite particles, which result in the increase of the specific surface area. The mechanical activation can also disrupt the integrity of ilmenite crystal grains, and induce the formation of a large number of lattice defects, which lead to the lattice expansion. All the above actions can strengthen the leaching of ilmenite. The optimal leaching conditions are as follows: hydrochloric acid of 20% in mass fraction, reaction temperature of 100 °C, hydrochloric acid/ilmenite mass ratio of 1.2:1, and mechanical activation time of 2 h. Under the optimal conditions, the leaching ratios of Ti and Fe are 1.07% and 95.5%, respectively. As a result, Ti and Si are still in the slag, and the other elements are enriched in the lixivium. In addition, the synthetic rutile with the grade of over 90% is obtained by calcinating the above titanium-slag.

Key words: ilmenite; mechanical activation; hydrochloric acid; leaching

随着天然金红石资源的日渐枯竭, 储量丰富的钛铁矿已成为钛工业的主要原料。然而, 钛铁矿中钛的品位较低, 直接冶炼流程长、产能低、三废量大, 因此, 需将其富集成高品位的富钛料, 然后再进行冶炼^[1-3]。目前报道的富集钛铁矿的方法中, 一般都先将钛铁矿在高温下进行预氧化或(和)预还原处理, 然后

再浸出, 将 Ti 和 Fe 等元素分离, 从而达到富集的目的。如 BALDERSON 等^[4]先将部分 Fe(II, III) 还原成单质 Fe, 然后用酸浸出, 从而使 Fe 与 TiO₂ 得到分离; 郭宇峰等^[5-6]先将 Fe(II, III) 还原成单质 Fe, 然后在含氧的氯化铵溶液中将 Fe 进行锈蚀; SINHA^[7]、HU 等^[8-9]和 ZHU 等^[10]将钛铁矿弱氧化、还原后用盐酸浸

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51204114); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2012216); 中国博士后科学基金资助项目(2013M540464, 2014T70543)

收稿日期: 2014-05-07; **修订日期:** 2014-10-17

通信作者: 钟胜奎, 教授, 博士; 电话: 0512-67164815; E-mail: zsk_suda@163.com

出,使得 Fe 与 TiO_2 得到分离。上述方法虽然能将钛铁分离,但都需要高温预处理,而且浸出通常在高温高压下进行,工艺流程复杂。近年来,许多研究者致力于机械活化-酸浸钛铁矿的研究,如 SASIKUMAR 等^[11]研究了印度 Orissa 砂矿型钛铁矿的机械活化-硫酸浸出,CHEN^[12]和 WELHAM 等^[13]研究了澳大利亚砂矿型钛铁矿的机械活化-硫酸浸出,LI 等^[14]研究了攀枝花岩矿型钛铁矿的机械活化-硫酸常压浸出,上述方法工艺流程简单,但钛和铁同时被浸出,分离效果不理想。TAO 等^[15]用盐酸作浸出剂后,上述机械活化-浸出工艺使得钛和铁元素达到了较好的分离效果。

本研究采用机械活化-盐酸常压浸出法对钛铁矿进行浸出,在浸出前不需要高温氧化或还原处理,且浸出在常压下进行,浸出温度较低。主要研究了机械活化对钛铁矿的结构、形貌、粒度及浸出效果的影响。最终将 Ti 和 Si 富集在渣中,而 Fe、Mg、Mn、Al 和 Ca 等富集在浸出液中,将水解钛渣煅烧得到了品位高于 90%的金红石型 TiO_2 。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为攀枝花钢铁有限责任公司钛业分公司生产的钛精矿,矿粉粒度 5~180 μm ,矿粉的主要化学组成见表 1。

表 1 钛铁矿的化学组成

Table 1 Chemical composition of ilmenite (Mass fraction, %)

TiO_2	Fe_T	FeO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MnO_2
47.60	30.57	32.81	7.25	5.64	3.35	1.66	0.70	0.663

Fe_T : Total Fe.

1.2 实验流程

1) 机械活化

机械活化的装置为变频行星式球磨机。按一定的球料比(不锈钢球与钛铁矿质量比分别取 10:1、20:1、30:1 和 40:1)将钛铁矿粉置于不锈钢罐(500 mL)中,每个罐中装有直径为 20、10 和 5 mm 的不锈钢球,3 种球的质量分别为 250、200 和 50 g。设定球磨机转速为 200 r/min,矿粉在空气气氛中活化一定的时间(15、30、60、120 和 180 min)后取出备用。

2) 浸出

取 40 g 活化后的钛铁矿粉置入三口烧瓶中,加入

一定量(HCl 与矿粉质量比分别为 0.9:1、1.2:1、1.5:1 和 1.8:1)不同质量分数(15 %、20 %、25 %和 30 %)的盐酸,然后将三口烧瓶密封,迅速加热至指定温度(80、90、100 和 110 $^{\circ}\text{C}$),浸出一定时间(15、30、60、120 和 180 min)后立即冷却、过滤,检测滤液中各元素的含量;将滤饼用 5%盐酸洗涤 3 次后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h,研磨均匀,将样品在空气中于 800 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 4 h 得人造金红石。

1.3 样品的物理化学表征

采用重铬酸钾滴定法测定浸出液中的铁含量,用硫酸高铁铵滴定法测定浸出渣中的钛含量。采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, IRIS intrepid XSP, Thermo Electron Corporation)测定样品中杂质元素的含量。

采用 Rigaku Ultima VI X 射线衍射仪测定样品的物相,采用 JEOL 公司的 JSM6380 扫描电镜观察样品的形貌,采用 Mastersizer 2000 激光粒度测定仪测定样品的粒度。

2 结果与讨论

2.1 预实验-球料比的选择

图 1 所示为钛铁矿以不同的球料比活化 2 h 后的 SEM 像。由图 1 可知,当球料比为 10:1 时,钛铁矿的粒度相对较粗,且表面光滑,没有达到很好的球磨效果。球料比为 20:1 时,钛铁矿的颗粒细小均匀,表面粗糙。而当球料比为 30:1 及以上时,钛铁矿的颗粒反而变大,活化效果变差,这是由于球料比过高导致物料仅仅是填充在钢球之间的缝隙中,球磨时二者不能充分接触,因此达不到很好的球磨效果。

图 2 所示为钛铁矿以不同的球料比活化 2 h 后的粒径分布图。由图 2 可知,当球料比为 20:1 时,钛铁矿颗粒在细粒区(0.2~4 μm)的分布最多;而当球料比为 30:1 和 40:1 时,钛铁矿颗粒则主要分布在 5~100 μm 的粗粒区,球磨效果反而较差。因此,机械活化的最佳球料比为 20:1 左右。下文中机械活化的球料比均为 20:1。

2.2 机械活化对钛铁矿结构的影响

图 3 所示为钛铁矿在活化不同时间后的 XRD 谱。由图 3 可知,未活化的钛铁矿衍射峰尖锐,除含有主物相 FeTiO_3 (六方晶系,空间群 $R\bar{3}$)外,还含有(Mg, Fe, Al)₆(Si, Al)₄O₁₀(OH)₈ 相,说明部分的 Mg、Al、Si 杂

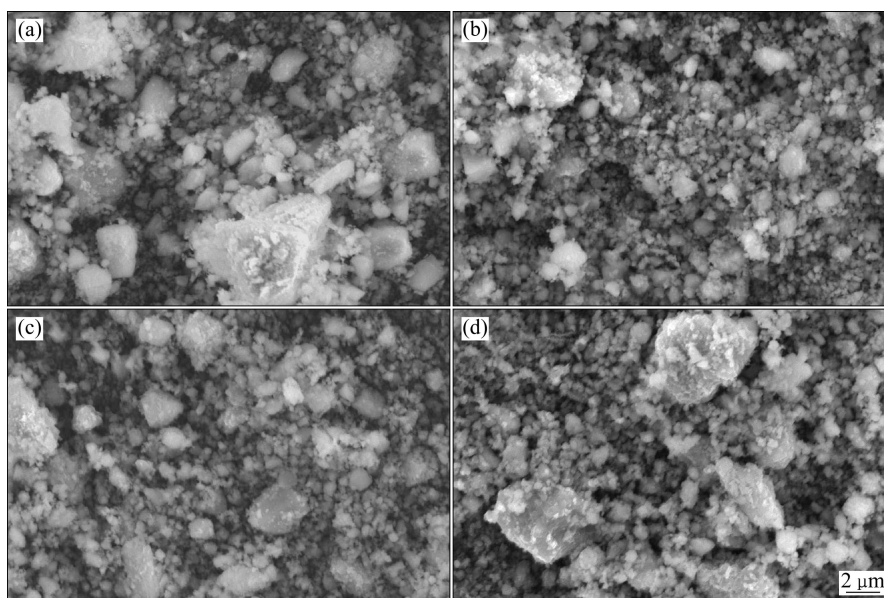


图 1 钛铁矿以不同的球料比活化 2 h 后的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of ilmenite activated for 2 h with ball/ilmenite mass ratio of 10:1 (a), 20:1 (b), 30:1 (c) and 40:1 (d)

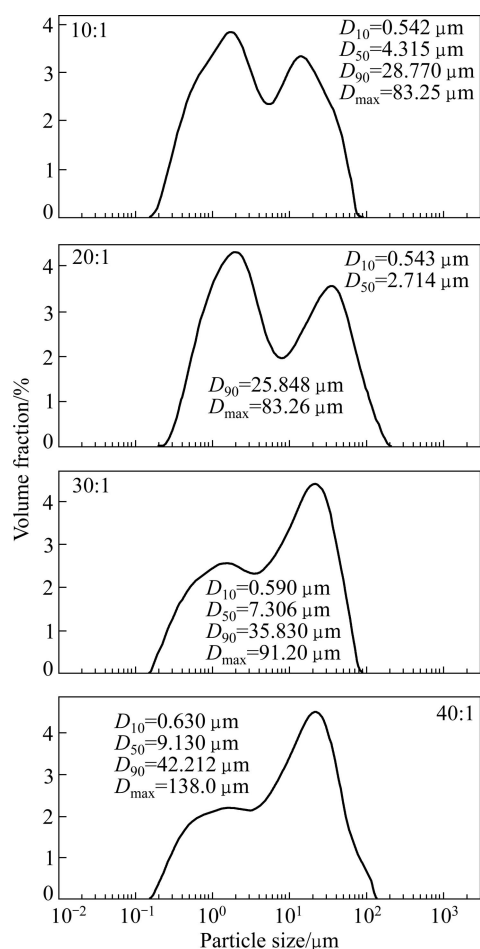


图 2 钛铁矿以不同的球料比活化 2 h 后的粒径分布图

Fig. 2 Particle size distribution of ilmenite activated for 2 h with different ball/ilmenite ratio

质是以晶态形式存在。而在机械活化后,各样品均显示出单一的 FeTiO_3 相,杂相消失。由于 Mg、Al、Si 等杂质元素在常温下机械活化不可能全部进入 FeTiO_3 的晶格,因此,杂相的消失是由其转变成无定形结构引起的。随着活化时间的延长,钛铁矿的衍射峰逐渐宽化,且峰强逐渐变弱,说明机械活化破坏了晶体的完整性,使得晶粒变细,且逐渐无定形化。

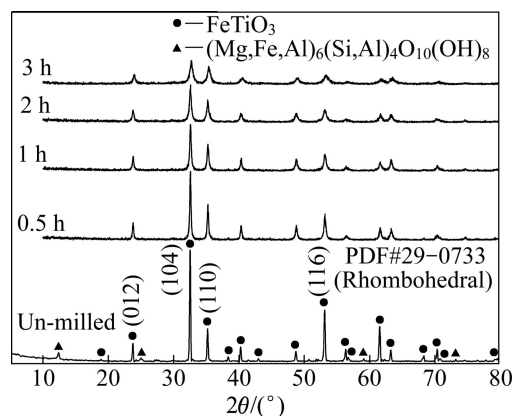


图 3 钛铁矿在活化不同时间后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of ilmenite activated for different times

为了进一步研究机械活化对钛铁矿结构的影响,对样品的晶格常数进行了精修,所得结果见图 4。由图 4 可知,活化时间小于 1 h 时,机械活化主要造成晶格常数 c 变大,而 a 无明显变化(约增大 0.0787%);而在 2 h 以后,晶格常数 a 和 c 均变大,且 a 的变化

趋势反过来大于 c 。说明机械活化首先主要是沿 c 轴方向进行, 继续延长时间则在 a 轴和 c 轴同时进行。

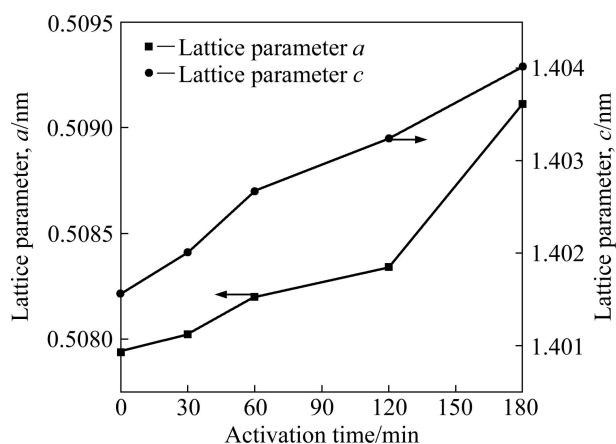


图 4 钛铁矿的晶胞常数随活化时间的变化曲线

Fig. 4 Changing curves of lattice parameters of ilmenite with activation time

晶格膨胀可能是由于大量缺陷的产生而引起, 另外若有 Mg、Al、Mn 等原子掺入到 FeTiO_3 晶格中也能造成其晶格膨胀。

DUNCAN 等^[16]研究表明, 未活化的钛铁矿在基面(0001)的浸出速度更快; 而 LI 等^[17]则发现经机械活化后的钛铁矿在 c 轴方向的应变点是浸出反应的表面活性点, 强化浸出与钛铁矿在 a 轴方向的点阵应变关系不大。由此可见, 机械活化后钛铁矿沿 c 轴的微小点阵应变就可能导致(0001)晶面族的浸出速度大大提高。因此, 从图 4 中 c 轴的变化趋势可以预知, 即便机械活化的时间较短也可大大强化钛铁矿的浸出速度。

2.3 机械活化对钛铁矿形貌的影响

图 5 所示为钛铁矿在活化不同时间后的 SEM 像。由图 5 可知, 未活化的钛铁矿颗粒粗大(约 $100 \mu\text{m}$)且表面光滑; 活化 15~30 min 后的颗粒虽然变细至几个

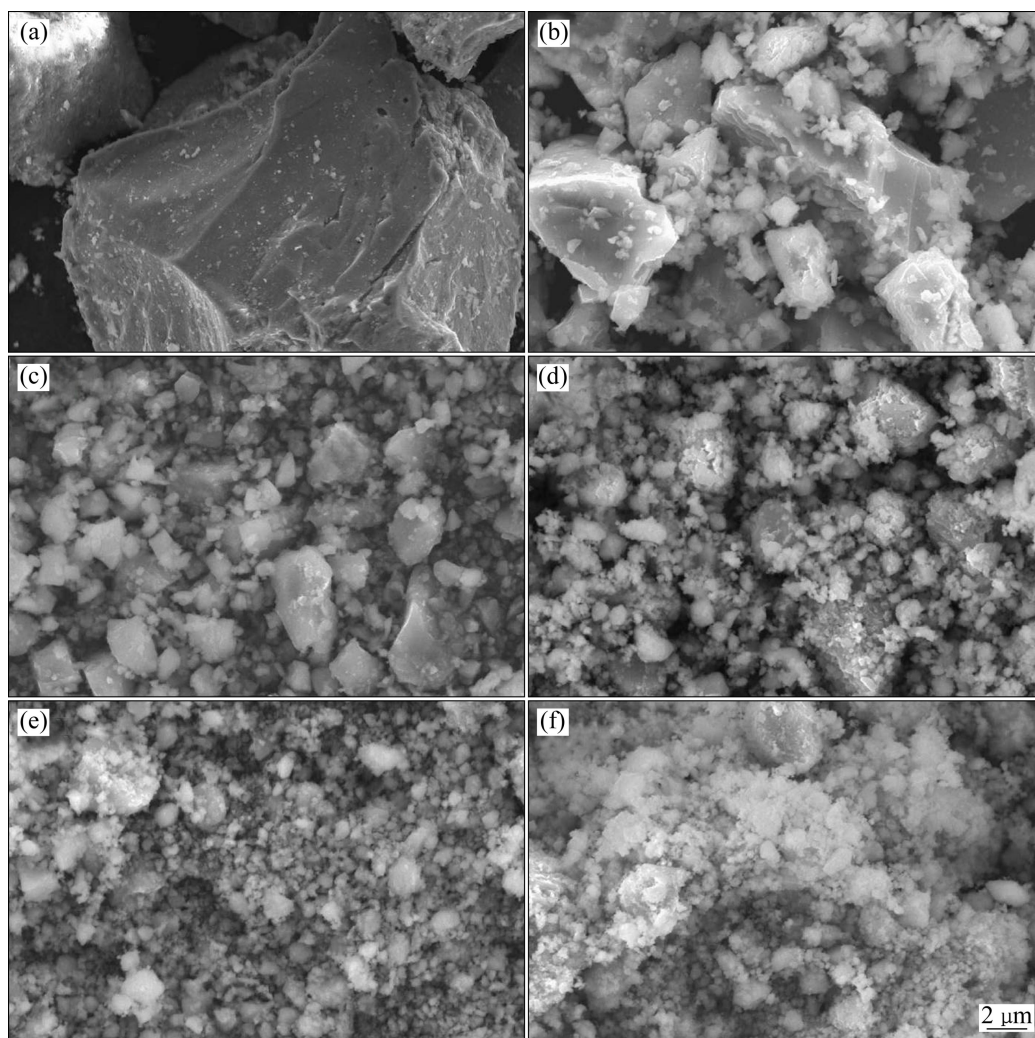


图 5 钛铁矿在活化不同时间后的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of ilmenite activated for 0 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 60 min (d), 120 min (e) and 180 min (f)

微米,但表面仍然很光滑;而活化 60 min 后颗粒的表面则变得粗糙,一直到 120 min,钛铁矿的颗粒变得更加细小和粗糙,粗糙的表面有利于颗粒与浸出剂接触,从而强化浸出;但是,继续延长活化时间将导致颗粒团聚,如活化 180 min 时的钛铁矿就有明显的团聚现象。

2.4 机械活化对钛铁矿粒度及比表面积的影响

图 6 所示为钛铁矿在活化不同时间后的粒径分布图。由图 6 可知,未活化钛铁矿的粒径主要分布在 20~180 μm 之间,而活化之后钛铁矿的粒径则明显变细。活化 30 min 以上时,钛铁矿的粒径存在两个主要的分布区域,分别是 0.2~4 μm 的细粒区和 4~80 μm 粗粒区。从 30~120 min,分布在细粒区的颗粒逐步增多。然而,在 180 min 时,细颗粒发生团聚,分布在粗粒区的颗粒反而增多,这与 SEM 的分析结果一致。

图 7 所示为钛铁矿的中值粒径和比表面积随活化时间的变化曲线。由图 7 可知,钛铁矿的中值粒径 D_{50} 在最初 30 min 内急剧减小,然后随着活化时间的增加而缓慢减小,然而到 180 min 时又反而增大。另一方面,随着活化时间的延长,钛铁矿的比表面积一直增大,只是增大的趋势越来越平缓。未活化钛铁矿的比表面积仅为 0.29 m^2/g ,活化 120 min 时急剧增大到 8.79 m^2/g ,而在 180 min 时为 9.72 m^2/g 。比表面积主要取决于颗粒的形貌和粒度。与活化 120 min 的钛铁矿相比,虽然活化 180 min 的钛铁矿具有更大的 D_{50} 并且还存在着明显的团聚,但其比表面积却大于前者,这与样品在超细粒区的颗粒分布有关,如活化 120 min 钛铁矿的 $D_{10}=0.543 \mu\text{m}$,而活化 180 分钟钛铁矿的 $D_{10}=0.428 \mu\text{m}$ 。比表面积的增大使得钛铁矿颗粒与浸出剂有更大的接触面积,从而可以强化浸出速度。

综上所述,从微观来说,机械活化可以细化钛铁矿的晶粒,并产生大量晶格缺陷,使其晶格膨胀;从宏观来说,机械活化可以减小钛铁矿的粒度,并增加颗粒表面的粗糙度,增大其比表面积。机械活化的上述作用均能使钛铁矿的浸出效率大大提高。另外,在最初的 30 min 内机械活化的效率最高,从形貌和粒度来考虑,最佳活化时间应为 2 h 左右。

2.5 机械活化对各元素浸出率的影响

研究机械活化对元素分离的影响时,所用球料比为 20:1,盐酸的初始质量分数为 20%,酸矿比为 1.2,反应温度 100 $^{\circ}\text{C}$,时间 2 h。图 8 所示为活化时间对各元素浸出率的影响。由图 8 可知,当钛铁矿未经活化时,Fe、Mg、Al、Mn 和 Ca 的浸出率均很低,约

15%~20%;而 Ti 的浸出率则高达 12.1%。当活化时间为 0.5 h 时,Fe、Mg、Al、Mn 和 Ca 的浸出率迅速升高至 91.2%、93.8%、92.8%、95.9% 和 93.3%,Ti 的浸出率则迅速下降至 2.12%,这是由于活化初期钛铁矿粒度迅速减小,比表面积迅速增大引起的。继续延长球磨时间,各元素的浸出率缓慢增加,如 1 h 时 Fe、Mg、Al、Mn 和 Ca 的浸出率为 93.6%、97.2%、95.5%、98.2% 和 96.3%,Ti 的浸出率为 1.26%。活化时间从

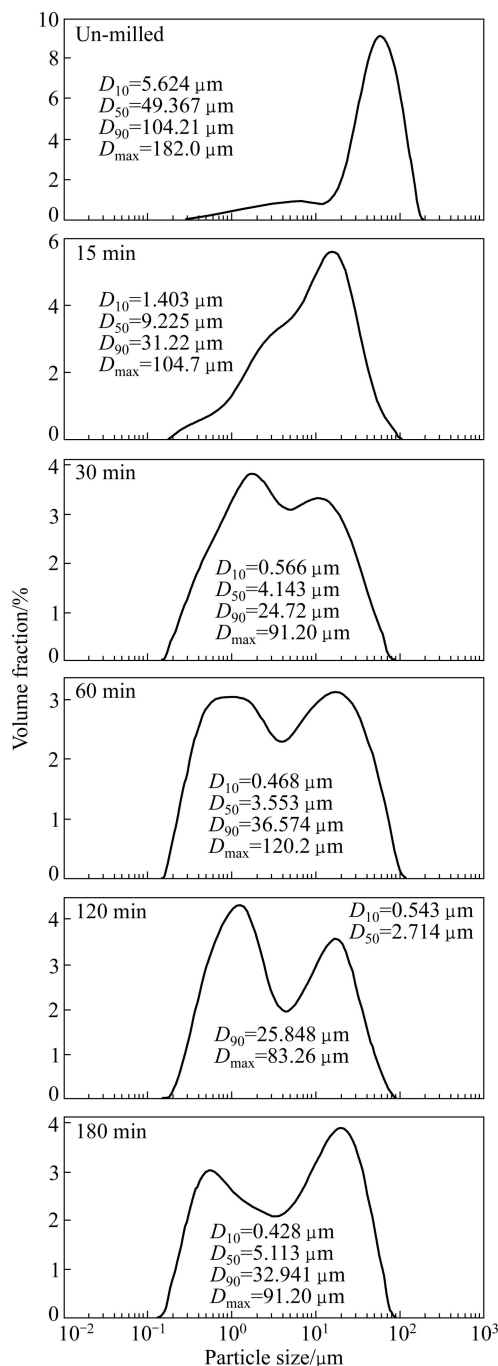


图 6 钛铁矿在活化不同时间后的粒径分布图

Fig. 6 Particle size distribution of ilmenite activated for different times

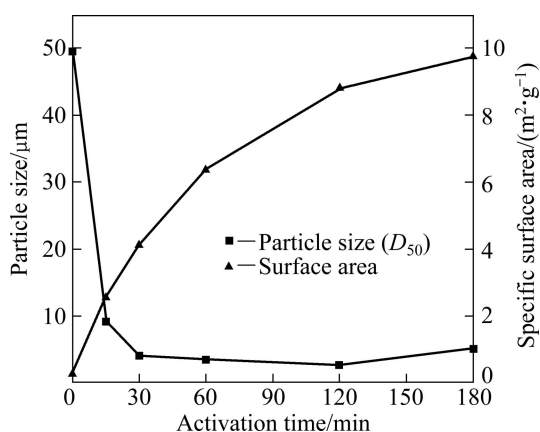


图 7 钛铁矿的中值粒径(D_{50})和比表面积随活化时间的变化曲线

Fig. 7 Changing curves of medium diameter (D_{50}) and specific surface area of ilmenite with activation time

1 h 增加到 2 h 时, 仅有 Fe 的浸出率稍有增大(95.5%), Ti 的浸出率稍有降低(1.07%), 其它元素的浸出率无明显变化。而从 2 h 到 3 h 时, 各元素的浸出率均没有明显变化。延长活化时间对元素浸出率的影响变小, 这是由于活化后期钛铁矿的粒度和比表面积变化较小引起的。综上所述, 将钛铁矿活化 1 h 即可基本达到元素分离的要求, 但是为了获得品位更高的人造金红石, 应将 Ti 和其他元素分离得越彻底越好, 因此选择最佳活化时间为 2 h 左右。

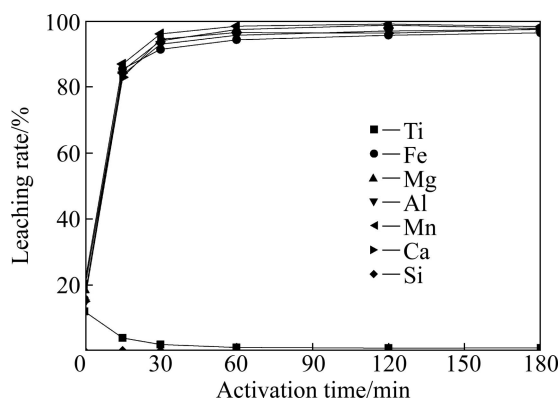


图 8 活化时间对各元素浸出率的影响

Fig. 8 Effect of activation time on leaching rate of various elements

图 9 所示为活化不同时间钛铁矿所得浸出渣在 800 °C 煅烧 4 h 后的 XRD 谱。由图 9 可知, 钛铁矿未经活化时, 所得浸出渣在煅烧后的主物相为 Fe_2TiO_5 , 仅显示出少量金红石 TiO_2 的峰。然而在球磨 0.5 h 后, 所得浸出渣在煅烧后的主物相变为金红石型 TiO_2 , 但

仍存在少量 Fe_2TiO_5 的峰, 说明浸出渣中还含有较多的 Fe, 这与元素分析的结果一致。当钛铁矿球磨 1 h 及以上时, 所得浸出渣在煅烧后的物相均为单一的金红石型 TiO_2 结构; 没有显示出 Si 和 Fe 的相关物相, 说明它们以无定形态存在或者含量太少导致无法检测出其衍射峰。

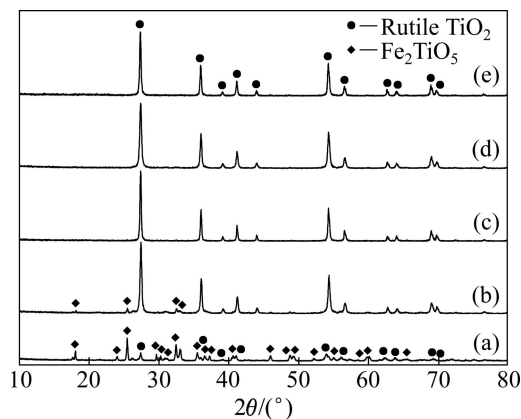


图 9 活化不同时间的钛铁矿所得浸出渣在煅烧后的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of calcined slags obtained from ilmenite activated for 0 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 60 min (d), 120 min (e) and 180 min (f)

2.6 浸出条件的优化

2.6.1 初始盐酸浓度和浸出时间对浸出的影响

研究初始盐酸浓度对浸出的影响时, 以球磨 2 h 的钛铁矿为原料, 浸出温度 100 °C, HCl 和钛铁矿的质量比为 1.2:1。图 10 所示为不同盐酸质量分数下 Fe 和 Ti 的浸出率随时间的变化图。由图 10(a)可知, 0~1 h 时, 各盐酸质量分数下 Fe 的浸出率均迅速增大, 1 h 之后, 盐酸质量分数为 15 % 时 Fe 的浸出率缓慢增加, 而盐酸质量分数为 20%~30 % 时 Fe 的浸出率增加很少, 并在 2 h 后趋于稳定。由图(b)可知, Ti 的浸出率随时间的变化趋势在各盐酸质量分数下相似, 即 0~1 h 时迅速降低, 1~2 h 时缓慢降低, 2 h 之后趋于稳定; 浸出时间相同时, Ti 的浸出率随盐酸质量分数的升高而降低。表 2 所列为不同盐酸质量分数下浸出 2 h 所得浸出渣在 800 °C 煅烧 4 h 后所得金红石的主要成分, 由表可知, 当盐酸质量分数高于 20% 时, 浸出渣煅烧后所得金红石中 TiO_2 的含量仅稍有升高。因此, 从钛铁分离效果考虑, 最优浸出时间为 2 h 左右, 盐酸质量分数越高越好。但是, 盐酸质量分数太高使得 HCl 易于挥发, 会大大增加设备防腐的成本, 同时高质量分数盐酸也难以循环利用。因此, 在保证钛铁分离效果的基础上, 盐酸质量分数应越低越好。当盐酸质

量分数为 20%, 浸出时间为 2 h 时, Fe 的浸出率达 95.5%, 而 Ti 的浸出率仅为 1.07%, 达到了很好的分离效果, 所得金红石中含 TiO_2 90.8%。因此, 最佳的盐酸质量分数应为 20%, 最优浸出时间为 2 h。

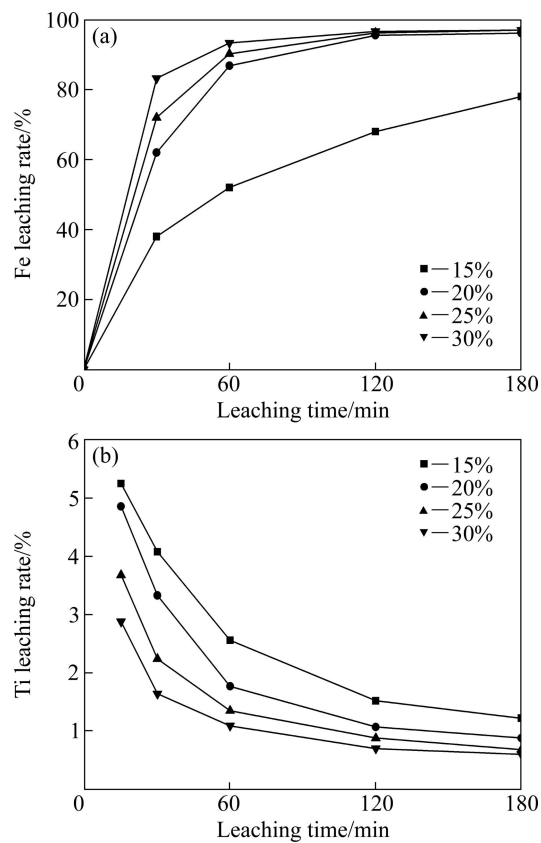


图 10 盐酸质量分数和浸出时间对 Fe 和 Ti 浸出率的影响
Fig. 10 Effect of hydrochloric acid mass fraction and reaction time on leaching rate of Fe (a) and Ti (b)

表 2 盐酸浓度对金红石主要成分的影响
Table 2 Effect of hydrochloric acid concentration on main chemical compositions of rutile

$w(\text{HCl})/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{TiO}_2)/\%$
15	19.50	70.4
20	2.21	90.8
25	1.78	91.3
30	1.55	92.0

2.6.2 反应温度对浸出的影响

研究反应温度对浸出的影响时, 以球磨 2 h 钛铁矿为原料, 初始盐酸质量分数为 20%, HCl 和钛铁矿的质量比为 1.2:1, 浸出时间 2 h。图 11 所示为不同反应温度下 Fe 和 Ti 的浸出率, 相应浸出渣在 800 °C 煅烧 4 h 后所得金红石的主要成分如表 3。由图 11 可知, 反应温度由 80 °C 升高到 100 °C 时, Fe 的浸出率由 78%

迅速升高到 95.5%; 当继续升高温度到 110 °C 时, Fe 的浸出率变化较小(97.7%), 所得金红石中 TiO_2 的含量仅稍有增加(见表 3)。另一方面, Ti 在 80、90、100 和 110 °C 时的浸出率分别为 4.83%、2.47%、1.07% 和 0.72%, 浸出率随着温度的升高而降低。升高温度有利于浸出反应的进行, 因此 Fe 的浸出率升高, 但温度的升高同时有利于 Ti 的水解, 因此, 浸出液中 Ti 的含量减小。因此, 温度越高 Ti 和 Fe 的分离效果越好, 但考虑到能耗和高温下 HCl 的挥发, 最佳反应温度应在 100 °C 左右。

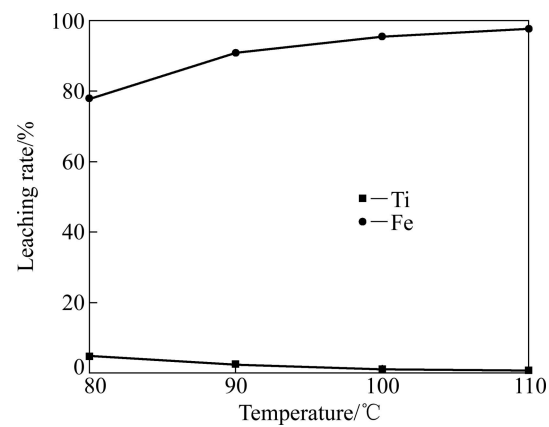


图 11 反应温度对 Ti 和 Fe 浸出率的影响
Fig. 11 Effect of reaction temperature on leaching rate of Ti and Fe

表 3 反应温度对金红石主要成分的影响
Table 3 Effect of reaction temperature on main chemical compositions of rutile

Reaction temperature/°C	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{TiO}_2)/\%$
80	15.80	74.7
90	7.46	85.6
100	2.21	90.8
110	1.46	91.6

2.6.3 酸矿比对浸出的影响

研究酸矿比($\text{HCl}_{100\%}$ 与钛铁矿的质量比)对浸出的影响时, 以球磨 2 h 的钛铁矿为原料, 初始盐酸质量分数为 20%, 反应温度 100 °C, 时间 2 h。图 12 所示为酸矿比对 Ti 和 Fe 浸出率的影响, 相应浸出渣在 800 °C 煅烧 4 h 后所得金红石的主要成分见表 4。由图 12 可知, 酸矿比为 0.9 时, Fe 的浸出率仅为 74.4%, 而酸矿比为 1.2 时, 其浸出率迅速升高至 95.5%; 继续增大酸矿比, Fe 的浸出率缓慢增加。另一方面, Ti 的浸出率也随着酸矿比的升高而缓慢升高, Ti 在酸矿比 0.9 时的浸出率仅为 0.9%, 在酸矿比 1.8 时则增大

到 2.32%。由表 4 可知,当酸矿比大于 1.2 时,所得金红石中 TiO₂ 的含量仅稍有增加。考虑到 Ti 和 Fe 的分离效果、成本及废酸量等问题,最佳酸矿比为 1.2 左右。

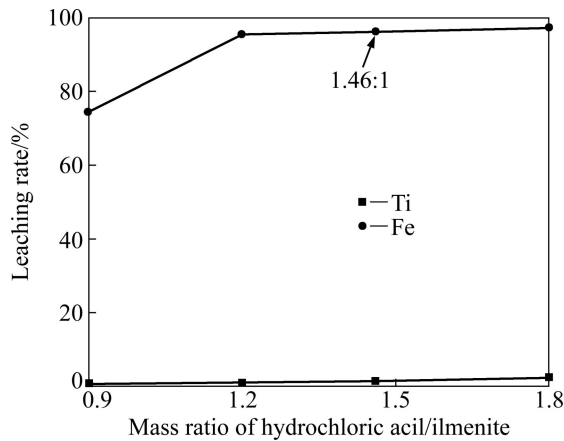


图 12 酸矿比对 Ti 和 Fe 浸出率的影响

Fig. 12 Effect of mass ratio of hydrochloric acid/ilmenite on leaching rates of Ti and Fe

表 4 酸矿比对金红石主要成分的影响

Table 4 Effect of mass ratio of hydrochloric acid/ilmenite on main chemical compositions of rutile

Mass ratio of hydrochloric Acid to ilmenite	w(Fe ₂ O ₃)/%	w(TiO ₂)/%
0.9:1	16.86	73.2
1.2:1	2.21	90.8
1.46:1	1.56	91.6
1.8:1	1.15	92.9

综上,机械活化-盐酸常压浸出钛铁矿的最优条件为:盐酸质量分数 20%,反应温度 100 ℃,酸矿比 1.2,钛铁矿活化时间 2 h。在此条件下,主元素 Ti(浸出率 1.07 %)和 Fe(浸出率 95.5 %)等元素得到了很好的分离,最终 Ti 和 Si 定向富集在渣中,Fe、Mg、Al、Mn 和 Ca 等则定向富集在浸出液中。将该浸出渣在 800℃煅烧 4 h 后得金红石型 TiO₂,其品位为 90.8%,该品位已达到氯化法生产钛白或海绵钛的要求,但是其粒度较细(约 1~5 μm),还需造粒(≥100 μm)后才能用于工业生产。

3 结论

1) 从微观来说,机械活化可细化钛铁矿的晶粒,

并产生大量晶格缺陷,使其晶格膨胀;从宏观来说,机械活化可以减小钛铁矿的粒度,并增加颗粒表面的粗糙度,增大其比表面积。这些作用均能使钛铁矿的浸出效率大大提高。

2) 机械活化钛铁矿在最初的 30 min 内效率最高,最佳活化时间为 2 h 左右。

3) 最优浸出条件为:盐酸质量分数 20%,反应温度 100 ℃,酸矿比 1.2,钛铁矿活化时间 2 h。

4) 最终 Ti 和 Si 富集在渣中,其他元素进入浸出液。将所得富钛渣煅烧可得到品位高于 90% 的人造金红石。

REFERENCES

[1] 肖 玮,鲁雄刚,邹星礼,李重河,丁伟中.富氢气基还原钛铁矿及其气相组分的耦合作用[J].中国有色金属学报,2013,23(12):3423-3429.

XIAO Wei, LU Xiong-gang, ZOU Xin-li, LI Chong-he, DING Wei-zhong. Hydrogen-rich gas reduction of ilmenite and coupling reaction of gaseous compositions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(12): 3423-3429.

[2] JANSSEN A, PUTNIS A. Processes of oxidation and HCl-leaching of Tellnes ilmenite[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109: 194-201.

[3] 危雪梅,鲁雄刚,肖 玮.攀枝花预氧化钛精矿的 H₂ 还原行为[J].中南大学学报:自然科学版,2013,23(11):3248-3253.

WEI Xue-mei, LU Xiong-gang, XIAO Wei. Reduction behavior of Panzhihua pre-oxidized ilmenite by hydrogen[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 23(11): 3248-3253.

[4] BALDERSON G F, MACDONALD C A. Method for the production of synthetic rutile[P]. US Patent, 5885324, 1999.

[5] 郭宇峰,游 高,姜 涛,邱冠周.攀枝花钛铁矿固态还原行为[J].中国有色金属学报,2010,41(5):1639-1644.

GUO Yu-feng, YOU Gao, JIANG Tao, QIU Guan-zhou. Solid-state reduction behavior of Panzhihua ilmenite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 41(5): 1639-1644.

[6] 郭宇峰,刘 霞,邱冠周,姜 涛.还原钛铁矿中金属铁锈蚀反应速率过程的强化[J].中南大学学报:自然科学版,2012,43(3):797-802.

GUO Yu-feng, LIU Xia, QIU Guan-zhou, JIANG Tao. Strengthening of metallic iron rust in reduced ilmenite[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2012, 43(3): 797-802.

[7] SINHA H N. MURSO process for producing rutile substitute. In: Jaffe R I, Burte H M (Eds.), Titanium Science and Technology[M]. New York-London: Plenum Press, 1973: 233-244.

[8] ZHANG L, HU H, LIAO Z, CHEN Q, TAN J. Hydrochloric acid

- leaching behavior of different treated Panxi ilmenite concentrations[J]. Hydrometallurgy, 2011, 107: 40–47.
- [9] TAN Ping, HU Hui-ping, ZHANG Li. Effects of mechanical activation and oxidation-reduction on hydrochloric acid leaching of Panxi ilmenite concentration[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 1414–1421.
- [10] ZHU Q, ZHANG J, LI H. Influence of phase and microstructure on the rate of hydrochloric acid leaching in pretreated Panzhihua ilmenite[J]. Particology, 2014, 14: 83–90.
- [11] SASIKUMAR C, RAO D S, SRIKANTH S, RAVIKUMAR B, MUKHOPADHYAY N K, MEHROTRA S P. Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India[J]. Hydrometallurgy, 2004, 75: 189–204.
- [12] CHEN Y. Low-temperature oxidation of ilmenite (FeTiO_3) induced by high energy ball milling at room temperature[J]. J Alloy Compd, 1997, 257: 156–160.
- [13] WELHAM N J, LLEWELLYN D J. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite[J]. Miner Eng, 1998, 11: 827–841.
- [14] LI C, LIANG B, GUO L H. Dissolution of mechanically activated Panzhihua ilmenites in dilute solutions of sulphuric acid[J]. Hydrometallurgy, 2007, 89: 1–10.
- [15] TAO Tao, CHEN Qi-yuan, HU Hui-ping, YIN Z L, CHENG Ying. TiO_2 nanoparticles prepared by hydrochloric acid leaching of mechanically activated and carbothermic reduced ilmenite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 1232–1238.
- [16] DUNCAN J F, METSON J B. Acid attack on New Zealand ilmenite I: The mechanism of dissolution[J]. New Zeal J Sci, 1982, 25: 103–109.
- [17] 李 春, 陈胜平, 吴子兵, 郭灵虹, 梁 斌. 机械活化方式对攀枝花钛铁矿浸出强化作用[J]. 化工学报, 2006, 57(4): 832–837.
- LI Chun, CHEN Sheng-ping, WU Zi-bing, GUO Ling-hong, LIANG B. Enhancement effects of mechanically milling facilities on dissolution of Panzhihua ilmenite[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(4): 832–837.

(编辑 何学锋)