

盐酸浸出自然冷却含钛高炉渣

熊 瑶, 李 春, 梁 斌, 谢 军

(四川大学 化工学院, 成都 610065)

摘 要: 对盐酸浸出自然冷却的含钛高炉渣的行为进行了研究。结果表明: 高炉渣中镁铝尖晶石最先浸出, 其次是攀钛透辉石和富钛透辉石, 钙钛矿的浸出速度最慢。镁铝尖晶石和透辉石的溶解导致高炉渣破碎成细小颗粒, 其主要物相是钙钛矿。透辉石溶解形成的硅酸析出并包裹在未反应的高炉渣表面。当钛的浸出率超过 22% 以后, 浸出速度显著下降, 这是钙钛矿的反应活性差以及硅酸的包裹所致, 而钙钛矿的反应活性差可能是浸出速度显著下降的主要原因。在 20% 盐酸溶液中于 100 °C 下经 8 h 浸出, 钛的浸出率仅为 44%。机械球磨可以显著强化高炉渣中钛的浸出, 采用边磨边浸的方法, 钛的浸出率可达 72%。行星球磨强化浸出的主要原因是富钛透辉石与攀钛透辉石的选择性机械活化以及高炉渣的细化作用; 边磨边浸具有更好的细化效果, 加速了钙钛矿的溶解, 因而对钛浸出的强化效果更好。

关键词: 含钛高炉渣; 盐酸浸出; 浸出行为; 机械球磨

中图分类号: TF 111.3

文献标识码: A

Leaching behavior of air cooled Ti-bearing blast-furnace slag in hydrochloric acid

XIONG Yao, LI Chun, LIANG Bin, XIE Jun

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

Abstract: The leaching behavior of air cooled Ti-bearing blast-furnace slag in hydrochloric acid was investigated. The results show that the dissolution rate of various minerals in the slag decrease in the following order of spinel, diopside and perovskite. Along with the rapid dissolution of spinel and diopside, the slag break into quantities of small particles, in which the perovskite is the dominant species. The silicic acid dissolved by diopside precipitate out and coat upon the surface of the un-reacted slag. The dissolution remarkably slows down when the dissolved percentage of Ti is in excess of 22% due to lower reactivity of the perovskite and the coverage from silicic acid, of which the former may be the primary reason. In 20% hydrochloric acid solution at 100 °C, the dissolved percentage of titanium after 8 h is only 44%. Milling operation considerably accelerates the leaching process. With a combined milling and leaching, the maximum Ti extraction rate reaches 72%. The enhanced dissolution produced by planetary ball milling is mainly due to selectively mechanical activation of diopside. The simultaneous milling and leaching have a better comminution effect, which accelerate the dissolution of the perovskite, thus exhibit a higher enhancement effect.

Key words: Ti-bearing blast-furnace slag; hydrochloric acid leaching; leaching behavior; mechanical milling

我国攀枝花地区蕴藏着丰富的钒钛资源, 其中钛主要以钛铁矿的形式存在, 经选矿后约有 54% 钛进入铁精矿, 在随后的高炉炼铁中, 钛基本上进入高炉渣

中。攀钢每年大约要排放 3 000 kt 这种含钛 22%~23% 的高炉渣, 30 多年来, 高炉渣已堆积近 60 000 kt, 大量高炉渣堆积如山, 不仅占用了大量的土地, 而且污

染了环境^[1]。多年来,人们对含钛高炉渣中钛资源的回收利用进行了大量的研究^[2-8],但因种种原因都未能实现工业化^[9]。

近年来,本文作者对水淬含钛高炉渣的硫酸分解行为进行了系统研究^[9-10],提出了包括水淬、两段浸取及机械活化等先进组合工艺,并申请了国家专利^[11]。但目前堆积如山的高炉渣中绝大部分为自然冷却的非水淬渣,这种高炉渣的硫酸分解行为^[5-6]与水淬渣有显著差异。最近,本研究尝试采用盐酸来直接分解自然冷却的高炉渣,初步研究结果表明,要获得较高的钛浸出率是很困难的。

机械活化是强化矿物浸出的有效手段^[12]。近年来,本文作者对另一类含钛物质——攀枝花钛铁矿的机械活化及其浸出进行了系统研究,取得了一系列的研究成果^[13-16]。在此,在考察了自然冷却的含钛高炉渣盐酸浸出行为的基础上,采用机械球磨的方法来强化高炉渣的浸出,以期对新工艺的开发提供指导。

1 实验

1.1 实验原料

自然冷却的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,将粒度为75~109 μm的部分作为酸解试样,其化学成分如表1所列。酸解反应应用盐酸为分析纯。

表1 自然冷却的含钛高炉渣的化学组成

Table 1 Chemical components of air cooled Ti-bearing blast-furnace slag (mass fraction, %)

TiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TFe	Others
22.86	28.34	8.56	13.69	22.55	2.84	1.16

1.2 实验方法

高炉渣的浸出分为直接浸出、先球磨后浸出以及边磨边浸。采用行星式球磨机(QM-ISP2, 南京大学仪器厂生产)对高炉渣进行干式球磨,公转速度为200 r/min,磨筒自转速度为580 r/min,磨筒(100 mL)和磨球(d 8 mm)均为不锈钢,球渣比(质量比)为20:1。

高炉渣的直接浸出与球磨后的浸出在一个容积为1.2 L的密闭聚四氟乙烯反应器中进行,采用磁力搅拌。实验时先将500 mL 20%盐酸加入反应器中预热至100 ℃,再加入5 g高炉渣,计时反应,定时取样。

边磨边浸在自制搅拌磨设备中进行,先将500 mL 20%盐酸和200 g玻璃球加入反应器中预热至100 ℃,再加入5 g高炉渣,边磨边浸出,计时反应,定时取样。

取出的浆料经固液分离,稀盐酸洗涤,滤液用于化学分析,浸渣进行表征。

1.3 分析及表征

含钛高炉渣及浸出渣中Ti、Ca和Si等成分分别采用硫酸高铁铵氧化还原滴定法、EDTA络合滴定法和浓硫酸脱水重量法进行分析^[17]。

X射线衍射分析(XRD)采用飞利浦X'Pert Pro MPD X射线衍射光谱仪,采用Cu靶,石墨单色管,管电压为40 kV,管电流为40 mA,波长 $\lambda=0.154\ 056\ 00$ nm,测试范围 2θ 为20°~70°。

X射线光电子能谱(XPS)分析采用XSAM800型光电子能谱仪。X射线源采用Mg K α (1 253.6 eV),能谱扫描范围为0~1 100 eV,宽幅扫描间距为1 eV,窄幅扫描间距为0.05 eV,采用C 1s(284.8 eV)进行校正,分峰拟合采用高斯/劳伦特斯方程最小均方差Shirley消除背底的方法。粒度采用JL-1177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。SEM采用JSM-5900型扫描电子显微镜进行测试,加速电压为20 kV。

2 结果与讨论

2.1 浸出行为

高炉渣直接酸解以及机械球磨对高炉渣酸解影响的实验结果如图1所示。采用20%盐酸在100 ℃下直接分解高炉渣,8 h的浸出率仅为44%;高炉渣经3 h的行星球磨后浸出,1 h即达到这一浸出率;但之后浸出速度下降,8 h的浸出率为67%;而边磨边浸时初期浸出速度比行星磨的浸出速度低,但一直保持较高的浸出速度,8 h浸出率达到72%。

由图1可以看出,直接浸出以及球磨后浸出时,钛在1 h后的溶出几乎是一个匀速过程。这是一种比较反常的浸出行为,由于在一般情况下随着浸出的进行,固体反应物表面积逐渐减少,浸出速率随之下降。

同时,反应浆料的固液分离性能随浸出而变化。在直接浸出过程中,浆料的过滤逐渐变得困难,2 h时的浆料最难过滤,之后过滤性能又逐渐改善;行星

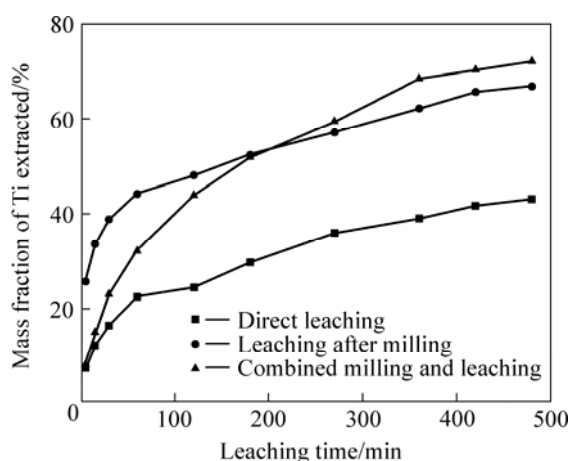


图1 不同条件下自然冷却的含钛高炉渣酸解特征

Fig.1 Leaching behaviors of air cooled Ti-bearing blast-furnace slag under different conditions

球磨后的浸出也有类似的现象, 即拐点出现在 2 h 左右; 而边磨边浸浆料的过滤性能则单调下降。显然, 浆料的过滤性能与高炉渣中含硅物相的酸解、硅酸的析出与脱水等行为有关。

2.2 XRD 分析

高炉渣与直接浸出渣的 XRD 谱如图 2 所示。高炉渣中主要晶相是钙钛矿 (CaTiO_3)、镁铝尖晶 (MgAl_2O_4) 和透辉石等 (见图 2(d))。根据文献[6-8]可以断定这里的透辉石就是攀钛透辉石和富钛透辉石。高

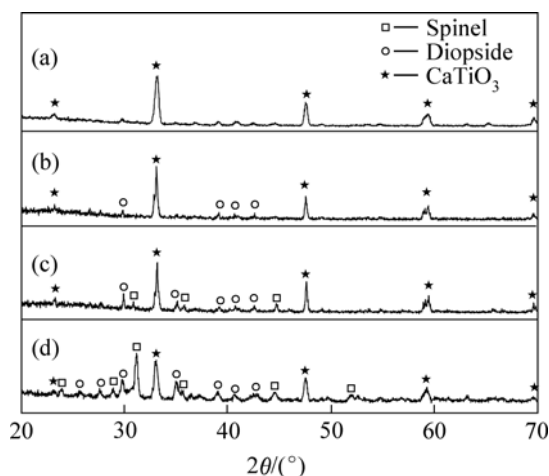


图2 高炉渣与直接浸出渣的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of starting material and leaching residues (All residues annealed at 800 °C for 2 h before XRD): (a) Leaching for 8 h; (b) Leaching for 4.5 h; (c) Leaching for 2 h; (d) Ti-bearing slag

炉渣在 20% HCl 中浸出 2 h 后, 镁铝尖晶石 (MgAl_2O_4) 已大部分溶解, 富钛透辉石与攀钛透辉石也有相当部分溶解, 浸出渣中的主要晶相为 CaTiO_3 (见图 2(c)); 浸出 4.5 h 后, 镁铝尖晶石 (MgAl_2O_4) 已完全溶解, 浸出渣中除了 CaTiO_3 外还有少量的透辉石 (见图 2(b)); 浸出 8 h 后, 浸出渣中的晶相只剩下 CaTiO_3 (见图 2(d))。因此, 高炉渣中各物相的浸出速度由大至小依次为镁铝尖晶石、富钛和攀钛透辉石、钙钛矿。根据各物相的化学组成可以推测, 高炉渣中铝、镁等杂质成分的浸出速率超过钛的速率, 这与本文作者在研究硫酸分解水淬高炉渣时得到的结论是一致的^[9]。

另外, 含钛高炉渣属于高硅矿物, 富钛和攀钛透辉石的优先酸解将使大量硅酸析出, 这对于后续钙钛矿的浸出可能产生影响。

图 3 所示为高炉渣行星球磨、球磨后再浸出及边磨边浸渣的 XRD 谱。由图 3 可看出, 球磨 3 h 后, 高炉渣中钙钛矿相的衍射峰并没有发生明显变化, 但镁铝尖晶石的衍射峰宽化和强度显著下降, 而富钛和攀钛透辉石的峰也出现较明显的宽化, 这表明相同球磨条件下不同固体物相的活化效果是不同的 (见图 3(e))。同样, 由图 3 可以推断出, 高炉渣球磨后浸出以及边磨边浸时各物相浸出的顺序与上述直接浸出时的行为相似。

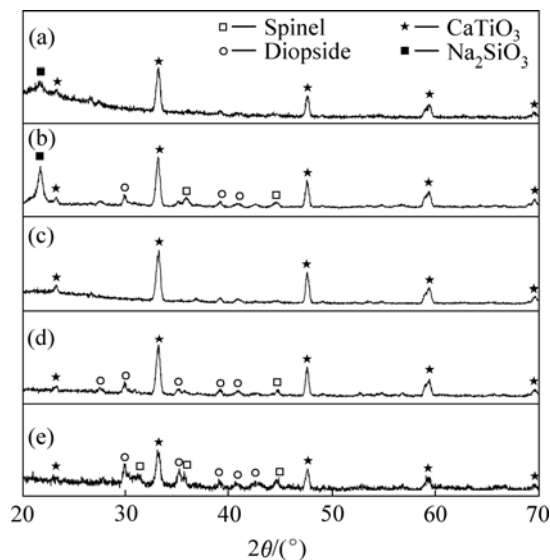


图3 高炉渣球磨、球磨浸出后及边磨边浸渣的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of milled slags before and after leaching and after combined milling and leaching (All leaching residues annealed at 800 °C for 2 h prior to XRD): (a) Combined milling and leaching for 8 h; (b) Combined milling and leaching for 1 h; (c) Milling for 3 h and leaching for 8 h; (d) Milling for 3 h and leaching for 1 h; (e) Milling for 3 h

高炉渣浸出 8 h 后, 浸渣中主要晶相是 CaTiO_3 , 而盐酸与攀钛透辉石和富钛透辉石反应生成的硅酸虽经高温热处理仍未在图谱中出现, 这说明其结晶度很差。另外, 图谱中均未见二氧化钛, 结合在整个浸出过程中钛的浸出率单调增加的现象(见图 1), 可以断定在整个浸出过程中, 溶出的钛并没有水解。此外, 边磨边浸的渣中除了 CaTiO_3 外, 还有少量 Na_2SiO_3 , 这显然是由于玻璃球磨损带入的污染。

需要指出的是, 机械球磨强化矿物浸出的主要原因为: 矿物体相的晶格畸变、表面活化以及颗粒细化等, 通常认为细化不是机械活化的主要原因^[14]。在本研究中, 经行星球磨后富钛和攀钛透辉石的衍射峰出现较明显的宽化, 可以认为透辉石被活化, 但强化浸出的关键是要活化钙钛矿。对图 3 中钙钛矿物相的 XRD 衍射数据进行计算, 结果表明, 其晶格畸变在球磨以及浸出前后均没有明显的变化, 这说明高炉渣中钙钛矿经机械球磨后并没有产生明显的结构变化, 而钙钛矿表面是否活化则还需要作进一步研究。按照机械活化的内涵, 虽然高炉渣经机械球磨处理, 但钙钛矿似乎并没有被活化。

行星球磨显著强化了高炉渣的前期浸出, 这是富钛与攀钛透辉石被选择性地机械活化以及高炉渣颗粒的细化所致, 钙钛矿难以活化, 因此, 其钛后期的浸出依然很慢。搅拌磨的细化作用需要一定的时间, 故钛在初期的浸出速度比行星磨的速度低, 但由于搅拌磨具有更好的细化效果^[15], 并能及时更新表面, 消除产物硅酸对未反应高炉渣的包裹, 有利于钛的浸出, 使整个浸出过程在一个较高的速度下进行, 因而对高炉渣中钛浸出的强化效果最好。

2.3 浸出渣成分分析

将直接浸出渣进行化学分析, 结果如表 2 所列。从表 2 可以计算出, 浸出 2 h 后, 浸渣中的 CaO 与 TiO_2 的摩尔比为 1:1.15; 浸出 4.5 h 后, 浸渣中的 CaO 与 TiO_2 摩尔比为 1:1.1。结合 XRD 分析(图 2)可以断定, 浸出 2 h 后, 浸渣中钛与钙主要是以钛酸钙物相存在。

表 2 直接浸出渣的化学组成

Table 2 Chemical components of residuals for different leaching time (mass fraction, %)

Leaching time/h	SiO_2	CaO	TiO_2
2.0	38.97	21.01	26.07
4.5	45.32	19.64	25.48

另外, 浸渣中二氧化硅的量几乎是原渣的 2 倍, 进一步说明高炉渣中攀钛和富钛透辉石等优先与酸反应, 生成了硅酸并进入浸渣中得以富集。

2.4 XPS 分析

高炉渣直接酸浸 4.5 h 后渣的 XPS 如图 4 所示。由图 4 可看出, 高炉渣表层主要成分有钛、钙、硅、氧和碳, 显然碳是样品表面吸附了空气中二氧化碳的原因。根据谱图计算出浸渣表面化学组成(见表 3), 显然高炉渣表层的主要成分为硅酸, 这说明反应生成的硅酸不是形成独立的沉淀物, 而是包裹在未反应高炉渣的表面上。

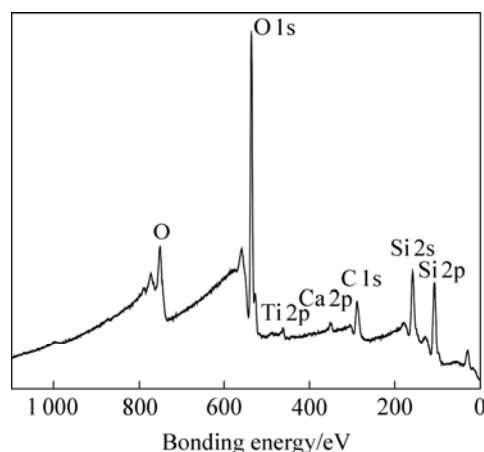


图 4 高炉渣直接酸浸 4.5 h 后渣的 XPS

Fig.4 XPS pattern of residue obtained by direct leaching for 4.5 h

表 3 直接浸出 4.5 h 后浸出渣表面化学组成

Table 3 Chemical components of residue surface obtained by direct leaching for 4.5 h (mass fraction, %)

SiO_2	CaO	TiO_2
96.80	1.05	2.16

2.5 粒度分析

高炉渣以及球磨和(或)浸出后的渣的粒度分布如图 5 所示。由图 5 可以看出, 行星球磨后高炉渣的平均粒径($d_{50} \approx 5.2 \mu\text{m}$)最小, 与之对应, 行星磨后浸出初期的速度最大; 反应 8 h 后, 边磨边浸渣的平均粒径($d_{50} \approx 17 \mu\text{m}$)比先球磨再浸出后渣($d_{50} \approx 27 \mu\text{m}$)的粒径更小, 相应的边磨边浸具有更好的强化效果。高炉渣直接浸出以及先球磨再浸出渣的平均粒径均比浸出前的增大, 结合化学分析与 XPS 结果可以断定, 反应生成的胶态硅酸覆盖在未反应高炉渣表面上; 对于活化矿

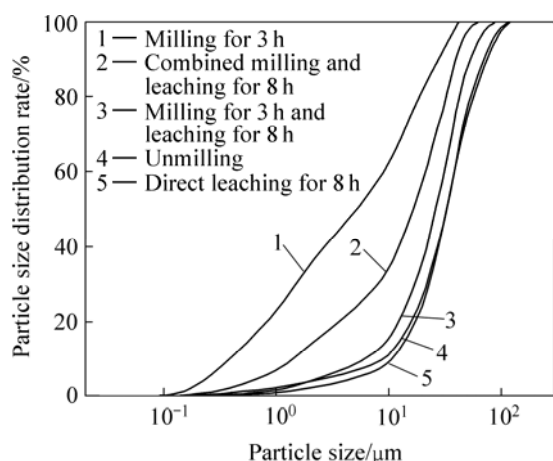


图 5 高炉渣以及机械球磨和(或)浸出后的渣的粒度分布

Fig.5 Particle size distributions of unmilled and milled slags before and after leaching and slag after combined milling and leaching

而言, 较细的颗粒优先与酸发生反应, 也会导致平均粒度增大^[13]。但在本研究中, 浸出前后粒度变化很大, 这表明硅酸的覆盖以及由此产生的颗粒间团聚是平均粒径增大的主要原因。

2.6 SEM 分析

高炉渣及其直接浸出渣的 SEM 像如图 6 所示。高炉渣为表面较为疏松的不规则颗粒, 与盐酸反应时, 由于各物种溶解速度的差异, 在高炉渣表面形成凹凸结构(见图 6(b)), 显然, 凹槽是镁铝尖晶石和透辉石快速溶解后留下的。随着这些物种的进一步溶解, 高炉渣逐渐破裂成小颗粒(见图 6(c)和(d))。结合 XRD 谱分析可以确定小颗粒中的主要物相应是反应速度慢的钙钛矿。另一方面, 随着含硅矿物攀钛与富钛透辉石等的溶解, 硅酸开始析出, 裂解形成的小颗粒被硅酸包裹并相互粘结团聚在一起。从图 6 可看出, 2 h 浸渣的表面较光滑, 4.5 h 浸渣的次之, 而 8 h 浸渣的则很疏松。

显然, 钛后期的浸出源于两部分: 其一是少量尚未破裂的大颗粒中钛的溶解; 其二是裂解形成大量细小颗粒(主要成分是钛酸钙)中钛的溶解。由于后者表面积大得多, 钛的浸出主要源于这部分物料。钛后期浸出缓慢的主要原因有两方面: 一是由于钙钛矿的反应活性差; 其二是由于硅酸的包裹, 但后期的浸出仍能以一定的速度进行(见图 1), 这表明硅酸的包裹对浸出的影响是有限的。

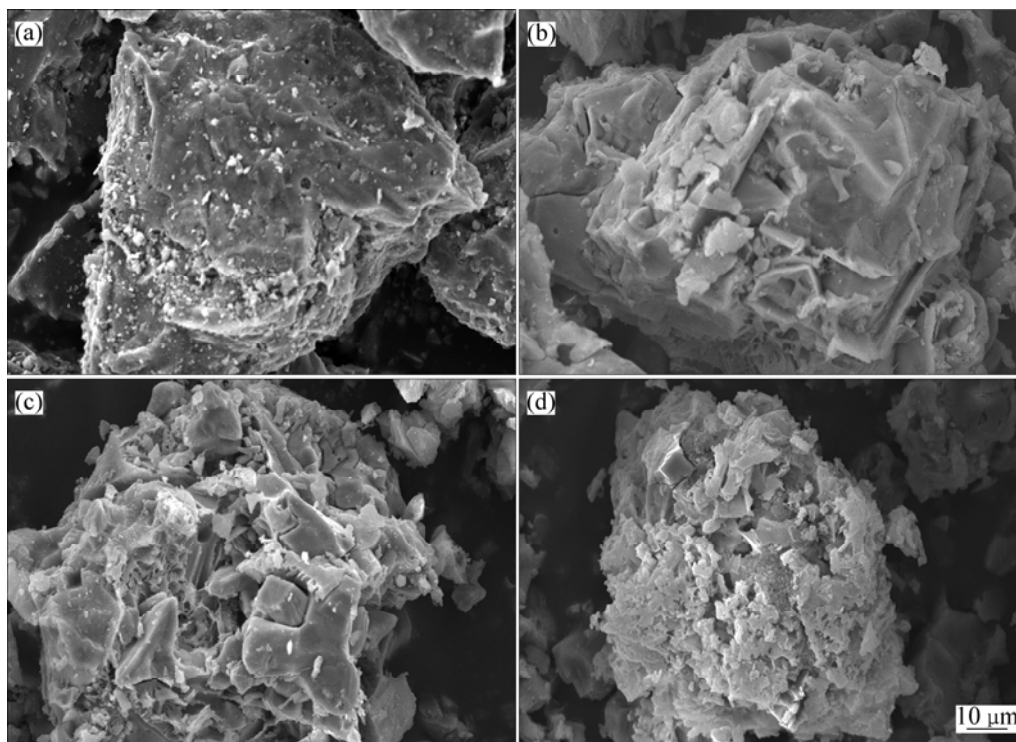


图 6 高炉渣及其直接浸出后渣的 SEM 像

Fig.6 SEM images of Ti-bearing slag and residuals leached for different time: (a) Ti-bearing slag; (b) Leaching for 2 h; (c) Leaching for 4.5 h; (d) Leaching for 8 h

高炉渣颗粒的溶解是一个逐渐破碎过程,而主要包含了钛酸钙的小颗粒的溶解则是一个收缩芯过程。因此,钛后期的浸出似乎可以用“破碎芯”的物理模型^[18]来描述,这种浸出行为导致与盐酸溶液接触的钙钛矿物相的表面积在较长时间内基本保持不变,这可以解释实验中观察到的匀速酸解现象。

另外,高炉渣的酸解行为、浸渣表面形态的变化规律与前面所述浸出浆料的固液分离性能的变化是一致的。具体地说,高炉渣酸解时逐渐破裂成细小颗粒,同时溶液中产生了大量的硅胶胶体,使浸渣的过滤性能逐渐下降,随着浸出的进一步进行,硅胶凝聚并从溶液中析出、包裹在未反应颗粒表面上并导致颗粒团聚,过滤性能逐渐改善,而在浸出后期凝胶逐渐脱水固化,过滤性能进一步提高。这说明高炉渣浸出时形成的硅胶经历了从溶胶、凝胶到逐渐脱水固化的整个过程。

3 结论

1) 盐酸浸出自然冷却含钛高炉渣过程中,各物相的浸出速度由在至小依次为镁铝尖晶石、富钛与攀钛透辉石、钙钛矿。

2) 镁铝尖晶石和透辉石的溶解导致高炉渣破碎成细小颗粒,其主要物相是钙钛矿。钛在前期的溶解主要源自富钛与攀钛透辉石,而后期的浸出主要源于钙钛矿。透辉石的溶解导致硅胶的形成和析出,硅胶凝胶将未反应的钙钛矿表面包裹。钙钛矿浸出缓慢的原因,一是由于钙钛矿的反应活性差,其二是由于硅胶的包裹,但前者可能是主要原因。

3) 高炉渣在20%盐酸溶液中于100℃时经8h浸出后钛的浸出率仅为44%,机械球磨可以显著强化钛的浸出,行星球磨强化高炉渣浸出的主要原因是富钛与攀钛透辉石的选择性机械活化以及高炉渣的细化作用。与行星磨相比较,边磨边浸出对高炉渣中钙钛矿浸出的强化效果更好,相同条件下钛的浸出率可达72%。

REFERENCES

- [1] 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.
MA Jun-wei, SUI Zhi-tong, CHEN Bin-chen. The comprehensive utilization of the titanium-containing blast slag, Panzhihua Iron & Steel Co[J]. Metal Mine, 1999, 27(10): 42–47.
- [2] 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): 15–18.
WANG Xiao-li, LIU Xiao-ming, WEN Shu-ming. The actuality of multipurpose utilization of Panzhihua blast-furnace slags[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2000, 37(3): 15–18.
- [3] 段成龙, 米安康, 张群燕, 郭新春. 攀西钛资源的利用[J]. 矿产综合利用, 2000, 25(2): 30–33.
DUAN Cheng-long, MI An-kang, ZHANG Qun-yan, GUO Xin-chun. Utilization of titaniferous resources in Panxi[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 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.
CHEN Qi-fu. Scale-up experiment on TiO_2 and Sc_2O_3 recovery from B.F.Slag at Pangang[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1995, 16(3): 64–48.
- [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.
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.
- [6] 王明华, 都兴红, 隋智通. H_2SO_4 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.
WANG Ming-hua, DU Xing-hong, SUI Zhi-tong. Kinetics of acidolysis of rich titanium concentrate by H_2SO_4 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(1): 131–134.
- [7] 李玉海, 姜太平, 隋智通. 含钛高炉渣中钛组分选择性富集及钙钛矿结晶行为[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 719–722.
LI Yu-hai, LOU Tai-ping, SUI Zhi-tong. Selective enrichment of Ti component in Ti-bearing blast furnace slag and precipitation behavior of perovskite phase[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5): 719–722.
- [8] 隋智通, 郭振中, 张力, 张林楠, 王明玉, 姜太平, 李光强. 含钛高炉渣中钛组分的绿色分离技术[J]. 材料与冶金学报, 2006, 5(2): 93–97.
SUI Zhi-tong, GUO Zhen-zhong, ZHANG Li, ZHANG Lin-nan, WANG Ming-yu, LOU Tai-ping, LI Guang-qiang. Green separation technique of Ti component from Ti-bearing blast furnace slag[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2006, 5(2): 93–97.
- [9] 严芳, 李春, 梁斌. 水淬含钛高炉渣的二段酸解工艺[J]. 过程工程学报, 2006, 6(3): 413–417.
YAN Fang, LI Chun, LIANG Bin. A two-step sulfuric acid leaching process of Ti-bearing blast furnace slag[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(3): 413–417.
- [10] 严芳, 李春, 梁斌. 水淬含钛高炉渣中硅酸解行为的研究[J]. 矿产综合利用, 2006, 20(6): 22–26.
YAN Fang, LI Chun, LIANG Bin. A study on acidulation behavior of the silicon-containing material in water-quenched Ti-bearing furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral

- Resources, 2006, 20(6): 22–26.
- [11] 李 春, 梁 斌, 严 芳. 用含钛高炉渣制取颜料级钛白及粗钛白的方法[P]. CN200510021747.6, 2006–03–08.
- LI Chun, LIANG Bin, YAN Fang. The method for preparation of Pigment-grade TiO_2 and Crude TiO_2 from Ti-bearing slag[P]. CN200510021747.6, 2006–03–08.
- [12] BALÁŽ P. Mechanical activation in hydrometallurgy[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72(1/4): 341–354.
- [13] LI Chun, LIANG Bin, WU Zi-bin, GUO Ling-hong. Effect of mechanical activation on the dissolution of Panzhihua ilmenite[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(14): 1430–1438.
- [14] LI Chun, LIANG Bin, CHEN Sheng-pin. Combined milling-dissolution of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid[J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(1/2): 93–99.
- [15] 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的研究[J]. 化工学报, 2006, 57(4): 833–837.
- LI Chun, CHEN Sheng-ping, WU Zi-bing, GUO Ling-hong, LIANG Bin. Enhancement effects of mechanically milling facilities on dissolution of Panzhihua ilmenite[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(4): 833–837.
- [16] LI Chun, LIANG Bin. Dissolution of mechanically activated Panzhihua ilmenite in dilute solutions of sulfuric acid[J]. Hydrometallurgy, 2007, 89(1/2): 1–10.
- [17] 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.
- Graduate School of Luoyang Refractory. Chemical analysis of refractory materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 253–271.
- [18] PARK J Y, LEVENSPIEL O. The crackling core model for the reaction of solid particles[J]. Chemical Engineering Science, 1975, 30(10): 1207–1214.
- (编辑 李艳红)