文章编号：1004-0609(2008)S1-0207-08

微波加热浸出初级富钛料非等温动力学及吸波特性

彭金辉[1]，黄孟阳[1]，张正勇[1]，张利波[1]，张世敏[1]，张泽彪[1]，黄　铭[2]，范兴祥[3]

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院，昆明 650093；
2. 云南大学 信息科学与工程学院，昆明 650091；
3. 昆明贵金属研究所，昆明 650093)

摘　要：研究微波加热浸出初级富钛料非等温动力学，测定浸出体系的温度和压力曲线及浸出前后混合液体的吸波特性。动力学研究以铁浸出率为衡量指标，在本研究条件下推导出微波浸出初级富钛料动力学表观总速率方程。温度和压力曲线表明，浸出体系温度和压力的提高都有利于提高铁的浸出率；浸出前后混合液体吸波特性表明，15%盐酸浸出液和经 20%盐酸浸出后的混合液都存在吸波特性的突变。

关键词：初级富钛料；非等温动力学；微波加热；吸波特性
中图分类号：TF 803.21　　**文献标识码**：A

Non-isothermal kinetics and absorption property of leaching primary titanium-rich materials by microwave heating

PENG Jin-hui[1], HUANG Meng-yang[1], ZHANG Zheng-yong[1], ZHANG Li-bo[1], ZHANG Shi-min[1], ZHANG Ze-biao[1], HUANG Ming[2], FAN Xing-xiang[3]

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. School of Information Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China;
3. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650093, China)

Abstract: The non-isothermal kinetics of primary titanium-rich material with microwave leaching was investigated. The temperature-pressure curves and microwave absorption property of leaching system were measured. The results of non-isothermal kinetics based on the leaching rate of Fe show that the leaching process can be described. The higher the temperature and pressure of closed leaching system are, the higher the leaching rate of Fe is. The abrupt changes of microwave absorption property exist in leaching solution containing 15%HCl and the solution leached by 20%HCl.

Key words: primary titanium-rich material; non-isothermal kinetics; microwave heating; microwave absorption property

---

高品质富钛料是氯化法生产高档金红石型钛白粉和海绵钛的重要原料，对钛工业的发展起着至关重要的作用，是钛工业中的关键环节之一。目前，在其制备工艺中，采用碳热还原钛铁矿—选矿分离获得初级

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613606)
通讯作者：彭金辉，教授，博士；电话：0871-5191046；E-mail: jhpeng@kmust.edu.cn

富钛料，再以盐酸为浸出剂，去除初级富钛料中的钙镁铁等杂质，从而获得高品质富钛料的新工艺，已显示出一定的优越性，与攀枝花现有的电炉熔炼法[1]相比，具有能耗低、除钙镁杂质能力强和选冶结合等优点，具有潜在的工业应用前景[2−5]。在新工艺中，微波加热浸出工序是决定富钛料品质好坏的重要工序，它充分利用微波内部加热、介电加热等特点，可有效促使矿物固体微粒破裂，从而使微粒暴露出新鲜表面，同时通过促进液体极性分子的高速振动，达到增加物质相互碰撞几率以及提高液固反应速率目的[6−9]。尽管采用微波加热浸出初级富钛料制取高品质富钛料已表现出诸多的优点，然而仅停留在可行性探索的层面，其工艺的优化和内在反应机理的研究等方面仍需要进一步深化。

本文作者开展了微波加热浸出初级富钛料非等温动力学的研究，探索了盐酸浓度、初级富钛料粒度和浸出时间对铁浸出率的影响，并分析了体系温度和压力曲线与浸出前后混合液体的吸波特性，为微波加热浸出初级富钛料工艺提供了一定的理论依据。

1 实验

1.1 实验原料

初级富钛料[2]是采用微波加热碳热还原，再经选矿分离所获得，其主要化学成分为：TiO_2 72.01%，TFe 9.99%，CaO 和 MgO 9.4%，SiO_2 4.2%，Al_2O_3 1.25%。采用 D/max-3BX 射线衍射仪(Cu 靶)进行测试分析，结果如图 1 所示。

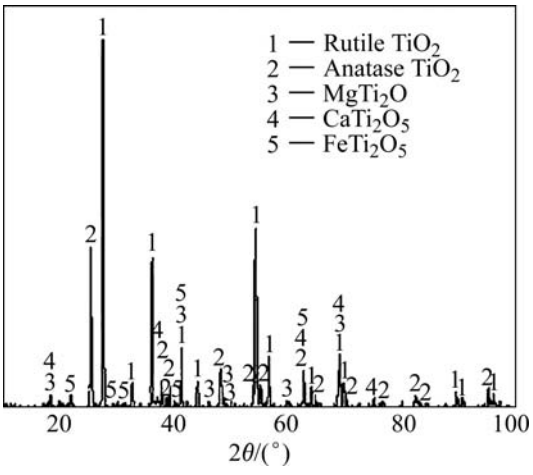

图 1 初级富钛料的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of primary titanium-rich material

由图 1 可以看出，初级富料中 TiO_2 主要以金红石型存在，同时也有少量锐钛型，钙镁等杂质富集并被固溶，铁尽管大部分被选矿分离，但还有少量残余。

1.2 实验装置与方法

微波加热浸出实验装置主要由温度罐、压力罐、普通罐、测温系统、测压系统和微波腔体组成，其装置示意图如图 2 所示。

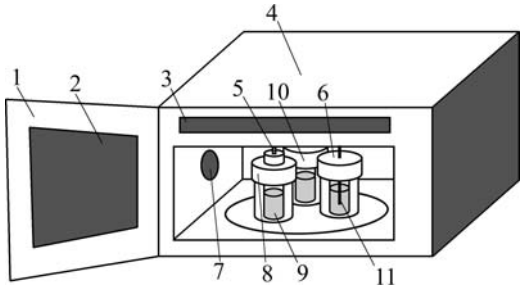

图 2 微波加热浸出实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of microwave heating leaching equipment: 1—Furnace door; 2—Observe aperture; 3—Control panel; 4—Microwave cavity; 5—Pressure tester; 6—Temperature tank; 7—Exhaust blowing aperture; 8—Pressure tank; 9—Material; 10—Common tank; 11—Measuring temperature device

该微波实验装置的功率为 100～1 000 W，频率为 2.45 GHz；浸出体系的压力、温度和时间可控。

具体的实验方法如下：取初级富钛料 8 g，按液固比 12 mL:1 g 配入一定浓度的盐酸，在一定的温度、时间和粒度条件下，采用图 2 所示的装置进行浸出实验，浸出后过滤，采用重铬酸钾化学滴定法测定浸出液中铁的含量，采用按YB878-76《钛铁矿精矿分析方法》测定方法测定浸出渣中二氧化钛的含量。

1.3 吸波特性测试原理

吸波特性测试原理[10]是将微波馈入微波谐振型传感器，在传感器内微波与物质相互作用时进行测试。若引入谐振腔的样品很小，微扰理论成立[11]，则

$$\frac{\Delta\omega}{\omega}=-\omega_0(\varepsilon'_{\mathrm{r}}-1)\int_{V_{\mathrm{e}}}^{+\infty}E_0^*\cdot E\mathrm{d}v/(4W) \tag{1}$$

$$\frac{1}{Q}-\frac{1}{Q_0}=2\varepsilon_0\varepsilon''_{\mathrm{r}}\int_{V_{\mathrm{e}}}^{+\infty}E_0^*\cdot E\mathrm{d}v/(4W) \tag{2}$$

$$W=\int_V^{+\infty}[(E_0^*\cdot D_0+H_0^*\cdot B_0)+(E_o^*\cdot D_1+H_0^*\cdot B_1)]\mathrm{d}v \tag{3}$$

式中　$\Delta\omega$ 为角频率偏移；ω_0 为未加样品时谐振传感器的谐振角频率；ε_r' 为样品相对复介电常数的实部；ε_r'' 为样品相对复介电常数的虚部；ε_0 为真空中的复介电常数；E_0^* 和 H_0^* 分别为微扰前谐振传感器内电场强度和磁场强度的复共轭；E 为谐振传感器内样品的场强；D_0 和 B_0 分别为微扰前电位移和磁感应强度的复共轭；Q_0 和 Q 分别为谐振传感器的无载和有载时的 Q 值；W 为谐振传感器存储的能量；D_1 和 B_1 分别为微扰后样品中电位移和磁感应强度的增加值；V_e 为谐振传感器内样品的体积；V 为谐振传感器的体积。

2　结果与讨论

2.1　非等温动力学方程的确定和活化能的计算

根据文献[12]所推导的微波场中非等温浸出动力学方程为

$$\ln\left[\frac{1-(1-\eta)^{1/3}}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{Mc^nAR}{r_0B\rho E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT} \qquad (4)$$

据此，进行了微波场中浸出体系的温度与时间变化关系、初级富钛料的铁浸出率与时间变化关系和初级富钛料的铁浸出率与温度变化关系的实验研究，结果如图 3、4 和 5 所示。

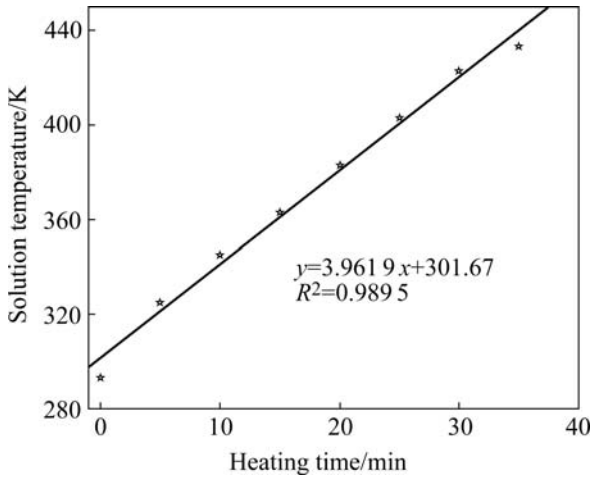

图 3　溶液温度与加热时间的关系

Fig.3　Relationship between solution temperature and heating time

由图 3 可看出，随着微波加热时间延长，浸出体系温度逐渐升高，通过对图 3 所示数据拟合，得到了

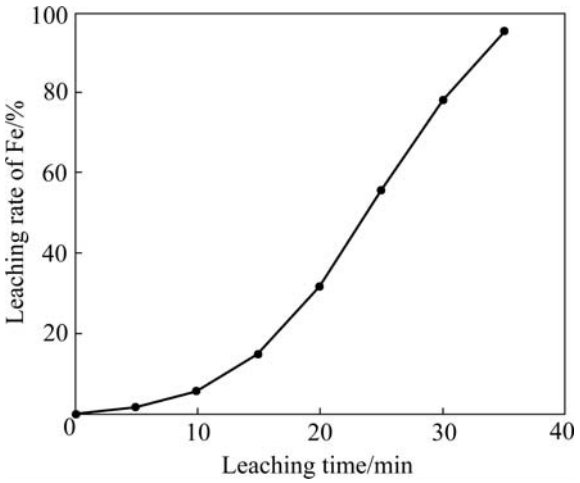

图 4　铁浸出率与浸出时间的关系

Fig.4　Relationship between leaching rate of Fe and leaching time

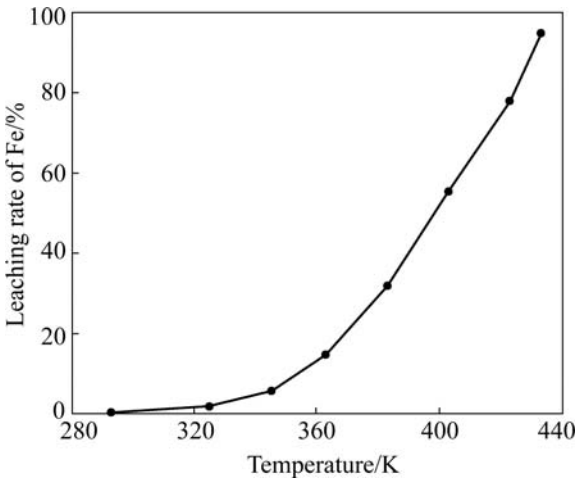

图 5　铁浸出率与温度的关系

Fig.5　Relationship between leaching rate of Fe and temperature

浸出体系在微波场中的升温速率方程：

$$y=3.961\,6x+301.67\ (R^2=0.989\,5) \qquad (5)$$

由图 4 和 5 可以看出，随着微波加热时间的延长，初级富钛料的铁浸出率也逐渐升高，且在这个过程中，溶液尚未达到恒温前，因此浸出反应应属于非等温过程。

将微波加热时间(t)与浸出体系温度(T)、铁浸出率(η)以及计算出的 $\ln\{[1-(1-\eta)^{1/3}]/T^2\}$ 的值列于表 1。以 $1/T$ 为横坐标，$\ln\{[1-(1-\eta)^{1/3}]/T^2\}$ 为纵坐标作图，结果如图 6 所示。

表 1 非等温浸出动力学方程推导的数据表

Table 1 Table data derived from non-isothermal leaching kinetics equation

t/min	T/℃	η/%	$\ln\{[1-(1-\eta)^{1/3}]/T^2\}$
5	50	1.5	−16.86
10	70	5.6	−15.64
15	90	14.8	−14.74
20	110	31.5	−14.02
25	130	55.6	−13.43
30	150	78.0	−13.02
35	170	95.0	−12.60

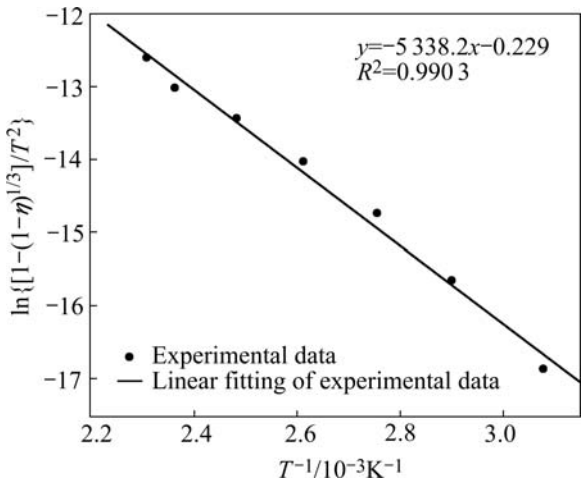

图 6 $\ln\{[1-(1-\eta)^{1/3}]/T^2\}$和 T^{-1} 的关系

Fig.6 Relationship between $\ln\{[1-(1-\eta)^{1/3}]/T^2\}$ and T^{-1}

由 Arrheniues 公式：

$$\ln k_c = -\frac{E_a}{R}\times\frac{1}{T}+\ln A \tag{6}$$

对图 6 进行拟合，计算得到实验温度范围内微波加热浸出初级富钛料表观活化能为 E_a=44.381 8 kJ/mol，相关系数为 0.990 3。由 E_a 值表明，在微波加热下盐酸对初级富钛料浸出过程受化学反应控制[13]，说明微波可有效促使矿物固体微粒破裂，使微粒暴露出新鲜表面从而强化了浸出过程，与文献[14]研究的攀枝花钛精矿在硫酸溶液中浸取受矿粒表面反应和表面产物层传质阻力的控制有所不同。

2.2 盐酸浓度的影响

图 7 所示为不同盐酸浓度和铁浸出率的关系曲线。采用图 7 数据，以 $1-(1-\eta)^{1/3}$ 对反应时间 t 作图(见图 8)。由图 8 可拟合得到不同盐酸浓度的表观速率常数 k_c 分别为 0.013 1、0.016 5 和 0.018 7，其线性相关系数分别为 0.999 2、0.999 0 和 0.999 7。再以 ln[c(HCl)]对 lnk_c 进行拟合，得到图 9，由直线的斜率获得盐酸浸出初级富钛料的反应级数为 0.505 6。

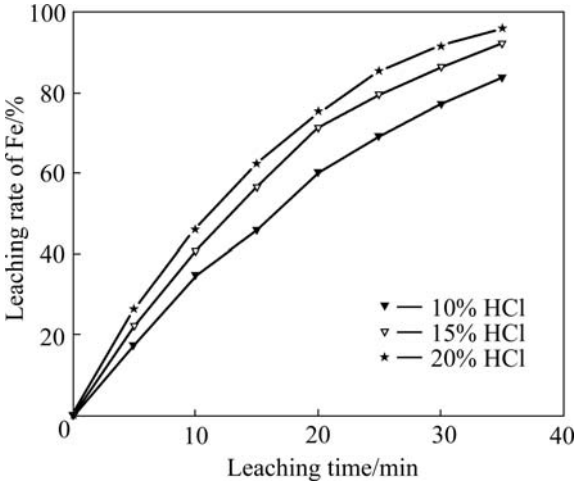

图 7 铁浸出率与时间的关系

Fig.7 Relationship between leaching rate of Fe and leaching time

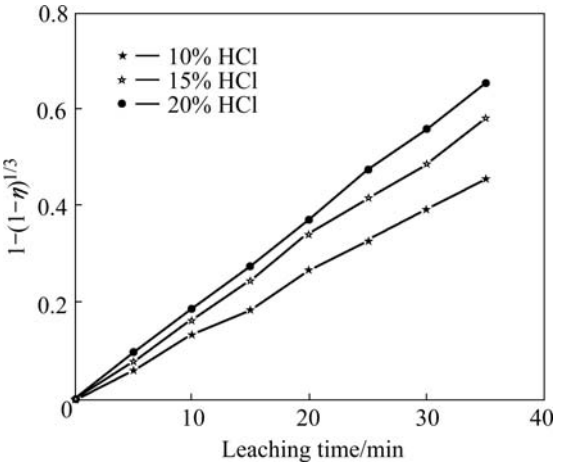

图 8 时间与 $1-(1-\eta)^{1/3}$ 关系

Fig.8 Relationship between leaching time and $1-(1-\eta)^{1/3}$

HAN 等[15]较详细地研究了南美和泰国钛精矿在硫酸中的溶解动力学行为，并得出硫酸的反应级数为 0.55，溶解过程是由矿粒表面的化学反应控制。在本研究条件下，盐酸浸出初级富钛料的动力学和该文献具有相似的规律。

2.3 粒度的影响

图 10 所示为不同粒径富钛料中铁浸出率和浸出

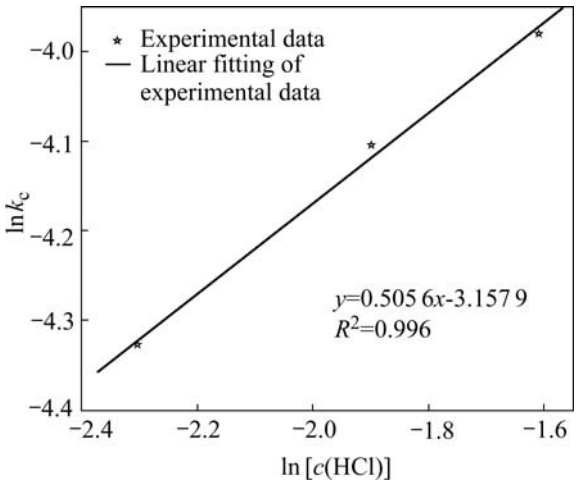

图 9　$\ln k_c$ 和 $\ln[c(HCl)]$的关系

Fig.9　Relationship between $\ln k_c$ and $\ln[c(HCl)]$

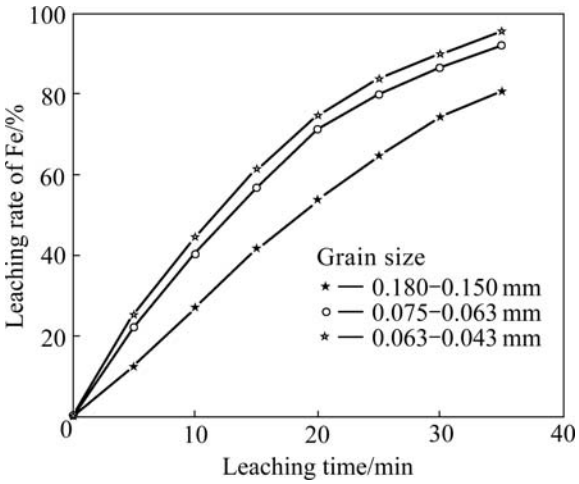

图 10　不同粒径富钛料中铁浸出率与时间的关系

Fig.10　Relationship between leaching rate of Fe and leaching time for titanium-rich material with different grain sizes

时间的关系。由图 10 的实验数据，以 $1-(1-\eta)^{1/3}$ 对反应时间 t 作图，得图 11，所有直线都通过原点。由此可得到不同粒度下的表观速率常数 k_p 分别为 0.012 3、0.016 5 和　0.018 2。再以 k_p 对 $1/r_0$ 作图，得到图 12。由图 12 可以看出，k_p 与 $1/r_0$ 成线性关系，直线的斜率为 5×10^{-4}，其线性回归相关系数为 0.998 1，说明微波加热下盐酸浸出初级富钛料过程受化学反应控制。

2.4　盐酸浸出初级富钛料的动力学方程

表观反应速度常数 k_c 与反应体系有关，也是浓度和粒度等各参量的函数，可表示为：

$$k_c = k_0 c_1^a \cdot c_2^b \cdot c_3^d \cdots r_0^m \cdot \exp(-\frac{E}{RT}) \qquad (7)$$

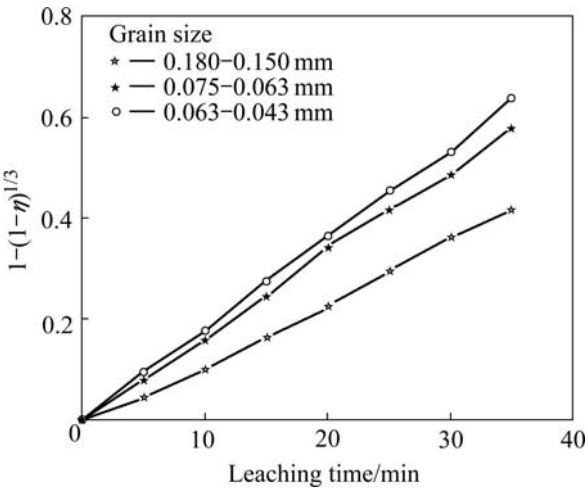

图 11　不同粒径富钛料中 $1-(1-\eta)^{1/3}$ 与浸出时间的关系

Fig.11　Relationship between $1-(1-\eta)^{1/3}$ and leaching time of titanium-rich material with different grain sizes

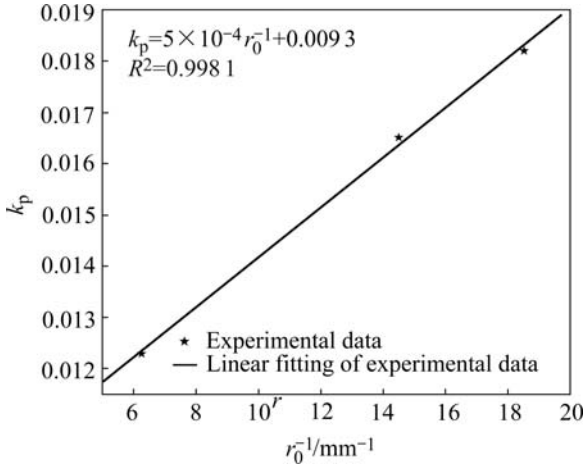

图 12　k_p 和 r_0^{-1} 的关系

Fig.12　Relationship between k_p and r_0^{-1}

由盐酸浓度、初级富钛料粒度和浸出体系的温度对铁浸出率的影响讨论及各种实验条件下所得到的表观反应速度常数 k_c 值，可求得 k_a=3.51×10^3。由此，导出了本实验在微波加热下盐酸浸出初级富钛料的表观总速率方程：

$$\phi = 3.51\times10^3 r^{-1} \cdot [HCl]^{0.5056} \cdot \exp\left(-\frac{44\,381.8}{RT}\right) \qquad (8)$$

3　温度和压力曲线以及吸波特性的测定

3.1　浸出体系温度和压力曲线

非等温过程中空白酸体系和浸出体系的温度与压

力的关系如图 13、14 和 15 所示。由图 13 可看出，在相同的温度和不同浸出剂的条件下，盐酸体系的压强较高，且浓度越稀，压强越高，由此选择盐酸作为浸出剂。由图 14 可看出，在浸出前期，同一体系不同体积酸的温度相差不大，但随着温度的升高，体积越大，压强越大，与图 4 和 5 中的结果相符。由图 15 可看出，在有初级富钛料的体系中，随着盐酸浓度的升高，其压强减小；在同样浓度和温度的条件下，有初级富钛料的体系压强高，与 3.2 小节的实验结果相符。

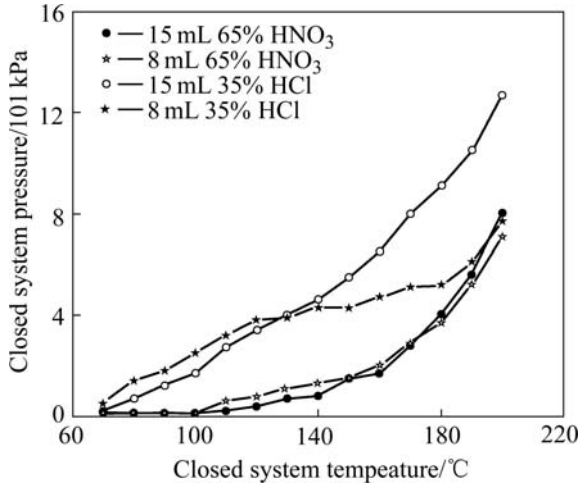

图 13 不同浓度酸的温度—压力曲线

Fig.13 Temperature—pressure curves of acids with different volume fractions

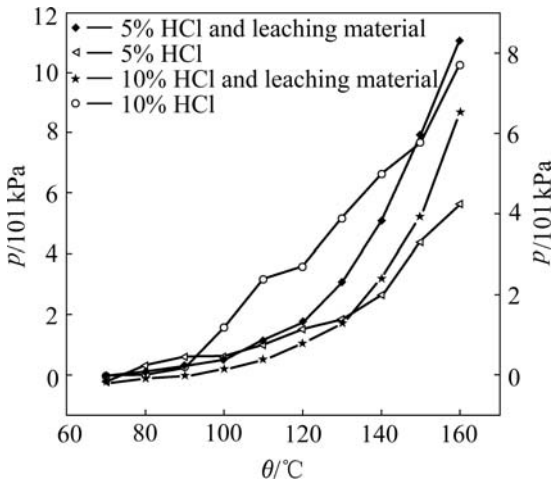

图 14 有无浸出原料时盐酸温度—压力曲线

Fig.14 Temperature—pressure curves with or without leaching raw material

3.2 浸出前后混合液的吸波特性

实验测得盐酸浓度为 5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%和 30%浸出前后混合液体数据分析如图 16 和 17 所示。通过分析此波谱变化规律，可以得到混合液体在微波场中物质吸波特性相对强弱的程度。

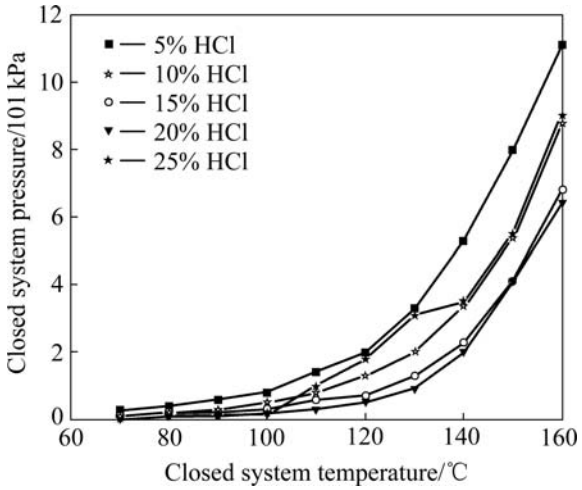

图 15 有浸出原料时温度—压力曲线

Fig.15 Temperature—pressure curves with leaching raw material

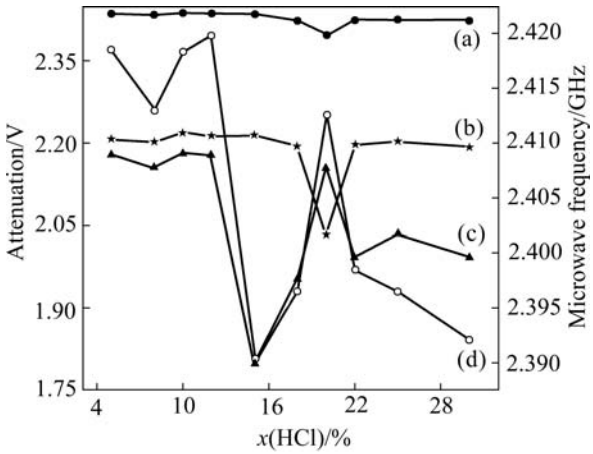

图 16 衰减电压、频率与浸出前后混合液的关系

Fig.16 Relationship among attenuation, frequency and mixture solutions after or before leaching: (a) Microwave frequency before leaching; (b) Attenuation before leaching; (c) Attenuation after leaching; (d) Microwave frequency after leaching

由微波技术可知，混合物的 ε_r'' 反比于微波传感器衰减变化，混合物的 $\varepsilon'-1$ 正比于微波传感器相对频移。同时，混合物的吸波能力正比于其复介电常数的虚部 ε_r''。通过对图 16 和 17 的衰减电压、频率、带宽和品质因素等吸波特性参数分析，可以得到 15%盐酸浸出

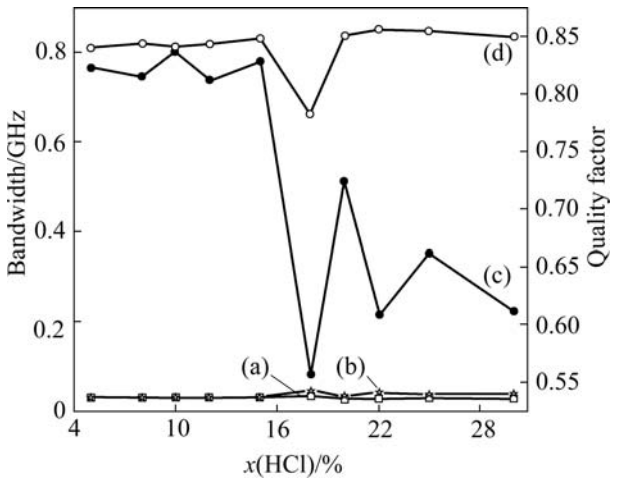

图 17　带宽、品质因素与浸出前后混合液的关系

Fig.17　Relationship among bandwidth, quality factor and mixture solutions after or before leaching: (a) Bandwidth after leaching; (b) Bandwidth before leaching; (c) Quality factor before leaching; (d) Quality factor after leaching

液和 20%盐酸浸出后的混合液都存在吸波特性的突变。

4　结论

针对微波浸出初级富钛料制取高品质富钛料工艺，开展了微波加热浸出初级富钛料非等温动力学的研究。通过确定非等温动力学方程，研究了微波加热时间、浸出体系温度对铁浸出率的影响规律，获得了浸出动力学的表观活化能；通过进行盐酸浓度对铁浸出率的试验，得到了浸出动力学方程的反应级数；从而获得了微波浸出初级富钛料的动力学方程为

$$\phi = 3.51\times10^{3} r^{-1}\cdot[\mathrm{HCl}]^{0.5056}\cdot\exp\left(-\frac{44\,381.8}{RT}\right)$$

动力学方程研究表明，微波加热条件下盐酸浸出初级富钛料的浸出过程受界面化学反应控制，同时研究了粒度对铁浸出率的影响，发现 k_p 对 r_0^{-1} 呈线性关系，验证了浸出过程受界面化学反应控制这一结果。浸出体系的温度和压力曲线测定结果表明，随浸出体系温度和压力的提高，铁的浸出率提高。

浸出前后混合液体的吸波特性测试和分析结果表明，采用衰减电压、频率、带宽和品质因素等吸波特性参数分析发现，15%盐酸浸出液和 20%盐酸浸出后的混合液都存在吸波特性的突变。

REFERENCES

[1] 莫 畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 190−193.
MO Wei, DENG Guo-zhu, LUO Fang-cheng. Ti metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 190−193.

[2] 黄孟阳, 彭金辉, 张世敏, 孙 艳, 汪云华, 黄 铭,范兴祥. 微波加热还原钛精矿制取富钛料新工艺[J]. 钢铁钒钛, 2005, 26(3): 24-28.
HUANG Meng-yang, PENG Jin-hui, ZHANG Shi-min, SUN Yan, WANG Yun-hua, HUANG Ming, FAN Xing-xiang. Research on new technology of making high-grade titanium-rich material from self-reduced pellet of titanium concentrate by microwave reduction [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2005, 26(3): 24−28.

[3] 彭金辉, 黄孟阳, 张世敏, 孙 艳, 张利波, 汪云华, 范兴祥. 一种高钙镁钛精矿制取初级富钛料的方法. ZL200510010853.4[P]. 2007.
PENG Jin-hui, HUANG Meng-yang, ZHANG Shi-min, SUN Yan, ZHANG Li-bo, WANG Yun-hua, FAN Xing-xiang. A method of preparing primary titanium materials using ilmenite concentrate with high CaO and MgO content. ZL200510010853.4 [P]. 2007.

[4] 彭金辉, 张世敏, 黄孟阳, 孙 艳, 张利波, 黄 铭, 范兴祥. 一种初级富钛料制取人造金红石型富钛料的方法. ZL200510010854.9 [P]. 2007.
PENG Jin-hui, ZHANG Shi-min, HUANG Meng-yang, SUN Yan, ZHANG Li-bo, HUANG Ming, FAN Xing-xiang. A Method of preparing synthetic rutile titanium concentrates using primary titanium materials. ZL200510010854.9 [P]. 2007.

[5] 孙　艳, 彭金辉, 黄孟阳, 张世敏, 谢孔明, 范兴祥, 朱艳丽. 含钛料浸出除杂过程中的改性剂研究[J]. 钢铁钒钛, 2005, 26(3): 29−32.
SUN Yan, PENG Jin-hui, HUANG Meng-yang, ZHANG Shi-min, XIE Kong-ming, FAN Xing-xiang, ZHU Yan-li. Study on modifiers for impurities removal in microwave leaching of titanium material [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2005, 26(3): 29−32.

[6] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 17−20.
JIN Qin-han. Microwave chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1999: 17−20.

[7] AL-HARAHSHE M, KINGMAN S W. Microwave-assisted leaching—A review [J]. Hydrometallurgy, 2004, 73: 189−193.

[8] PALAV T, SEETHARAMAN K. Mechanism of starch gelatinization and polymer leaching during microwave heating

[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(3): 364−370.

[9] SILVA M, KYSER K, BEAUCHEMIN D. Enhanced flow injection leaching of rocks by focused microwave heating with in-line monitoring of released elements by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 584(2): 447−454.

[10] HUANG Ming, PENG Jin-hui, YANG Jing-jing, WANG Jia-qiang. Microwave cavity perturbation technique for measuring the moisture content of sulphide minerals concentrates [J]. Minerals Engineering, 2007, 1(1): 92−94.

[11] CARTER R G. Accuracy of microwave cavity perturbation measurements [J]. Microwave Theory and Techniques, IEEE Trans, 2001, 49(5): 918−923.

[12] 彭金辉, 刘纯鹏. 微波场 $FeCl_3$ 溶液浸出闪锌矿动力学[J]. 中国有色金属学报, 1992, 2(1): 46−49.
PENG Jin-hui, LIU Chun-peng. Kinetics of sphalerite leached by $FeCl_3$ in microwave filed [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1992, 2(1): 46−49.

[13] 杨显万, 邱定番. 湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 56−60.
YANG Xian-wan, QIU Ding-fan. Hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 56−60.

[14] 张成刚, 郑少华, 杜长山, 张永奎, 梁 斌. 钛铁矿硫酸浸出动力学研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2000, 16(4): 319−325.
ZHANG Cheng-gang, ZHENG Shao-hua, DU Chang-shan, ZHANG Yong-kui, LIANG Bin. Leaching kinetics of ilmenite in sulfuric acid [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2000, 16(4): 319−325.

[15] HAN K N, RUBCUMINTARA T, FUERSTENAU M C. Leaching behaviour of ilimenite with sulfuric acid [J]. Metallurgical Transactions B, 1987, 68B: 325−330.

(编辑 李艳红)