

[文章编号] 1004- 0609(2001)01- 0131- 04

H₂SO₄ 分解富钛精矿的反应动力学^①

王明华, 都兴红, 隋智通
(东北大学 材料与冶金学院 沈阳 110006)

[摘 要] 攀钢含钛高炉渣是一种尚待开发利用的钛资源。选用攀钢含钛高炉渣经选择性分离后的富钛精矿为原料, 以液-固异相反应的收缩未反应芯模型研究了硫酸法制取钛白的反应动力学过程。根据搅拌强度和温度对反应的影响判别反应过程为膜扩散控制过程; 分析了反应速度的温度因素和粒度因素, 导出了硫酸分解富钛精矿的动力学方程式, 并按该方程计算得到反应温度在 60~ 80 ℃的活化能为 34.59 kJ/mol。

[关键词] 富钛精矿; 酸解; 钛白; 反应动力学

[中图分类号] TF 111.3

[文献标识码] A

攀钢每年产出 240 万 t 含钛高炉渣^[1], 如何充分利用该含钛高炉渣成为一个亟待解决的难题。由于渣中 TiO₂ 的含量在 23%~ 25%, 将其用做水泥时钛含量相对较高会降低水泥的标号, 而用来做钛白时钛品位又太低^[2], 这使得渣的利用受到限制。我们采用选择性析出、选择性富集和选择性分离技术^[3~ 5], 得到富钛精矿和尾矿, 精矿中 TiO₂ 含量达到 35% 以上。由于 TiO₂ 品位升高, 采用硫酸法制取钛白可以降低酸耗, 减小能耗, 提高经济效益, 因此使用富钛精矿比使用原渣制取钛白具有显著的经济效益。富钛精矿制取钛白后的残渣中含有较多 CaSO₄, 而 TiO₂ 含量也降低至 5% 以下, 是用来做水泥的理想材料, 经分离后的尾矿也可以用来制作水泥。该工艺如能实现, 将为攀钢含钛高炉渣的应用找到一条可行之路。

本文作者以含钛高炉渣经选择性富集得到的富钛精矿为原料, 对 H₂SO₄ 分解富钛精矿的动力学进行了研究; 选择了适当的模型, 分析了酸解过程中的速度控制步骤, 导出了动力学方程式并计算出了实验温度范围内的反应活化能。研究结果对于富钛精矿的酸解具有一定的指导作用。

1 实验

1.1 实验原料

选用攀枝花钢铁公司提供的含钛高炉渣经选择性分离处理后的富钛精矿为原料, 该精矿中 TiO₂ 的品位达到 35% 左右, 成分见表 1。实验用浓

表 1 富钛精矿的主要化学组成

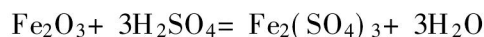
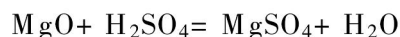
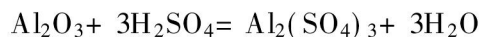
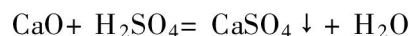
Table 1 Chemical components of rich titanium concentrate (mass fraction, %)

TiO ₂	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	T _{Fe}
35.52	10.10	36.73	9.76	4.03	4.14

H₂SO₄ 为分析纯。

1.2 分解富钛精矿

经选择性分离处理的富钛精矿组分十分复杂, 90% 以上的钛以钙钛矿形式存在, 其余的钛则以攀钛透辉石和富钛透辉石的形式存在^[4]。H₂SO₄ 分解富钛精矿的主要酸解反应可表示如下:



实验过程中, 将装有搅拌器的三颈烧瓶置于电热套中, 按富钛精矿与 H₂SO₄ 以 1: 20 的质量比加入 H₂SO₄ 并加热, 用温控仪控制烧瓶内 H₂SO₄ 至所需温度, 加入一定量的富钛精矿并同时开动搅拌器进行搅拌, 反应至一定时间后, 加水浸取, 抽滤, 滤液用来分析钛。

2 结果与讨论

2.1 反应模型的选择

H₂SO₄ 分解富钛精矿属于液-固异相反应, 对

① [收稿日期] 2000- 03- 22; [修订日期] 2000- 09- 04

[作者简介] 王明华(1972-), 男, 博士研究生。

于液-固异相反应过程有两种常用的反应模型,即整体反应模型和收缩未反应芯模型^[6]。 H_2SO_4 分解富钛精矿的反应在固体颗粒表面进行,由于钛元素基本上存在于钙钛矿相中,反应一旦生成钛离子,便会有 CaSO_4 沉淀沉积在未反应的富钛精矿颗粒表面上,此外还会有偏铝酸盐、硅酸胶体包裹在精矿颗粒上形成薄膜, H_2SO_4 分子必须穿过所形成的膜才能与精矿颗粒继续反应,所以选择收缩未反应芯模型来描述 H_2SO_4 分解富钛精矿过程比较合适。

H_2SO_4 分解富钛精矿过程按如下步骤进行:

- 1) H_2SO_4 分子通过富钛精矿颗粒外的液膜扩散到固体矿颗粒的外表面。
- 2) H_2SO_4 分子由富钛精矿外表面通过固体产物 CaSO_4 等形成的薄膜扩散到未反应的富钛精矿颗粒界面上。
- 3) H_2SO_4 分子与富钛精矿在富钛精矿界面上进行反应。
- 4) 反应产物通过固体产物 CaSO_4 等形成的薄膜扩散到颗粒外表面。
- 5) 反应产物由颗粒外表面通过液膜扩散到溶液主体。

2.2 控制步骤的判别

根据以上反应过程的描述可知, H_2SO_4 分解富钛精矿的过程相当复杂,包括两个液膜扩散、两个固体膜扩散和一个化学反应过程。为了进一步判断过程的控制步骤,进行了搅拌强度和反应温度的条件实验,结果示于图 1 和图 2。

由图 1 可以看出,随着搅拌强度的加强,富钛精矿酸解率逐渐增加,这表明硫酸分解富钛精矿受膜扩散控制。搅拌强度的增加使硫酸和富钛精矿颗

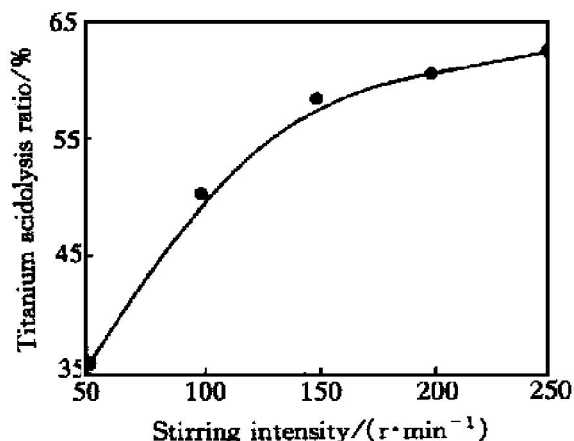


图 1 搅拌强度对富钛精矿酸解率的影响

Fig. 1 Effect of stirring intensity on acidolysis ratio of rich titanium concentrate

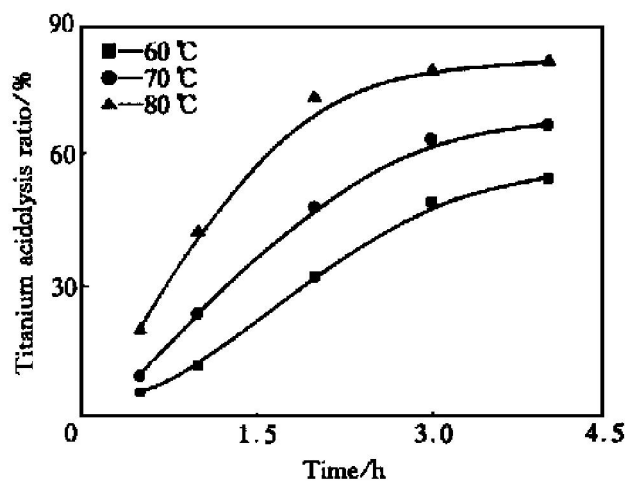


图 2 反应温度对富钛精矿酸解率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on acidolysis ratio of rich titanium concentrate

粒的流动形成高度湍流状态,流动状态大大改善,富钛精矿颗粒表面的固体膜和液膜的厚度减小,离子扩散速度增大,从而加快了反应速度。

判断化学反应过程的速度控制步骤可以通过温度系数进行。所谓反应速度的温度系数是指温度每升高 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[7, 8],反应速度增加的倍数。若该反应属于扩散控制过程,则反应速度的温度系数在 1.2~1.6 范围内;若反应属于化学反应控制过程,则反应速度的温度系数一般为 2。通过图 2 的实验结果计算得到,当反应温度由 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,反应速度的温度系数为 1.3,反应温度由 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,反应速度的温度系数为 1.4,均在扩散过程范围内。可以认为,用 H_2SO_4 分解富钛精矿属于膜扩散控制过程,反应过程中加强 H_2SO_4 与富钛精矿的混合搅拌非常重要。

2.3 硫酸分解富钛精矿的动力学方程式

研究影响 H_2SO_4 分解富钛精矿过程的因素发现,该过程适合采用以下动力学方程式^[9]:

$$1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) = kt \quad (1)$$

式中 x 为钛元素酸解率, t 为反应时间, k 为反应速度常数。

将在 $60, 70$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应温度下的酸解实验结果(见图 2)加以整理,绘制出 $[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)]$ 与时间 t 的关系图,见图 3。由图 3 可见,在实验温度范围内, $[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)]$ 与时间 t 呈较好的直线关系,表明所选择的动力学方程式与实验结果吻合良好。

1) 反应速度常数与温度的关系

在化学反应中,反应速度常数 k 是温度的函

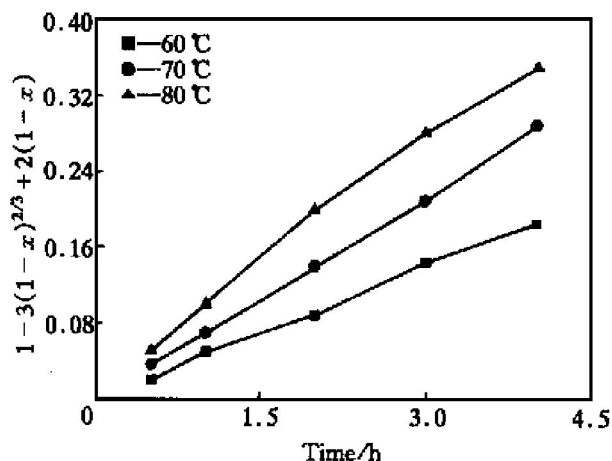


图 3 不同温度下 $[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)]$ 与时间 t 的关系

Fig. 3 $[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)]$ vs time t plots for different temperatures

数, 温度对于反应速度常数的影响可用阿累尼乌斯公式表示, 即

$$k = k_0 e^{-E_0/RT} \quad (2)$$

式中 k_0 为频率因子, E_0 为化学反应的活化能, R 为气体常数。

对于式(2)变换得

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_0}{RT} \quad (3)$$

将试验温度条件下的数值代入, 按作图法或用计算机关联 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系, 可以求得以钛元素计的反应活化能 $E_0 = 34.59 \text{ kJ/mol}$, 频率因子 $k_0 = 3.4 \times 10^3$ 。

2) 反应速度常数 k 与精矿颗粒平均粒径的关系

分别用粒度为 $> 147 \mu\text{m}$, $74 \sim 110 \mu\text{m}$ 与 $< 74 \mu\text{m}$ 的精矿颗粒进行实验, 结果见图 4。将不同时间的钛精矿酸解率换算成 $[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)]$, 并作出其与时间 t 的关系图, 见图 5。

在图 5 中, 直线的斜率即为反应速度常数 k , 由图 5 可见, k 值与精矿粒度有关, 随着精矿粒度的减小 k 值增加^[10], 进一步研究发现 k 值与精矿粒度大致呈反比关系。

3 结论

1) 硫酸分解富钛精矿是一个复杂的多相化学反应过程, 包括两个液膜扩散、两个固体膜扩散和一个化学反应过程, 反应属于膜扩散控制。

2) 在实验条件下, 反应速度常数 k 与温度的

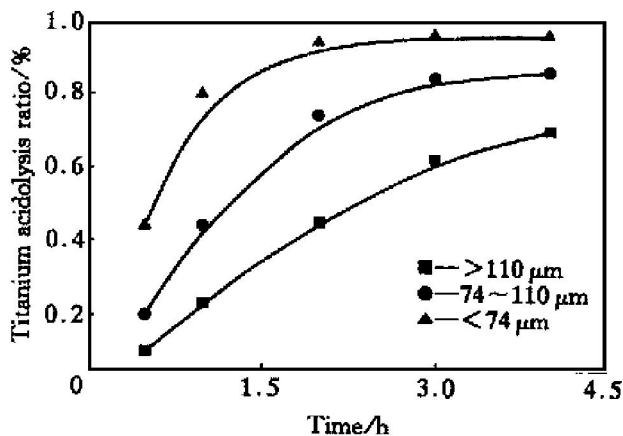


图 4 富钛精矿粒度对钛酸解率的影响

Fig. 4 Effect of sizes on acidolysis ratio of rich titanium concentrate

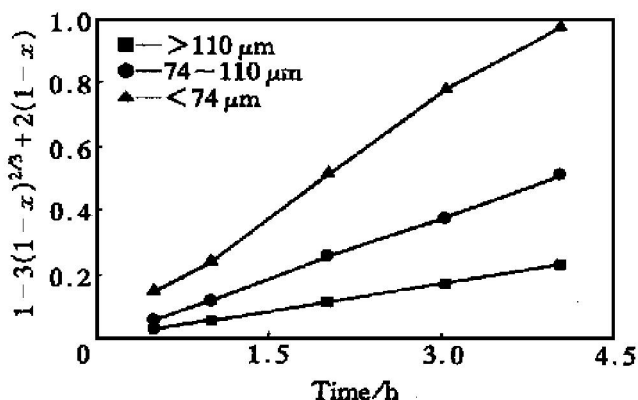


图 5 不同富钛精矿颗粒粒度下 $[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)]$ 与时间 t 的关系

Fig. 5 $[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)]$ vs time t plots for different sizes of rich titanium concentrate

关系可用下式表示:

$$k = 3.4 \times 10^3 e^{-34.59/RT}$$

[REFERENCES]

- [1] PENG Bing(彭 兵), YI Wen-zhi(易文质), PENG Ji(彭 及), et al. 含钛高炉渣制取钛白的动力学研究 [J]. Journal of Huan University(湖南大学学报), 1997 (2): 31- 35.
- [2] CHEN Qi-fu(陈启福), ZHANG Yan-qiu(张燕秋), FANG Min-xian(方民宪), et al. 攀钢高炉渣提取二氧化钛及三氧化二钒的研究 [J]. Iron Steel Vanadium Titanium(钢铁钒钛), 1991, 12(3): 30- 35.
- [3] FU Nian-xin(付念新), LU Ling(卢 玲), SUI Zhi-tong(隋智通), et al. 高钛高炉渣中钙钛矿相的析出行为 [J]. Journal of Steel & Iron Research(钢铁研究学报), 1998, 10(3): 70- 73.
- [4] FU Nian-xin(付念新). 含钛高炉渣中钛组分选择性析出 [D]. Shenyang: Northeastern University, 1997. 3.

- [5] LI Yu-hai(李玉海), LOU Tai-ping(娄太平) and SUI Zhi-tong(隋智通). 热处理条件对钙钛矿相析出行为的影响 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1999, 35(11): 1130–1135.
- [6] TU Min-rui(涂敏瑞) and ZHOU Jin(周进). 硫磷混酸分解磷矿石反应动力学研究 [J]. Chemical Engineering(化学工程), 1995, 23(1): 62–66.
- [7] Ekinci Z, Colak S, Cakici A, et al. Technical note leaching kinetics of sphalerite with prite in chlorine saturated water [J]. Minerals Engineering, 1998, 11(3): 279–283.
- [8] Breed A W and Hansford G S. Studies on the mechanism and kinetics of bioleaching [J]. Mineral Engineering, 1999, 12(4): 383–392.
- [9] Tkacovo K and Balaz P. Selective leaching of Zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate [J]. Hydrometallurgy, 1993, 33: 291–300.
- [10] CHEN Zhao-hua(陈朝华). Problems and Answers of Titania Production Techniques(钛白粉生产技术问答) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 35–36.

Kinetics of acidolysis of rich titanium concentrate by H_2SO_4

WANG Ming-hua, DU Xing-hong, SUI Zhi-tong
(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University,
Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] The Ti-rich blast furnace slag in Panzhihua Steel & Iron Company is a kind of important titanium resource, which is to be used. Selective separation techniques have been applied to treat with the blast furnace slag and get rich titanium concentrate to produce titanium white in our laboratory. The acidification kinetics of reaction of TiO_2 -rich concentrate with H_2SO_4 was investigated. The controlling step was judged as membrane diffusion-controlled step. Temperature and sizes factors that influence reaction rate were analyzed. The kinetic equation of dissolution reaction for H_2SO_4 and the rich titanium concentrate was found. The active energy within 60~80 °C was also obtained to be 34.59 kJ/mol.

[Key words] Ti-rich concentrate; acidolysis; titanium white; reaction kinetics

(编辑 袁赛前)