

[文章编号] 1004 - 0609(2002)06 - 1281 - 04

含 Ti 高炉渣的加压酸解^①

刘晓华, 隋智通

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

[摘要] 含 Ti 高炉渣中的 TiO₂ 含量很高, 质量分数约为 24% 左右, 是宝贵的二次资源。用稀硫酸加压酸解含 Ti 高炉渣提取其中的 Ti, 并分析物料粒度、酸浓度、渣酸比、反应温度、反应时间等因素对 TiO₂ 酸解率的影响, 得出了加压酸解的适宜条件。TiO₂ 酸解率达到 90% 以上。酸解液水解获得的 TiO₂ 产物纯度为 90% 以上。为开发利用废稀酸提取含 Ti 高炉渣中的 Ti 提供了依据。

[关键词] 高炉渣; 加压; 酸解; 钛

[中图分类号] TF 534. 2

[文献标识码] A

攀钢高炉渣 TiO₂ 含量达 24% ~ 25% (质量分数), 是宝贵的含 Ti 二次资源^[1]。为提取其中的 Ti, 人们曾进行过大量的研究, 也取得了一定的成果: 如将高炉渣高温选择性氮碳化、低温氯化制取 TiCl₄^[2], 粗 TiCl₄ 除钒精制, 再以精制 TiCl₄ 为原料, 制取高纯 TiO₂; 采用直流电炉直接电解含 Ti 高炉渣制取硅钛中间合金^[3, 4], 残渣中 TiO₂ 含量降至 8% 以下, 用于生产水泥; 陈启福^[5] 和彭兵等^[6, 7] 分别用浓硫酸(质量分数 90%) 酸解法提取高炉渣中的 Ti, 按不同的工艺流程综合回收其中的 Al, Mg, Sc 等有价元素。但工业使用上述方法处理含 Ti 高炉渣还有一定的距离: 氯化法的生产流程长, 大量消耗硫酸和氯气; 电解法的耗电量较大, 处理量有限; 酸解使用浓硫酸成本高, 废稀酸无法处理造成二次污染等。因此有必要研究更经济有效的方案解决高炉渣的利用问题。

本研究使用低浓度硫酸(质量分数为 20% ~ 60%) 利用水蒸汽分压进行加压酸解渣实验。实验发现加压酸解的 TiO₂ 酸解率较高, 达 85% 以上, 工艺简单, 为开发利用攀钢排出的低浓度废酸提供了科学依据。

1 实验

1.1 原料

将攀钢含 Ti 高炉渣粗碎至 10~ 15 mm 左右, 入轮盘磨, 出磨后粒度为 300~ 150 μm。将物料进行湿法磁选除铁, 将除铁后的物料烘干、入球磨罐

粉磨至所需粒度, 原料的化学分析结果见表 1。酸解反应用酸为分析纯硫酸, 其他均为分析纯试剂。

表 1 原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of raw material (mass fraction, %)

TiO ₂	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	Others
22.19	23.41	8.25	13.65	26.34	2.55	3.61

1.2 实验方法

将分析纯硫酸加水稀释至所需的质量比浓度, 称取高炉渣加入自制 1 000 mL 反应釜中, 量取一定体积硫酸, 倒入反应釜, 摇匀。恒温浸置反应至一定时间后迅速打开瓶塞, 用水稀释、过滤。滤液进行 TiO₂ 酸解率分析和进行水解反应实验。TiO₂ 酸解率 η 可表示为

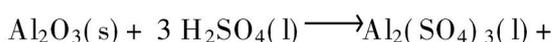
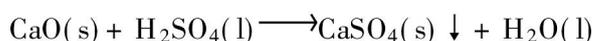
$$\eta = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%$$

式中 m_1 为酸解液中的钛换算成的 TiO₂ 质量; m_0 为原料中 TiO₂ 质量。

2 结果与讨论

2.1 酸解

硫酸与高炉渣各组分的反应如下^[8]:



① [收稿日期] 2002 - 01 - 11; [修订日期] 2002 - 03 - 18

[作者简介] 刘晓华(1970 -), 女, 讲师, 博士研究生。



SiO₂ 的反应机理受酸解条件影响, 相对较复杂, 文献[5]和[6]都提到水浸时会有 SiO₂ 的胶状物出现, 但在本实验加压条件下, 没有观察到胶状物。

在加压条件下 TiO₂ 酸解率较高, 并受酸解温度、酸解时间、渣酸比、物料粒度、硫酸浓度等因素影响。

2.1.1 渣酸比对 TiO₂ 酸解率的影响

渣酸比 *k* 反映酸和渣用量的数量关系, 这里渣酸比指渣的质量 (g) 与所需浓硫酸 (98%) 的体积 (mL) 之比。渣酸比太低, 耗酸量大, 太高又使渣酸解不完全, 因此选择适当的渣酸比很重要。

实验中发现, 在加入硫酸的瞬间, 由于反应的放热, 容易使渣粘结在反应釜上, 而在渣酸比较高时, 这种现象更为严重。结团将严重阻碍反应物向反应界面及产物向介质中的扩散, 是渣酸比较高时, TiO₂ 酸解率较低的主要原因 (图 1)。当降低渣酸比至 1: 1.17 就能使 TiO₂ 酸解率达 85% 以上, 之后降低渣酸比则 TiO₂ 酸解率变化不明显, 适宜的渣酸比为 1: 1.17~ 1: 1.56 间。

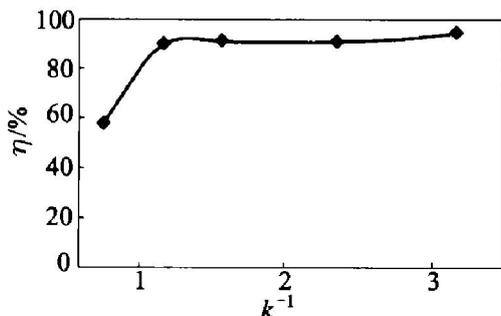


图 1 渣酸比 *k* 对 TiO₂ 酸解率的影响

Fig. 1 Influence of ratio of slag to sulfuric acid *k* on TiO₂ leaching rate

(Slag size 75 μm, sulfuric acid 50%, temperature 100 °C, time 8 h)

2.1.2 反应温度对 TiO₂ 酸解率的影响

反应温度与 TiO₂ 酸解率的关系如图 2 所示。可见, 反应温度明显影响 TiO₂ 的酸解率。在 90~ 100 °C 温度范围, TiO₂ 的酸解率随温度升高急剧升高, 但 110 °C 后变化不明显。

2.1.3 反应时间对 TiO₂ 酸解率的影响

图 3 示出 TiO₂ 酸解率随反应时间的变化规律。TiO₂ 酸解率随反应时间延长而增加, 8 h 左右达到最大值, 后稍有下降, 10 h 后酸解率的变化趋于平缓。

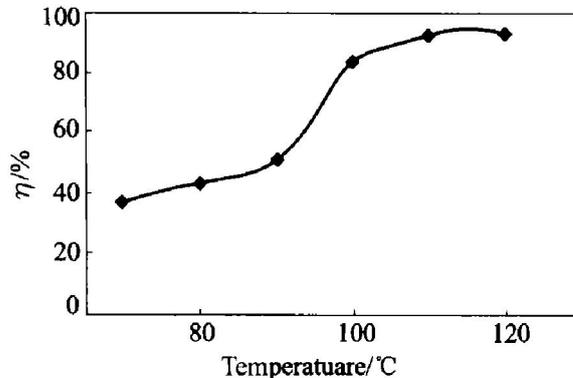


图 2 反应温度对 TiO₂ 酸解率的影响

Fig. 2 Influence of temperature on TiO₂ leaching rate

(Slag size 75 μm, sulfuric acid 50%, ratio of slag to sulfuric acid 1: 1.56, time 8 h)

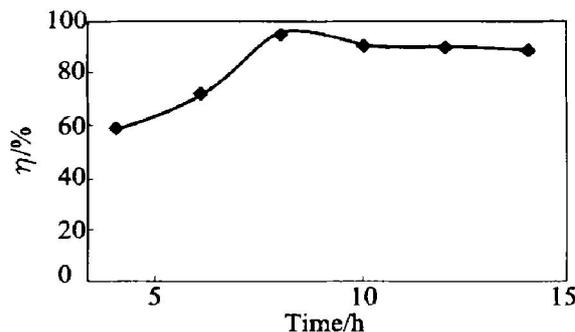


图 3 反应时间对 TiO₂ 酸解率的影响

Fig. 3 Influence of time on TiO₂ leaching rate

(Slag size 75 μm, sulfuric acid 50%, ratio of slag to sulfuric acid 1: 1.56, temperature 100 °C)

TiO₂ 酸浸溶出后, 在溶液中以 TiO²⁺ 形式存在^[9], 极易水解生成偏钛酸沉淀, TiO₂ 酸解溶出与 TiO²⁺ 的水解反应同时发生, 只是在反应初期, TiO₂ 溶出生成硫酸钛的反应速度较快, 而 TiO²⁺ 浓度较低, TiO²⁺ 水解生成偏钛酸的速度较慢, TiO₂ 的溶出反应占优势。随反应的进行溶液中 TiO²⁺ 浓度逐渐增大, 水解反应加速, 直至 2 种反应同时达到平衡。当然 TiO²⁺ 水解反应速度绝对值很小, 因为溶液中过量的硫酸始终抑制水解反应的进行。直至 8 h 后, TiO₂ 溶出反应基本完成, 水解反应才明显。所以为避免溶出的 TiO₂ 水解生成偏钛酸, 酸解反应以 8 h 为宜。

2.1.4 物料粒度对 TiO₂ 酸解率的影响

实验结果如表 2 所示。粒度越小, 物料比表面积大, 越有利于 TiO₂ 浸出反应进行。当粒度小于 147 μm 后, TiO₂ 酸解率的提高已不明显。这是因为粉料太细, 加入硫酸后的瞬时反应速度较大, 易

产生固结, 不利于反应的继续。综合考虑能耗和酸耗物料粒度以 147 μm 为宜。

表 2 物料粒度对 TiO_2 酸解率的影响

Table 2 Influence of granularity of material on TiO_2 leaching rate

$d/\mu\text{m}$	33	77	100	154	308
$\eta/\%$	90.33	92.10	91.88	90.18	68.22

Sulfuric acid 50%, ratio of slag to sulfuric acid 1: 1.56, temperature 100 $^\circ\text{C}$, time 8 h.

2.1.5 硫酸质量分数对 TiO_2 酸解率的影响

硫酸质量分数越高越有利于酸解反应进行, 但在 60% H_2SO_4 时, 受渣酸比限制, 溶液不能完全浸泡物料, 使反应进行不完全(图 4)。实验还发现, 当降低渣酸比时, 60% 硫酸的 TiO_2 酸解率可达 95% 以上, 即使 20% 的硫酸酸解率也在 60% 以上。

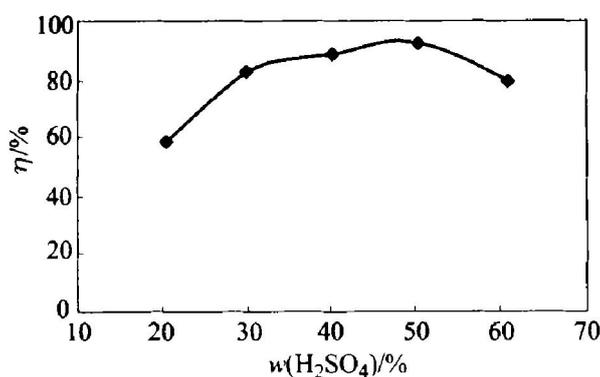


图 4 硫酸质量分数对 TiO_2 酸解率的影响

Fig. 4 Influence of mass fraction of sulfuric acid on TiO_2 leaching rate

(Slag size 75 μm , ratio of slag to sulfuric acid 1: 1.56, temperature 100 $^\circ\text{C}$, time 8 h)

2.2 水解

酸解使高炉渣中的 TiO_2 转移到酸解液中, 部分 Al, Mg 及 Fe 也进入溶液。将高炉渣酸解、过滤后得到的母液(称硫酸钛液)进行化学分析^[10], 结果如表 3 所示。从表中可以看出, Mg, Al, Fe 等杂质含量较高。由于杂质离子的存在, 使硫酸钛液离子强度较高, 不会对 Ti 的水解产生负面影响^[6]。

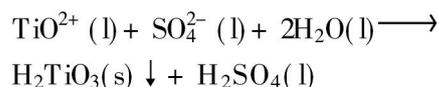
表 3 硫酸钛液(TiOSO_4) 化学成分

Table 3 Chemical composition of solution containing TiOSO_4 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

TiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe
80.21	31.08	23.73	8.32

Condition of leaching: slag size 106 μm , time 8 h, temperature 110 $^\circ\text{C}$, ratio of slag to sulfuric acid 1: 1.56.

溶液中 Ti 不以简单的 Ti^{4+} 离子存在, 而是通过氧原子形成聚合结构的 $(\text{TiO})_n^{2n+}$ 长链^[9]。 $\text{TiO}-\text{O}$ 链状物聚合形成微晶或微胶束, 后又聚集成胶束集合体, 再絮凝成为不溶性水合 TiO_2 , 即偏钛酸(H_2TiO_3) 沉淀。水解方程式为



将此硫酸钛液移取约 2% 进行稀释, 稀释为原移取量的 8% 左右。将稀释液加热沸腾 15~ 20 min, 留待做晶种。缓慢加入晶种, 控制水解时间为 2 h。将沉淀过滤、洗涤, 在 800~ 900 $^\circ\text{C}$ 煅烧, 得到微黄色 TiO_2 , 其化学分析结果如表 4 所示。

表 4 TiO_2 产物的化学组成

Table 4 Component of TiO_2 production (mass fraction, %)

TiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe	Others
90.21	3.33	1.98	1.81	2.67

钛液水解是个复杂的过程, 钛液浓度、晶种制备及其加入量、水解温度、反应时间、搅拌方式、添加剂、杂质成分和含量等均影响产物的粒子性能。

3 结论

1) 加压酸解的适宜条件为: 30%~ 50% 硫酸, 酸解时间 8 h, 粒度 104~ 147 μm , 反应温度 100~ 110 $^\circ\text{C}$, 渣酸比 1: 1.17~ 1: 1.56。

2) 酸解液水解制取钛工艺简单, 品位可达 90% TiO_2 以上。

[REFERENCES]

- [1] 马家源, 孙希文, 刁日升. 高炉冶炼钒钛磁铁矿的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 27-32. MA Jia-yuan, SUN Xi-wen, DIAO Ri-sheng. Theory and Practice of Smelting Vanadium-Bearing Titanomagnetite with BF [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 27-32.
- [2] 王晓丽, 柳晓明, 文书明. 攀枝花高炉渣综合利用现状[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, 27(3): 15-18.

- [3] 徐楚韶, 李树祖. 高炉渣的综合利用(I) [J]. 钒钛, 1993(5): 47 - 50.
XU Chur-shao, LI Shu-zu. Multipurpose utilization of blast-furnace slags [J]. Vanadium Titanium, 1993(5): 47 - 50.
- [4] 段成龙, 米安康, 张群燕. 攀西钛资源的利用[J]. 矿产综合利用, 2000(2): 30 - 33.
DUAN Cheng-long, MI An-kang, ZHANG Qun-yan, et al. Utilization of titaniferous resources in Panxi [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2000(2): 30 - 33.
- [5] 陈启福, 张燕秋, 方民宪. 攀钢高炉渣提取二氧化钛及三氧化二钒的研究[J]. 钢铁钒钛, 1991, 12(3): 30 - 35.
CHEN Qi-fu, ZHANG Yan-qiu, FANG Ming-xian, et al. The study on the Pangang blast-furnace slags extracting TiO_2 and Sc_2O_3 [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1991, 12(3): 30 - 35.
- [6] 彭兵, 易文质, 彭及. 攀枝花钢铁公司高炉渣综合利用的一条途径[J]. 矿产综合利用, 1997(6): 26 - 29.
PENG Bing, YI Wen-zhi, PENG Ji, et al. A kind of way for comprehensive utilization of Panzhihua blast-furnace slags [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1997(6): 26 - 29.
- [7] 彭兵, 易文质, 彭及. 含钛高炉渣水解制取钛白的动力学研究[J]. 湖南大学学报, 1997, 24(2): 31 - 36.
PENG Bing, YI Wen-zhi, PENG Ji, et al. Dynamic research of making titania from titanium blast furnace slags by hydrolization [J]. Journal of Hunan University, 1997, 24(2): 31 - 36.
- [8] 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 - 133.
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 - 133.
- [9] 华南理工大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994. 180 - 200.
The inorganic chemistry staff room of south China university. Inorganic Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1994. 180 - 200.
- [10] 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. 230 - 260.
Graduate school of Luoyang refractory. Chemical Analysis of Refractory Materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984. 230 - 260.

Leaching of Ti-bearing blast furnace slag by pressuring

LIU Xiao-hua, SUI Zhi-tong

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China)

[Abstract] Ti-bearing blast furnace slag is valuable sources in which the content of TiO_2 is about 24%. Dilute sulfuric acid (20% ~ 60%) is applied to leach the Ti-bearing blast furnace slag under pressure. The influence of the granularity of raw materials, the density of sulfuric acid, the ratio of slag to sulfuric acid, the time and temperature of reaction be analyzed, then the suitable leaching condition be attained. The purity of TiO_2 gained by hydrolyzation is about 90%. It is the basis for leaching the Ti-bearing blast furnace slag by waste sulfuric acid.

[Key words] blast furnace slag; pressuring; leaching; Ti

(编辑 陈爱华)