



钛精矿酸解固相物浸出行为及动力学研究

王海波¹, 吴小平¹, 马 鑫^{2,3}, 陈新红⁴, 王 斌¹

- (1. 攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀枝花 617000;
2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
3. 中南大学 锰资源高效清洁利用湖南省重点实验室, 长沙 410083;
4. 攀钢集团重庆钛业有限公司, 重庆 400055)

摘 要: 为了提高钛精矿酸解固相物中钛的浸出率, 研究了钛精矿酸解固相物中钛浸出动力学并进行了工业应用试验。首先采用单因素浸出实验研究钛精矿酸解固相物中钛的浸出行为规律, 探讨液固比、浸出温度、搅拌转速、浸出液酸浓度等参数对钛浸出行为的影响。研究表明: 在水为浸出剂, 浸出温度为 65 ℃, 浸出液固比为 1.67:1.00, 浸出时间 40 min, 浸出搅拌转速 250 r/min 条件下, 钛精矿酸解固相物中钛的浸出率达到 98.04%; 动力学分析发现钛精矿酸解固相物中钛的浸出过程符合内扩散控制的收缩核模型, 浸出反应的表观活化能为 20.98 kJ/mol。工业应用结果表明, 强化浸出后, 钛总浸出率由 96.42%提高至 97.51%。

关键词: 钛精矿; 酸解固相物; 浸出动力学

文章编号: 1004-0609(2021)-xx--

中图分类号: TF801; TQ134

文献标志码: A

引文格式: 王海波, 吴小平, 马 鑫, 等. 钛精矿酸解固相物浸出行为及动力学研究[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(x): xxxx-xxxx. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36642

WANG Hai-bo, WU Xiao-ping, MA Xin, et al. Research on leaching behavior and kinetics of titanium from solid phase of acidolysis of titanium concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(x): xxxx-xxxx. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36642

钛白粉作为白色无机颜料, 广泛应用于涂料、塑料、造纸、油墨和光催化等领域^[1-3]。目前钛白粉的主要生产方法是硫酸法和氯化法^[4-6]。在硫酸法生产钛白粉的过程中, 酸解工序是第一道关键工序^[7]。酸解钛原料主要是钛精矿和钛渣, 国内硫酸法使用的钛原料主要是钛精矿^[8-10]。酸解工序主要包括预混、酸解反应、酸解固相物浸出和板框压榨等, 流程图见图 1, 其中酸解反应及酸解固相物浸出是酸解工序的主要技术控制难点。

目前国内外对钛精矿的酸解研究主要集中在酸解反应动力学、酸解反应机理和酸解反应工艺等, 而对钛精矿酸解固相物浸出过程研究较少

^[11-13]。影响钛精矿酸解固相物浸出动力学的因素包括了固相物性质和浸出工艺, 固相物性质主要由钛精矿酸解反应决定, 浸出工艺主要包括浸出温度、浸出时间、浸出搅拌强度、浸出液固比和浸出剂的酸浓度^[14-15]。由于目前对钛精矿酸解固相物的认识的缺乏, 造成硫酸法钛白生产企业在钛精矿酸解固相物浸出实际过程中存在以下问题: 酸解固相物中钛的浸出率并未达到浸出动力学平衡点, 造成了酸解泥浆残钛含量偏高, 泥浆量增加, 钛精矿中钛的收率降低, 不仅增加了生产成本, 同时浸出产生的大量固体废弃物对生态环境造成了较大的影响, 因此开展钛精矿酸解固相物中钛浸出动力学相

基金项目: 航空航天级钛金属制备技术与开发项目(2017GZYZF0039); 国家自然科学基金青年科学基金项目(51904337); 湖南省自然科学基金青年科学基金项目(2020JJ5739); 油脂分子构效湖南省重点实验室开放课题基金(2019HPKLOFMSF01)

收稿日期: 2020-10-27; **修订日期:** 2021-04-27

通信作者: 马 鑫, 讲师, 博士; 电话: 88879616; E-mail: maxin2013@csu.edu.cn

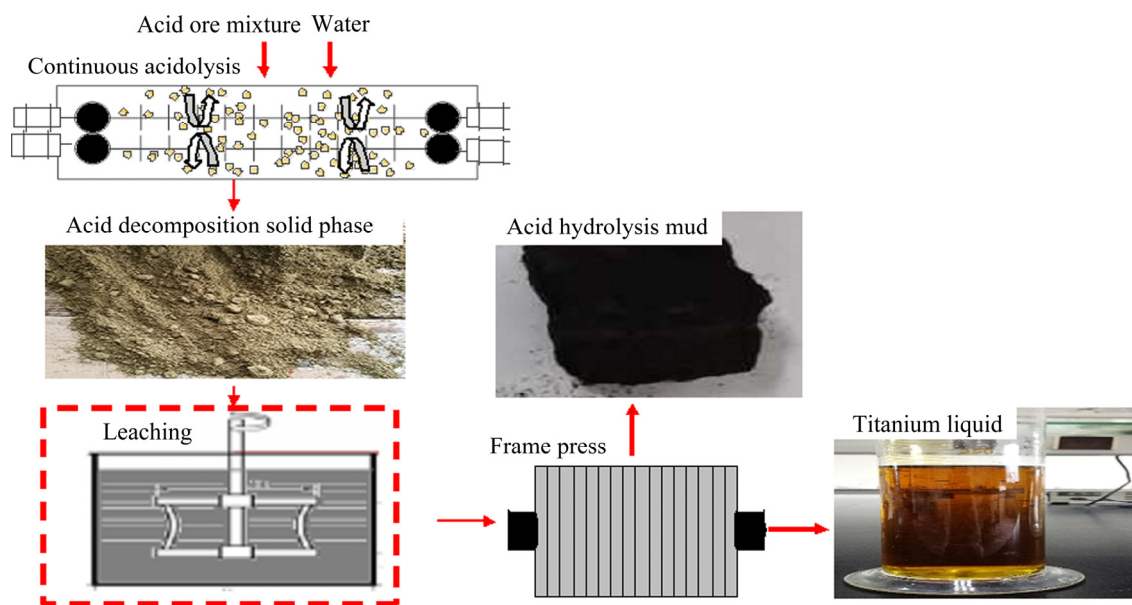


图 1 酸解工序工艺流程

Fig. 1 Acid hydrolysis process proces

关方面的研究具有重要理论意义和经济社会意义。

1 实验

1.1 实验原料与试剂

实验原料：去离子水(实验室自制)、浓硫酸(成都科龙试剂有限公司)、钛精矿酸解固相物(攀钢集团重庆钛业有限公司)。钛精矿酸解固相物的主要化学组成如表 1 所示。钛精矿酸解固相物的主要化学组分为 TiO_2 、 FeO 、 SO_3 ，含有少量 Fe_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 。

表 1 钛精矿酸解固相物的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of acid-decomposed solid phase of titanium concentrate (mass fraction, %)

TiO_2	FeO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2
17.42	13.51	2.43	1.83	1.20
Al_2O_3	CaO	SO_3	Others	
0.54	0.36	62.31	0.40	

实验仪器：电动搅拌反应釜(D2004W，上海五久自动化设备有限公司)、数显恒温水浴锅(LKTC-B1，常州普天仪器制造有限公司)、循环水式多用真空泵(SHB-III，郑州长城科工贸有限公

司)、马弗炉(MF-1100-L，安徽贝意克设备技术有限公司)、X 射线衍射仪 XRD(Empyrean，荷兰帕纳科公司)、矿物解离分析仪 MLA(MLA650，美国 FEI 公司)、扫描电镜-能谱分析仪 SEM-EDS(ASPEX EXPLORER VP，美国阿斯派克公司)、离心机(GT10-2，北京时代北利离心机有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 浸出实验

钛精矿酸解固相物浸出实验装置如图 2 所示。具体操作步骤为：向反应釜中加入一定量去离子水，开启搅拌及油浴装置，设置油浴温度，待反应釜中水温达到设定温度时，加入一定质量的酸解固相物。间隔一定时间进行取样，每次快速取样 5 mL 置于离心管中，然后用离心机快速分离，离心转速为 9000 r/min，离心时间 1 min，离心后用移液枪吸取上清液，放置在干净的离心管中，检测离心液中 TiO_2 的浓度 C ，浸出完成后，过滤分离，分别收集滤渣和滤液，测量滤液体积为 V 。

固相物中 Ti 浸出率的计算公式如下：

$$y = \frac{c \times (V + n \times 0.005)}{m \times W} \times 100\% \quad (1)$$

式中： y 为浸出率，%； n 为取样次数； C 为浸出液

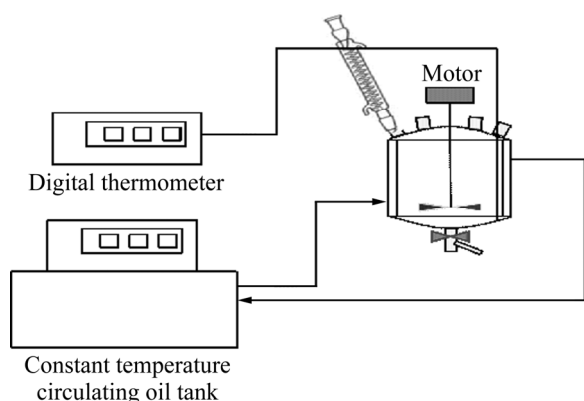


图 2 浸出实验装置

Fig. 2 Leaching device

中 TiO_2 质量浓度, g/L; m 为固相物质量, g; W 为固相物中 TiO_2 的质量分数, %; V 为浸出液体积, L。

1.2.2 分析方法

试样中 Ti 的含量采用硫酸铁铵滴定法, 参照标准钛精矿(岩矿)二氧化钛含量的测定(YB/T 159.1—2015)分析。

2 结果与讨论

2.1 不同条件对酸解固相物中 Ti 浸出的影响

2.1.1 液固比对浸出率的影响

取酸解固相物 300 g, 在浸出温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌转速 250 r/min , 探索液固比对酸解固相物中 Ti 浸出率的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知: 随着液固比增大, 钛精矿酸解固相物中 Ti 的浸出率逐渐增高。液固比由 $1.33:1.00$

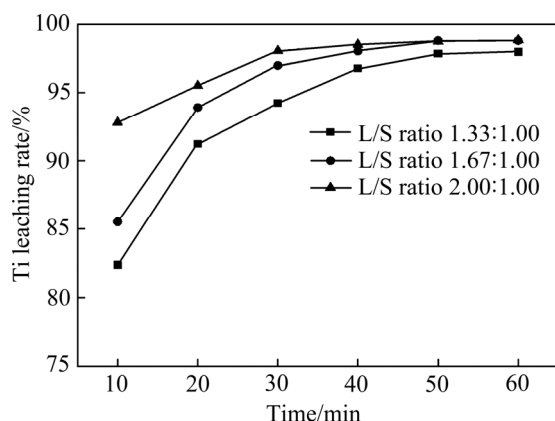


图 3 浸出液固比对 Ti 浸出率的影响

Fig. 3 Effect of leaching L/S ratio on Ti leaching rate

增大至 $2.00:1.00$ 时, 浸出 40 min , 固相物中 Ti 的浸出率由 96.78% 提高到 98.52% , 增大液固比对钛精矿酸解固相物的浸出有促进作用。在浸出时间不超过 40 min 时, Ti 的浸出率随着液固比增大迅速升高, 这是因为液固比越大, 溶液浓度越低, 传质推动力越大, Ti 溶解扩散速率越大。当浸出时间超过 40 min 后, 由于大部分 Ti 在反应前期已被浸出, 反应时间和液固比对 Ti 的浸出影响较小。在实际生产过程中, 在满足浸出液中钛浓度的要求下, 适当降低浸出液固比, 提高浸出生产效率, 因此, 本实验优化的浸出液固比为 $1.67:1.00$ 。

2.1.2 温度对浸出率的影响

取酸解固相物 300 g , 在液固比为 $1.67:1.00$, 搅拌转速 250 r/min , 常压下反应 60 min 的条件下, 考察了温度对酸解固相物中 Ti 浸出率的影响, 结果如图 4 所示。

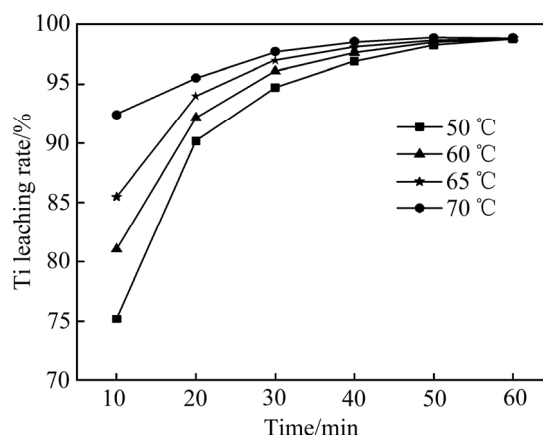


图 4 浸出温度对 Ti 浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leaching temperature on Ti leaching rate

由图 4 可知: 随着温度升高, Ti 浸出速度逐渐增大; 当温度由 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 浸出 40 min 时, Ti 的浸出率由 96.90% 提高至 98.53% , 升高温度可促进钛精矿酸解固相物的浸出。根据阿伦尼乌斯公式可知, 反应速率常数与温度有关, 而且在浸出体系, 提高浸出温度, 体系中的分子热运动加剧, 分子扩散速度加快, 因而 Ti 浸出速率加快。实验发现在钛精矿酸解固相物浸出过程中, 当温度超过 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 浸出液中硫酸氧钛容易发生水解反应生成偏钛酸(H_2TiO_3)胶体微粒和硫酸, 这种胶体微粒悬浮在浸出钛液中, 不仅会导致沉降和压滤困难, 影响正常生产, 而且这种胶粒会成为不良晶核, 使得后续

水解工序产生粒径大小不均匀的偏钛酸微粒, 最终影响钛白粉产品的白度、消色力和分散性等质量指标, 因此优化的浸出温度为 65 ℃。

2.1.3 搅拌速度对浸出率的影响

取酸解固相物 300 g, 在浸出温度为 65 ℃, 液固比为 1.67:1.00, 常压下反应 60 min 的条件下, 考察了搅拌转速对酸解固相物中 Ti 浸出率的影响, 结果如图 5 所示。

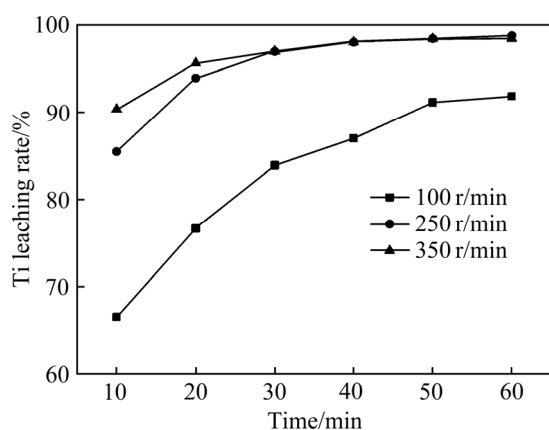


图 5 浸出搅拌速度对 Ti 浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching stirring speed on Ti leaching rate

由图 5 可知: 浸出搅拌转速对固相物中 Ti 的浸出速率影响较大, 搅拌转速越高, 则 Ti 浸出速率越大。当搅拌转速高于 250 r/min 后, 继续提高搅拌转速, Ti 的浸出率变化不明显。浸出体系的搅拌转速越快, 反应物的接触越充分, 也加快了产物从酸解固相物表面向溶液中的扩散速率, 因此在一定程度上促进了 Ti 的浸出。

2.1.4 硫酸浓度对浸出率的影响

取酸解固相物 300 g, 在浸出温度为 65 ℃, 液固比为 1.67:1.00, 搅拌转速 250 r/min, 常压下反应 60 min 的条件下, 探索浸出剂中硫酸浓度对酸解固相物中 Ti 浸出率的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知: 当将浸出由去离子水替换为 20% 的稀硫酸时, 浸出 40 min 时, Ti 的浸出率由 98.04% 降低至 93.74%, 增大浸出剂中硫酸的浓度不利于钛精矿酸解固相物的浸出。这是因为在酸解过程中, 钛精矿与已与足量的硫酸发生了充分的酸解反应, 在浸出过程中, 在液固比一定时, 浸出剂中酸浓度越高, 固相物反应界面的离子浓度与溶液主体中的浓度差就越小, 其由酸解固相物反应界面扩散到溶

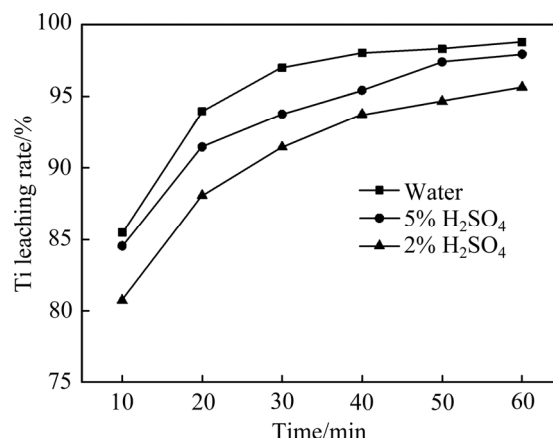


图 6 溶剂硫酸浓度对 Ti 浸出率的影响

Fig. 6 Effect of solvent sulfuric acid concentration on Ti leaching rate

液主体的速度就越低, 因而导致浸出速率降低, 浸出率也越低。

2.2 酸解固相物浸出动力学分析

2.2.1 浸出反应模型

通过前面的实验确定了钛精矿酸解固相物中浸出钛的优化工艺条件: 水为浸出剂, 浸出温度为 65 ℃, 浸出液固比为 1.67:1.00, 浸出时间 40 min, 浸出搅拌转速 250 r/min, 钛精矿酸解固相物中钛的浸出率达到 98.04%。采用 XRD、SEM、MLA 和 EDS 对钛精矿酸解固相物和浸出后残渣的相貌、尺寸大小及物相的变化进行了分析表征。钛精矿酸解固相物及其浸出后的残渣 XRD 谱如图 7 所示。由图 7 可知, 钛精矿酸解固相物的物相为 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TiOSO_4 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 , 钛精矿浸出后残渣主要物相为 FeTiO_3 、 $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ 和 SiO_2 , 浸出后残渣在 2θ 角 20° 出现了馒头峰, 该馒头峰为无定型 SiO_2 , 因此浸出后的残渣 SiO_2 物相包括晶态 SiO_2 和非晶态 SiO_2 。在浸出过程中, 钛精矿酸解固相物中的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TiOSO_4 容易迁移至浸出液中, FeTiO_3 、 $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ 和 SiO_2 由于浸出温度较低且浸取液硫酸浓度较低等原因, 不会发生化学反应, 随着浸出的进行逐渐富集, 而无定型 SiO_2 吸附性较强, 容易沉积在固相物颗粒表面, 对钛精矿酸解固相物中的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TiOSO_4 成分进行包裹和罩盖, 阻碍酸解固相物中钛的浸出, 从而影响钛的浸出率。

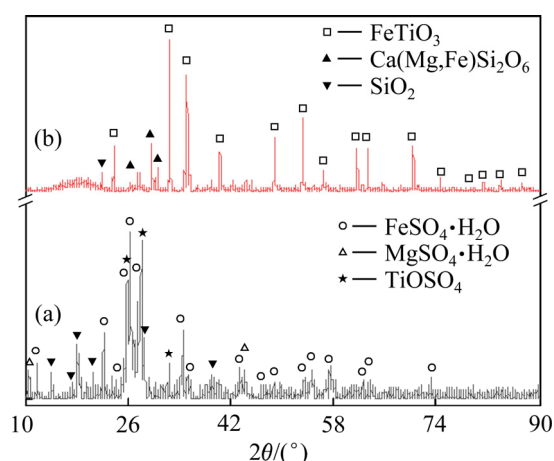


图 7 钛精矿酸解固相物与浸出后残渣 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of acid hydrolysis solid phase and leaching residue of titanium concentrate: (a) Titanium concentrate acid hydrolysis solid phase; (b) Leaching residue

钛精矿酸解固相物及其浸出后残渣的 SEM 像如图 8 所示, 浸出前钛精矿酸解固相物近似球形颗粒状, 大小为几微米到几十微米, 固相颜色物主要有两种, 一种为灰白色, 另一种为灰色, 灰色颗粒

占绝大多数, 其中灰白色颗粒一般被灰色颗粒包裹; 浸出后的残渣有完整颗粒, 也有团聚颗粒及无定型物质存在, 残渣颜色主要有三种, 一种为灰黑色, 一种是灰白色, 另一种为灰色, 物质占比大小顺序为灰黑色、灰色、灰白色, 其中灰黑色物质部分以颗粒形式存在, 大部分以无定型形式存在, 灰色物质以颗粒形式存在, 而灰白色物质呈现疏松多孔或者裂纹结构的不规则颗粒, 大小为几微米到几十微米, 且这些颗粒被灰色或者灰黑色物质包裹而呈现了团聚现象。经过浸出过程, 钛精矿酸解固相物中可溶的组分扩散进入浸出液中, 不溶的组分仍然保留。

钛精矿酸解固相物及其浸出后残渣的 EDS 分析结果如表 2 所示。

由表 2 可知: 钛精矿酸解固相物的主要物相为 $(\text{Ti,Fe})\text{SO}_4$, 少量的未酸解掉的钛铁矿, 浸出后, 浸出残渣的物相主要为石英、钛铁矿和辉石, 这里再次验证了经过浸出, 钛、铁等硫酸盐进入了液相, 而不能被浸出进入液相的石英、钛铁矿及辉石得到了富集。

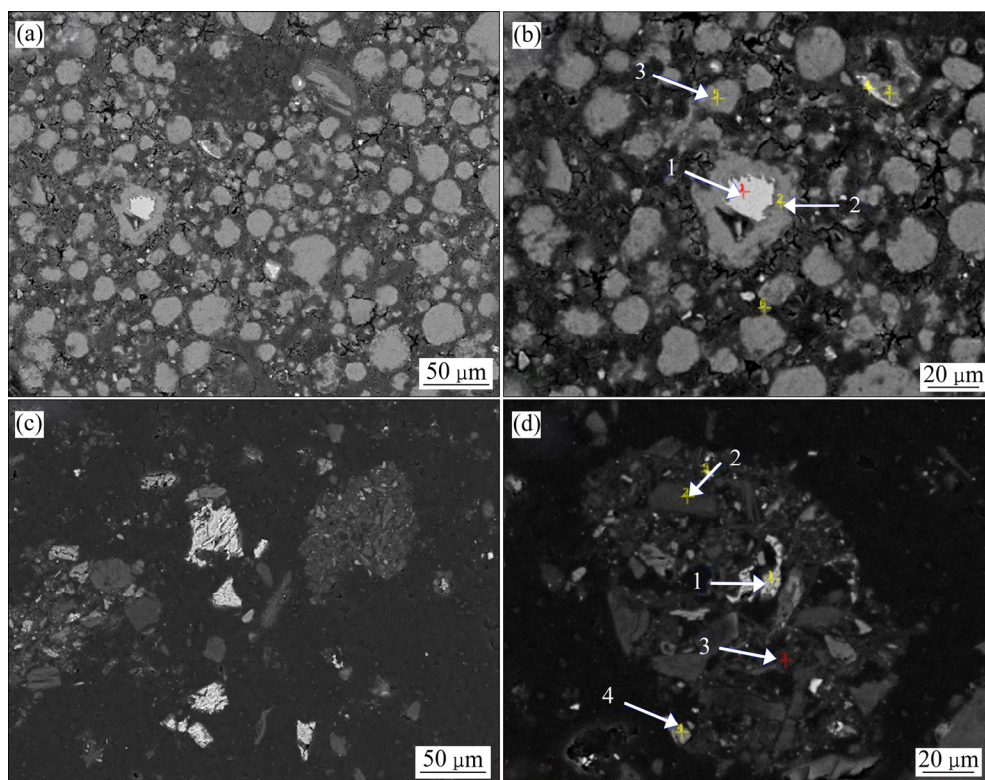


图 8 钛精矿酸解固相物与浸出残渣 SEM 像

Fig. 8 SEM images of acid hydrolysis solid phase and leaching residue of titanium concentrate: (a), (b) Titanium concentrate acid hydrolysis solid phase; (c), (d) Leaching residue

表2 钛精矿酸解固相物及其浸出后残渣的EDS分析结果

Table 2 EDS of acid hydrolysis solid phase and leaching residue of titanium concentrate (Wt %)

Component	Number	Ti	Fe	S	Si	O	Mg	Al	Ca	Na	V	Phase
Solid phase	1	32.7	38.0	0.0	0.0	21.4	4.7	3.1	0.0	0.0	1.2	Imenite
	2	15.8	14.9	23.5	1.2	41.1	2.7	0.0	0.0	0.0	0.8	(Ti,Fe)SO ₄
	3	15.9	15.9	23.9	0.0	36.9	3.1	1.6	0.0	0.0	0.0	(Ti,Fe)SO ₄
Leaching residue	1	36.4	35.4	0.0	0.0	21.0	6.6	0.0	0.0	0.0	0.6	Imenite
	2	0.0	0.0	0.0	65.9	34.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	Quartz
	3	9.9	0.0	0.0	45.2	31.6	0.0	4.2	2.9	4.4	2.1	Quartz
	4	1.8	7.3	0.0	29.5	31.3	11.3	3.2	14.8	0.0	0.9	Pyroxene

为了进一步验证钛精矿酸解固相物的物相变化情况,对浸出残渣的主要化学成分进行了分析,结果如表3所示。

表3 浸出残渣的主要化学成分

Table 3 Main chemical composition of leaching residue (mass fraction, %)

TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
14.53	15.25	3.04	2.93	55.39
Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	others	
3.5	3.51	1.35	0.50	

由表3及表1可知,浸出残渣相对钛精矿酸解固相物,主要化学成分变化较大的是SO₃、SiO₂,其中SO₃由钛精矿酸解固相物的62.31%降低至浸出残渣的1.35%,而SiO₂由钛精矿酸解固相物的1.20%增加至浸出残渣的55.39%,这说明了硫酸盐化合物绝大部分浸出进入了液相,而SiO₂组分稳定,随着浸出过程的进行,逐渐富集。

综合XRD、SEM、EDS及主要化学成分分析可知,浸出过程中,钛精矿酸解固相物中钛、铁和镁等硫酸盐逐渐扩散进入浸出液,而其中石英、辉石和钛铁矿等组分稳定,会随着浸出过程逐渐解离,得到富集,其中石英绝大多数为无定型,且尺寸基本小于30 μm(见图8),这些极细的石英物质具有较强的吸附性,将溶液中钛铁矿、辉石和(Ti,Fe)SO₄等物质吸附包裹形成大小、形状不一的球形团聚体,对钛精矿酸解固相物中钛等可溶性组分的迁移阻碍作用也逐渐增大。矿物的浸出过程一般采用收缩核模型进行描述,常用的收缩核模型都假定流体中反应组分的浓度恒定,而钛精矿酸解固相物在浸出的过程中,溶液Ti⁴⁺、Fe²⁺和SO₄²⁻的浓

度将快速增加,溶剂水的质量分数变化明显,因此常用的收缩核模型与钛精矿酸解固相物的浸出过程存在较大的差异^[11, 16-17]。钛精矿酸解固相物浸出过程属于浸出体系浓度快速增加的收缩核模型,浸出体系浓度快速增加的收缩核模型的表面化学反应控制方程及内扩散控制方程分别为式(2)和式(3)^[18-19]。

收缩核模型表面化学反应控制方程:

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

收缩核模型内扩散控制方程:

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

式中: k 为表观反应速率常数; x 为浸出率; t 为转化时间。

2.2.2 浸出动力学分析

为了确定钛精矿酸解固相物浸出过程的控速步骤,将50、60、65和70℃对应温度下随时间变化的钛的浸出率分别代入上述方程(1)、(2)进行线性拟合,由拟合直线的斜率可知对应温度下的 k 值。结果如图9及表4所示。

由图9及表4可知,内扩散控制步骤拟合效果较好,表面化学反应控制步骤拟合效果较差。

对内扩散控制步骤下的 $\ln k$ 和 T^{-1} 作图,通过阿伦尼乌斯公式易求钛精矿酸解固相物浸出反应表观活化能,结果如图10所示。

由图10可知,内扩散控制步骤下 $\ln k$ 与 T^{-1} 线性拟合的线性相关系数0.9903,线性拟合效果好。根据阿伦尼乌斯公式可求得内扩散控制步骤下的活化能为20.98 kJ/mol。钛精矿酸解固相物浸出前后的XRD、SEM和EDS分析结果也验证了钛精矿酸解固相物的浸出过程符合内扩散控制。

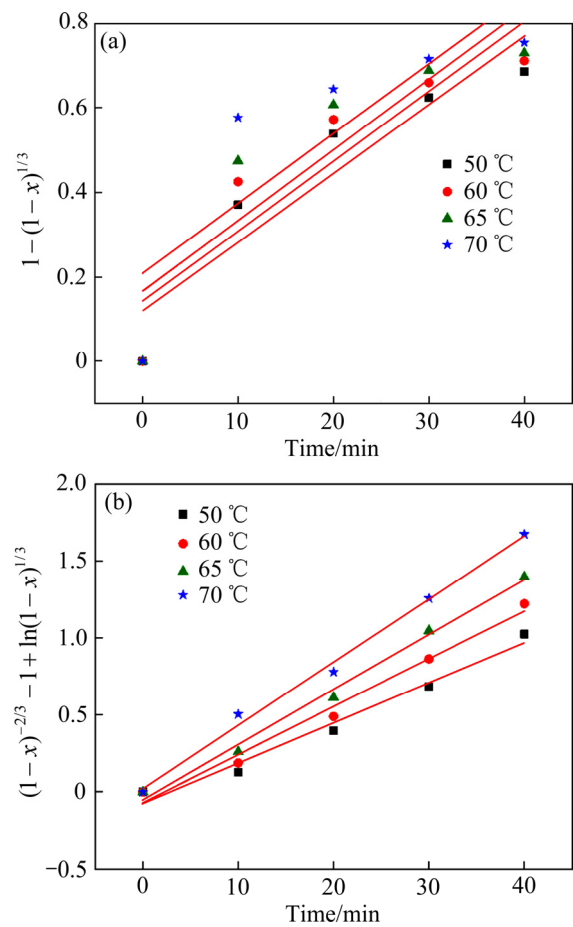


图 9 浸出率与时间的关系
Fig. 9 Relationship between leaching rate and time

表 4 浸出动力学模型拟合结果

Reaction temperature /°C	Unreacted shrinking core model			
	Surface chemistry control		Internal diffusion control	
	k/min^{-1}	r^2	k/min^{-1}	r^2
50	0.01649	0.7140	0.0261	0.9942
60	0.01675	0.7995	0.0312	0.9934
65	0.01657	0.8383	0.0358	0.9923
70	0.01624	0.8725	0.0411	0.9775

注: k 为表观反应常数; r^2 为线性相关系数。

2.3 现场应用

通过前面钛精矿酸解固相物浸出动力学研究并结合重庆钛业钛精矿连续酸解固相物浸出实际工艺及设备情况, 采取了两个措施强化浸出: ①固相物浸出温度由 60 °C 提高到 65 °C, ②恢复还原前供料槽的搅拌, 加强搅拌强度, 提高了浸出效果。浸出工艺强化前后的试验结果如表 5 所示。

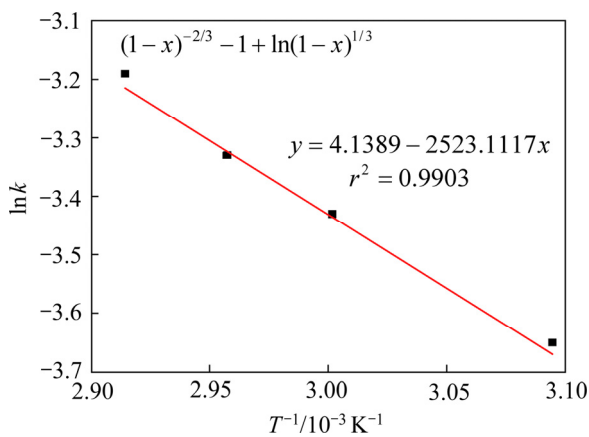


图 10 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系图
Fig. 10 Relationship between $\ln k$ and T^{-1}

表 5 现场应用效果

Table 5 Field application effect			
Number	Total leaching rate of titanium/%	Average total leaching rate of titanium/%	Process
1	96.50	96.42	Leaching process before strengthening
2	96.38		
3	96.29		
4	96.53		
5	97.54	97.51	Enhanced leaching process
6	97.56		
7	97.45		
8	97.48		

由表 5 可知, 重庆钛业在固相物浸出强度提升前, 钛总浸出率平均值为 96.42%, 但在固相物浸出强度提升后, 钛总浸出率平均值提高至 97.51%, 浸出效果提升明显。

3 结论

- 1) 钛精矿酸解固相物的较优浸出条件: 浸出温度 65 °C, 浸出液固比为 1.67:1.00, 浸出剂为水, 浸出时间 40 min, 浸出搅拌转速 250 r/min。在较优的浸出条件下, 钛的浸出率达到钛精矿酸解固相物中钛的浸出动力学平衡点。
- 2) 酸解固相物浸出反应属于“收缩核模型”, 反应控制步骤为内扩散控制, 活化能为 20.98 kJ/mol。

3) 重庆钛业现场在提升钛精矿酸解固相物浸出强度前, 钛总浸出率为 96.29%~96.53%, 均值为 96.42%, 但在动力学研究的指导下, 合理提升钛精矿酸解固相物浸出强度后, 钛总浸出率为 97.45%~97.56%, 均值为 97.51%, 浸出更充分。

REFERENCES

- [1] KARIMIA L, YAZDANSHENAS M E, KHAJAVI R, et al. Optimizing the photocatalytic properties and the synergistic effects of graphene and nano titanium dioxide immobilized on cotton fabric[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 332: 665–673.
- [2] ROMANOVSKA N I, MANORYK P A, ERMOKHINA N I, et al. Effect of structural and dimensional characteristics of TiO_2 and its photocatalytic activity in the oxidation of tetracycline[J]. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2019, 55(5): 345–353.
- [3] SOBCZYK-GUZENDA, ANNA, et al. Bactericidal and photowetting effects of titanium dioxide coatings doped with iron and copper/fluorine deposited on stainless steel substrates[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 347: 66–75.
- [4] MATSUKURA A, ONODA H. Influences of additives on phosphoric acid treatment of titanium dioxide as a novel white pigment[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2015, 4(3): 211–216.
- [5] MIDDLEMAS S, FANG Z Z, FAN P. Life cycle assessment comparison of emerging and traditional titanium dioxide manufacturing processes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 89: 137–147.
- [6] KANG J, OKABE T H. Removal of iron from titanium ore by selective chlorination using TiCl_4 under oxygen content atmosphere[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 149.
- [7] SAMAL, SNEHA. Synthesis and characterization of titanium slag from ilmenite by thermal plasma processing[J]. *Journal of metals*, 2016, 68(9): 1–10.
- [8] 胡 凯, 张 润, 李生平, 等. $\text{TiO}_2\text{-FeO-X}(\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO})$ 三元高钛渣导电特性及其熔体结构[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(1): 167–175.
HU Kai, ZHANG Run, LI Sheng-ping, et al. Electrical conductivity and melt structure of $\text{TiO}_2\text{-FeO-X}(\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO})$ ternary high titanium slag[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(1): 167–175.
- [9] LU Chang-yuan, ZOU Xing-li, LU Xiong-gang, et al. Hydrogen reduction kinetics of Panzhihua Ilmenite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(12): 3266–3273.
- [10] 伍 凌, 陈嘉彬, 钟胜奎, 等. 机械活化-盐酸常压浸出钛铁矿的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(1): 211–219.
WU Ling, CHEN Jia-bin, ZHONG Sheng-kui, et al. The effect of mechanical activation-hydrochloric acid atmospheric pressure leaching of ilmenite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(1): 211–219.
- [11] RICHARD G. HAVERKAMP, DESIDERIUS KRUGER, RANJEETH RAJASHEKAR. The digestion of New Zealand ilmenite by hydrochloric acid[J]. *Hydrometallurgy*, 2016.
- [12] JONGLERTJUNYA, WORANART, RATTANAPHAN, SANTITA, TIPSAN, PITCHAYAWADEE. Kinetics of the dissolution of ilmenite in oxalic and sulfuric acid solutions[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2014, 9(1): 24–30.
- [13] PARAPARI, PARISA SEMSARI, IRANNAJAD, MEHDI, MEHDILO, AKBAR. Modification of ilmenite surface properties by superficial dissolution method[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 92: 160–167.
- [14] LAN Zhuo-yue, LAI Zhen-ning, ZHENG Yong-xing, et al. High-efficiency recovery of zinc, lead, iron and silicon from low-grade mining ores using sulfide roasting-dressing-leaching process[J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(1): 37–51.
- [15] ZHANG Xue-kai, ZHOU Kang-gen, CHEN Wei, et al. Recovery of iron and rare earths from red mud by acid leaching-step extraction method[J]. *Journal of Central South University: English Edition*, 2019, 26(2): 458–466.
- [16] CUI, SENLIN, BIAO, OUYANG, BIN, ZHAO, DONGDONG. Thermodynamic assessment of the Mo-S system and its application in thermal decomposition of MoS_2 [J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 660: 44–155.
- [17] 杨凯华, 张文娟, 何利华, 等. 硫磷混酸浸出黑钨矿动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(1): 175–1182.
YANG Kai-hua, ZHANG Wen-juan, HE Li-hua, et al. Kinetics of leaching wolframite with sulfur and phosphorus mixed acid[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(1): 175–1182.
- [18] 陈安安, 周少奇, 黄鹏飞. 镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(7): 2729–12734.
CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei. Study on

- the kinetics of nickel-iron tailings leaching with sulfuric acid[J]. Environmental Science, 2013, 34(7): 2729–12734.
- [19] 张建树, 张 荣, 毕继诚. CO₂ 矿化反应基础研究 I. 镁橄榄石和蛇纹石盐酸浸出动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(9): 706–1711.
- ZHANG Jian-shu, ZHANG Rong, BI Ji-cheng. Basic research on CO₂ mineralization reaction I. Study on hydrochloric acid leaching kinetics of forsterite and serpentine[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(9): 706–1711.

Research on leaching behavior and kinetics of titanium from solid phase of acidolysis of titanium concentrate

WANG Hai-bo¹, WU Xiao-ping¹, MA Xin^{2,3}, CHEN Xin-hong⁴, WANG Bin¹

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd.,

State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Hunan Provincial Key Laboratory of Efficient and Clean Utilization of Manganese Resources,
Central South University, Changsha 410083, China;

4. Pangang Group Chongqing Titanium Industry Co., Ltd., Chongqing 400055, China)

Abstract: In order to improve the leaching of titanium from the solid phase of acidolysis of titanium concentrate, the leaching kinetics of titanium was studied and industrial application experiments were carried out. The leaching behavior of titanium was studied by single factor leaching experiment, and the effects of liquid-solid ratio, reaction temperature, stirring speed and acid concentration on titanium leaching behavior were investigated. The results show that the titanium extraction is 98.04% after leaching for 40 min in the conditions of liquid-solid ratio of 1.67:1.00, temperature of 65 °C, and stirring speed of 250 r/min. The leaching process of titanium is fitted to the shrinkage core model which is jointly controlled by the diffusion of steam through the product layer, and the apparent activation energy calculated is 20.98 kJ/mol. The results of industrial application showed that the total leaching rate of titanium increased from 96.42% to 97.51% after enhanced leaching.

Key words: titanium concentrate; solid phase of acidolysis; leaching kinetics

Foundation item: Project(2017GZYZF0039) supported by the Research and Development of Preparation Technology of Aerospace Grade Titanium Metal; Project(51904337) supported by the National Natural Science foundation of China; Project(2020JJ5739) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(2019HPKLOFMSF04) supported by the Open Research Fund of Hunan Provincial Key Laboratory of Oils & Fats Molecular Structure and Function

Received date: 2020-10-27; **Accepted date:** 2021-04-27

Corresponding author: MA Xin; Tel: +86-88879616; E-mail: maxin2013@csu.edu.cn

(编辑)