

攀西地区钛中矿盐酸常压浸出制备钛精矿探索试验研究

吴恩辉, 李军, 侯静, 徐众, 刘黔蜀, 黄平, 陈恒志

(攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 为了提高钛中矿中 TiO_2 品位, 对其进行了常压盐酸浸出试验, 研究了浸出温度、浸出时间、液固比、盐酸浓度以及搅拌速度对浸出过程的质量减少率、铁浸出率、二氧化钛浸出率的影响规律。试验结果表明, 盐酸浓度对浸出过程 Fe 和 TiO_2 浸出率的影响最大, 随着盐酸浓度的增加, TiO_2 的浸出率显著提高; 水解过程可有效增加浸出渣中 TiO_2 品位。在盐酸浸出 - 水解之后, 浸出渣中 TiO_2 品位可达 47.54%。

关键词: 钛中矿; 盐酸浸出; 常压; 水解

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.03.0011

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 03-0048-04

钛作为一种稀有金属, 由于其优异的物化性能, 广泛应用于化工、航空航天、生物医药、能源与环境等领域^[1-4]。钒钛磁铁矿是提取和利用钛的最重要的矿产资源之一, 主要分布在中国、南非、俄罗斯和印尼等国家。我国攀西地区钒钛磁铁矿储量丰富, 探明储量 146 亿 t, 其中伴生钛资源 8.02 亿 t, 占全国钛储量 90%^[5-6]。攀西地区钒钛磁铁矿按现有的采选冶流程, 钛资源的利用率不到 25%, 最主要的原因是由于钒钛磁铁矿矿相结构复杂, 在现有物理选矿工艺过程中有约 50% 的钛资源进入到钒钛铁精矿中^[7], 另外还有约 32% 的钛资源进入选钛尾矿中。攀西地区少数选矿企业利用选钛尾矿为原料进行再次选钛得到钛中矿, 其 TiO_2 品位约为 36%~38%, 产量约为 30 万 t/年。由于钛中矿中 TiO_2 品位较钛精矿低约 10%, 因此其市场价格比钛精矿低约 700 - 800 元/t, 且其直

接作为冶炼酸溶性钛渣或硫酸法钛白的原料技术经济性不高。因此, 本研究采取常压盐酸浸出法处理钛中矿, 去除其中部分杂质元素, 使其 TiO_2 品位达到与钛精矿相当, 增加其经济价值和拓宽其应用领域。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

本试验的原料为攀枝花某厂生产的钛中矿, 主要化学成分见表 1。由表 1 可知, 钛中矿中铁、钛、硅、镁、钙含量较高, 另外还含少量铝、锰、钠、锆和磷等元素。由 XRD 图像可知, 钛中矿的主要物相组成为钛铁矿, 另外还含有少量的硅酸盐和四氧化三铁。试验所用的浸出剂为成都市科龙化工厂生产的盐酸。

表 1 钛中矿的主要成分 /%

Table 1 Chemical composition of the titanium middling ore

TFe	TiO_2	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	SO_3	MnO	Na_2O	ZrO_2	P_2O_5
31.89	37.56	10.77	6.23	3.24	2.06	0.89	0.65	0.47	0.38	0.37

收稿日期: 2018-01-22; 改回日期: 2018-04-07

基金项目: 四川省应用基础研究项目 (2017JY0117); 攀枝花市科技计划项目 (2013CY-G-31)

作者简介: 吴恩辉 (1984-), 男, 副教授, 博士, 主研方向: 钒钛磁铁矿综合利用。

1.2 试验及分析方法

将一定浓度的盐酸装入三角烧瓶，置入水浴加热器中加热至设定温度，再将钛中矿加入三角烧瓶中并同时开启搅拌器，浸出一定时间后取出三角烧瓶，抽滤得到浸出渣与浸出液，浸出渣放入烘箱在 120℃ 烘干 2 h，烘干后的浸出渣制样。采用化学分析方法分析浸出渣中二氧化钛和全铁含量；采用 X 射线衍射仪分析原料及试验样品物相组成，采用 XRF 分析原料和试验样品全部元素组成。采用式 (1) 计算元素浸出率，采用式 (2) 计算浸出过程的质量减少率。

$$\eta = \frac{m_1 x_1 - m_2 x_2}{m_1 x_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$\mu = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中： η —元素的浸出率； μ —质量减少率； m_1 —原料质量； x_1 —原料中元素的质量分数； m_2 —浸出渣的质量； x_2 —浸出渣中元素的质量分数。

2 结果及讨论

2.1 工艺参数对钛中矿浸出过程质量减少率的影响

在常压条件下，固定搅拌速率为 120 r/min，采用单因素试验方法，研究了在浸出时间、液固比、盐酸浓度和浸出温度等工艺参数对钛中矿盐酸浸出过程质量减少率的影响规律，试验结果见图 1。

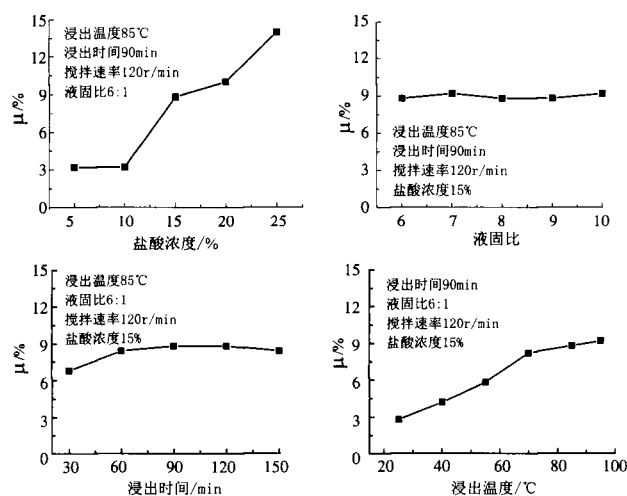


图 1 工艺参数对钛中矿浸出过程质量减少率的影响
Fig.1 Effect of leaching process parameters on the quality reduction rate of the titanium middling ore

由图 2 可以看出，盐酸浓度和浸出温度对钛中矿盐酸浸出过程影响显著，而液固比和浸出时间的影响不大。在其他工艺参数不变的条件下，在盐酸浓度低于 10% 时，盐酸浓度对浸出过程质量减少率影响不大，但是在盐酸浓度提高到 10% 以上时，随着盐酸浓度的增大，浸出过程质量减少率快速增加，由 3.2% 增加至 14%。浸出温度对浸出过程质量减少率的影响也有明显的阶段性，在浸出温度由室温提高至 70℃ 时，浸出过程质量减少率增加较快；在浸出温度大于 70℃ 时，继续提高浸出温度，浸出过程质量减少率增幅减缓；在浸出温度为 85℃ 时，浸出过程质量减少率为 8.8%。

2.2 工艺参数对钛中矿浸出过程铁、钛浸出率的影响

2.2.1 液固比

在浸出温度为 85℃、浸出时间 90 min、盐酸浓度 25%、搅拌速率 120 r/min 的条件下，研究了浸出液固比对钛中矿盐酸浸出过程 TFe、TiO₂ 浸出率和浸出渣中 TiO₂ 品位的影响，试验结果见图 2(a)、(b)。

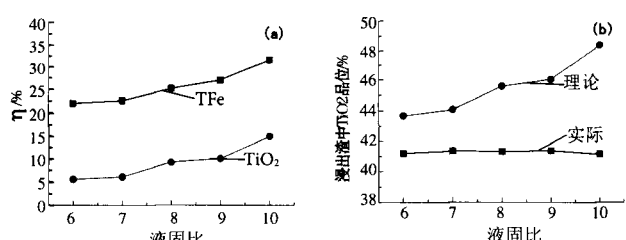


图 3 液固比对浸出过程全铁、二氧化钛浸出率和浸出渣中 TiO₂ 品位的影响

Fig.3 Effect of the liquid-solid ratio on the leaching rate of Fe, TiO₂ and the TiO₂ grade of leaching residue

由图 2 (a) 可知，随液固比的增加浸出过程 TFe 和 TiO₂ 浸出率均增加，且 TFe 的浸出率比 TiO₂ 浸出率高出 15% 左右。当液固比由 6:1 时增加至 10:1 时，TFe 浸出率由 22.00% 提高至 31.63%，TiO₂ 浸出率由 6.74% 提高至 15.93%。由图 2 (b) 可知，随着液固比的增加，浸出渣中 TiO₂ 的实际品位变化不大，约为 41%，比原料中 TiO₂ 的实际品位提高约 4%；而理论品位随着液固

比的增加而提高,在液固比为 10:1 时,可达 48% 左右。出现这种现象的原因是在盐酸浸出过程中钛中矿中的主要含钛物相 FeTiO_3 被破坏,且随着液固比的增加,这种趋势均明显,钛以氯化氧钛的形式进入浸出液中。

2.2.2 盐酸浓度

在浸出温度为 85°C 、浸出时间 90 min、液固比 10:1、搅拌速率 120 r/min 的条件下,研究了盐酸浓度对钛中矿盐酸浸出过程 TFe、 TiO_2 浸出率和浸出渣中 TiO_2 品位的影响,试验结果见图 3 (a)、(b)。

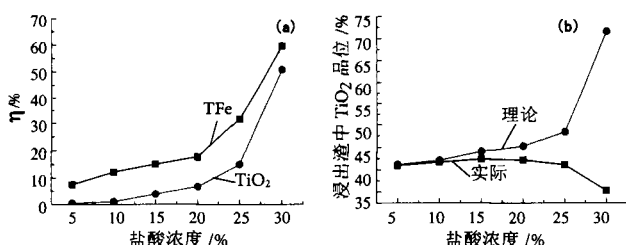


图 3 盐酸浓度对浸出对全铁、二氧化钛浸出率和品位的影响

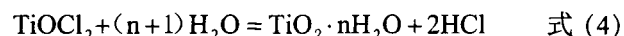
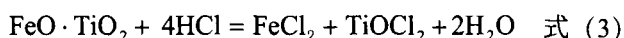
Fig. 3 Effect of the hydrochloric acid concentration on the leaching rate of Fe, TiO_2 and the TiO_2 grade of leaching residue

由图 3 (a) 可知,盐酸浓度对钛中矿盐酸浸出过程的影响具有明显的阶段性,在盐酸浓度 5% ~ 20% 之间时,随着盐酸浓度的提高,TFe 和 TiO_2 浸出率增加幅度较缓;当盐酸浓度大于 20% 时,TFe 和 TiO_2 浸出率增加幅度急剧增加。由图 3 (b) 可知,随着盐酸浓度的增加,浸出渣中 TiO_2 的实际品位先缓慢增加然后降低,在盐酸浓度为 10% 时,达到最大值为 48%,比原料中 TiO_2 的实际品位提高约 4%;而理论品位随着盐酸浓度的增加先缓慢增加然后急剧提高,在盐酸浓度为 10:1 时,可达 48% 左右。出现这种现象的原因是在盐酸浸出过程中钛中矿中的主要含钛物相 FeTiO_3 被破坏,钛以氯化氧钛的形式进入浸出液中,且盐酸浓度的影响比液固比的影响更为明显。

2.3 水解试验

由钛中矿盐酸浸出试验结果可知,在浸出过程中钛中矿中二氧化钛的酸解反应与氯化氧钛水

解反应的速率影响浸出渣中二氧化钛的品位,若酸解反应的速率大于水解反应速率,则浸出渣二氧化钛的品位降低,反之,则浸出渣中二氧化钛品位升高。另外,酸解反应与浸出体系中 H^+ 的浓度有关,酸性越强,则有利于酸解反应,不利于水解反应^[8-10]。该过程发生的主要化学反应见式 (3) 和式 (4)。



在浸出温度 85°C 、浸出时间 90 min、液固比 10:1、盐酸浓度 25%、搅拌速率为 120 r/min 的条件下进行浸出试验,试验完成后增加水解过程,水解的工艺参数为:水解温度 85°C ,水解时间 180 min,搅拌速度 120 r/min,水解完成后进行抽滤,得到浸出渣,水解与未水解的浸出渣中二氧化钛品位见表 2。

表 2 水解前后浸出渣中二氧化钛的品位

Table 2 The TiO_2 grade of leaching residue before and after hydrolysis

水解前后	质量减少率 /%	二氧化钛品位 /%
前	22.4	41.17
后	20.0	47.54

由表 2 可知,水解可以使盐酸浸过程生成的氯化氧钛水解为二氧化钛进入浸出渣中,二氧化钛的浸出率降低,从而使浸出渣二氧化钛的品位提高。

3 结 论

(1) 钛中矿采用盐酸常压浸出可以实现去除杂质得到较高二氧化钛品位的含钛物料的目的,影响浸出过程最大的工艺参数为盐酸浓度。

(2) 浸出 - 水解试验表明,水解过程可有效增加浸出渣中 TiO_2 品位,水解之后浸出渣中 TiO_2 品位为 47.54%。浸出工艺参数为:在浸出温度 85°C 、浸出时间 90 min、液固比 10:1、盐酸浓度 25%、搅拌速率为 120 r/min 的条件下进行浸出试验,试验完成后增加水解过程;水解的工艺参数为:水解温度 85°C ,水解时间 180 min,搅拌速度 120 r/min。

参考文献：

- [1] 金和喜,魏克湘,李建明,等. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报,2015,25(2):280-292.
- [2] 王运锋,何蕾,郭薇. 医用钛合金的研究及应用现状[J]. 钛工业进展,2015,32(1):1-6.
- [3] 邹清鹏,刘清,王红利,等. 钛制化工设备的应用与防护[J]. 中国钛业,2016(1):43-47.
- [4] 夏冬. 钛作为环境材料的应用[J]. 中国钛业,2015(3):7-10.
- [5] 赵国君,赵祺彬,兰井志,等. 攀西地区钒钛磁铁矿资源特点及选矿新技术[J]. 现代矿业,2017,33(7):198-200.
- [6] 吴飞翔,李新海,王志兴,等. 攀枝花钛铁矿固相酸解和浸出试验研究[J]. 湿法冶金,2010,29(2):88-91.
- [7] 孙波. 攀枝花选钛厂提高钛精矿回收率的探索[J]. 湿法冶金,2003,22(3):148-151.
- [8] 唐勇,邓科,张定明. 盐酸法钛白粉生产工艺[J]. 氯碱工业,2014,50(4):36-39.
- [9] 扈维明,齐斌涛,蒋训雄,等. 钛铁矿盐酸法生产人造金红石半工业扩大试验[J]. 有色金属:冶炼部分,2012(2):27-29.
- [10] 郭宇峰,刘水石,马晓雯,等. 盐酸强化还原钛铁矿中金属铁的锈蚀动力学[J]. 中国有色金属学报,2010,20(10):2038-2044.

Experimental Study on Preparation of Ilmenite Concentrate by Hydrochloric Acid Leaching of Titanium Middling Ore at Atmospheric Pressure

Wu Enhui, Li Jun, Hou Jing, Xu Zhong, Liu Qianshu, Huang Ping Chen Hengzhi
(Panzhihua University, Panzhihua, Sichuan, China)

Abstract: In order to improve the grade of TiO_2 in the titanium middling ore, the preparation of ilmenite concentrate by hydrochloric acid leaching of titanium middling ore at atmospheric pressure was investigated. The effect of liquid-solid ratio, leaching temperature, leaching time, hydrochloric acid concentration and stirring speed on the Fe and TiO_2 leaching rate, quality reduction rate were studied. The results showed that the concentration of hydrochloric acid had the greatest effect on the leaching rate of iron and TiO_2 during the leaching process. With the increase of hydrochloric acid concentration, the leaching rate of TiO_2 was significantly improved. The hydrolyzing process could effectively increase the grade of TiO_2 in leaching residue, the grade of TiO_2 in leaching slag can reach 47.54% by hydrochloric acid leaching and hydrolyzing process.

Keywords: Titanium middling ore; Hydrochloric acid leaching; Atmospheric pressure; Hydrolyzing