

预混工艺对钛矿酸解的影响

吴健春,王斌,陈新红

(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,四川攀枝花617000)

摘要:以硫酸法钛白酸解工序产生的难浸取固相物为研究对象,对其结构和成分进行了深入分析,经实验室验证得出:酸矿混合不均匀,酸解反应不完全是产生大量酸解难浸取固相物的主要原因。以某钛白粉厂酸解预混工艺为例,进一步分析影响预混效果的因素,并提出解决措施,通过调整配酸方式,降低了硫酸温度,彻底解决了该厂酸解率低和酸解固相物居高不下的难题,使该厂酸解率达到96%,酸解锅壁上的残余固相物体积从30 m³下降到3 m³以下。

关键词:硫酸法钛白;预混工艺;酸解;固相物

中图分类号:TF823,TF044 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2013)06-0017-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2013.06.004

Effect of Premixing Process on Acidolysis of Ilmenite Concentrate

Wu Jianchun, Wang Bin, Chen Xinhong

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: To reduce the insolvable solid-phase object emerged during acidolysis of sulfate process route for titanium pigment production, the structures and compositions of the object are analyzed. It can be concluded through laboratory experiments that insufficient mixing of sulfuric acid and ilmenite concentrates and incomplete acidolysis reaction are main reasons for forming the solid-phase object which is difficult to be leached during acidolysis. Through taking the premixing process for acidolysis in a certain titanium pigment plant as an example, the factors that affect the premixing effects are further analyzed and solutions are proposed. By adjusting the preparation of sulfuric acid and reducing the temperature of sulfuric acid, the problems including low leaching rate and large volume of residual solid-phase object are completely solved with the leaching rate reaching 96% and the volume of solid-phase object on the wall of acidolysis pot reducing from 30 m³ to less than 3 m³.

Key Words: sulfate process route, premixing process, acidolysis, solid-phase object

0 引言

在硫酸法钛白生产中,酸解的好坏直接关系到产品收率的高低以及钛液质量的好坏。目前,国内硫酸法钛白粉生产厂家大部分采用间歇式酸解工艺,常发生酸解固相物难浸取,在酸解锅壁上附着并逐渐增多的现象,而且短时间解决后又反复出现,国

内钛白行业尚未掌握彻底有效的解决酸解固相物的方法。酸解残余固相物对生产有三个方面不利影响:①直接影响到酸解过程钛矿的酸解率;②严重影响生产产量,固相物的增多导致酸解锅有效容积减少,单批次酸解投料量降低;③严重影响生产安全,由于固相物主要残留在酸解锅的底部,影响酸解过程中压空分布,容易导致酸解冒锅甚至炸锅。

产生固相物的原因很多^[1],但最主要的原因是酸矿预混效果不佳,反应不完全造成的。硫酸与钛铁矿接触后才能反应,因此酸解反应过程也是硫酸扩散到钛铁矿表面的过程,为了让扩散过程更加容易,必须将矿粉磨到一定细度,同时保证硫酸和矿粉预混均匀。

预混过程中应控制体系的温度在适当范围内,温度过高容易发生早期反应,在预混槽中结成硬块,无法达到预混效果。钛铁矿和硫酸反应主要包括钛矿中钛和硫酸生成硫酸氧钛或者硫酸钛,铁和硫酸反应生成硫酸亚铁或硫酸铁,以及其它钙镁等和硫酸反应生成相应的硫酸盐。反应程度取决于钛矿成分,反应效果决定于硫酸在钛铁矿中的扩散效果,因此钛铁矿的粒度、硫酸浓度、酸矿比、温度等对酸解反应有极大影响^[2]。钛铁矿是由许多不同共价键与离子键组成的复杂的氧化物,其比热容为 0.743 kJ/(kg·°C),活化能约 56.9 kJ/mol^[3],在常温下钛铁矿与硫酸的作用非常缓慢,加热到一定温度克服活化能后,反应才会快速进行,以后依靠反应生成热使反应越来越激烈,直至主反应完毕。通常使用硫酸稀释热作为活化热,一般钛铁矿反应酸浓度稀释到 81%~86%。对不同矿,需要通过条件试验来确定最佳反应酸浓度。

针对某钛白粉厂酸解预混温度高、预混效果差、固相物居高不下的突出问题,对固相物的成分和预混温度高的原因进行了分析,提出了解决措施,并开展了工业试验。工业试验表明,通过酸解工艺优化后,酸解锅中固相物从 30 m³ 降低到 3 m³ 以下,投矿量从 25 t/批增加到 30 t/批,减少了二氧化钛损失,有效提高了生产产能。

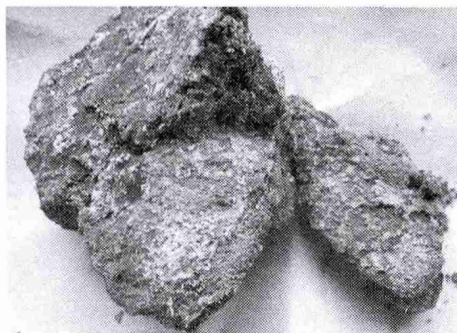


图 2 酸解锅的固相物

Fig. 2 The residual solid-phase object on the wall of acidolysis pot

1 试验原料与方法

主要试验原料:某厂钛精矿,某钛白粉厂酸解锅中的残余固相物、浓硫酸等。

试验方法:

1) 通过分析固相物中的各个化学成分与二氧化钛含量的比值、原矿中各个成分与二氧化钛比值,通过二者的变化情况来判断残余固相物中成分变化,从而判断其难浸取的原因。

2) 实验室中采用图 1 的工艺流程进行铁精矿酸解试验。通过对比预混工艺来分析预混对酸解的影响。

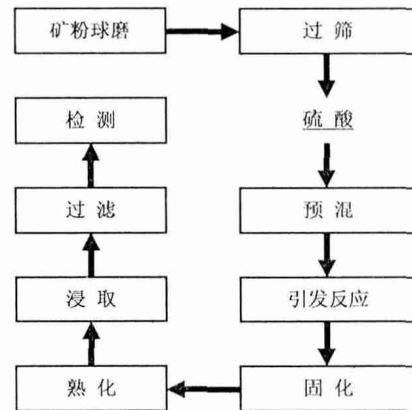


图 1 酸解试验工艺流程

Fig. 1 The flow diagram of acidolysis process

2 试验结果与分析

2.1 固相物成分

从酸解锅壁上取下一块浸取后的残余固相物,其形貌见图 2。

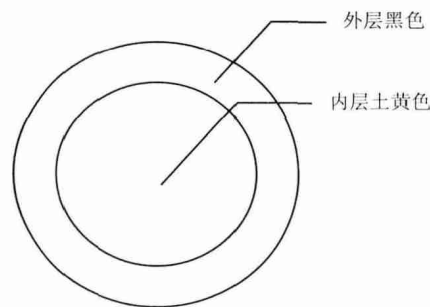


图 2 酸解锅的固相物

Fig. 2 The residual solid-phase object on the wall of acidolysis pot

从图2可知,该固相物表面呈黑色,截面呈土黄色,内部颜色与正常酸解情况下得到的熟化物料颜色相同。从颜色上判断此种残余固相物是由反应不完全固相物包裹已反应的酸解固相物形成的。加入适量水在75℃下搅拌,70 min后固相物基本浸取完毕,得到正常的钛液结果见表1。

表1 浸取固相物试验结果
Table 1 The result of solid-phase object leaching

| 浸取温度/℃ | 浸取时间/min | 残渣品位/% | 酸解率/% |
|--------|----------|--------|-------|
| 75 | 70 | 19.87 | 91.09 |

从表1可见,经过较长时间浸取后,该固相物能够被浸取,但酸解率偏低,仅为91.09%,浸取时间较正常酸解反应物长,说明外层包裹的黑色未

反应固相物增加了浸取液扩散到固相物内部的阻力,导致正常浸取条件下难以浸取。由此可见,表面黑色固相物是影响浸取效果的关键因素。为了进一步掌握残余固相物形成原因以及结构情况,对酸解锅中残余固相物的成分进行了分析,分析结果见表2。

从表2可见,固相物中MgO、Al₂O₃、CaO、SiO₂与TiO₂的比值比原矿高,TFe与TiO₂的比值与原矿相近。这说明了固相物主要成分的含量与原矿相比出现了较大变化,硅铝与硫酸反应后富集在固相物表面并粘连了部分原矿阻碍了浸取液的扩散。从固相物的结构和成分变化可见固相物表面和内部成分差异很大,分布不均匀,这可能是混合不均匀导致反应不均匀造成的。

表2 残余固相物的成分
Table 2 Chemical compositions of the residual solid-phase object

| 名称 | TiO ₂ | TFe/TiO ₂ | MgO/TiO ₂ | Al ₂ O ₃ /TiO ₂ | SiO ₂ /TiO ₂ | CaO/TiO ₂ | % |
|-------|------------------|----------------------|----------------------|--|------------------------------------|----------------------|---|
| 酸解固相物 | 19.37 | 0.760 | 0.083 | 0.036 | 0.102 | 0.042 | |
| 钛精矿 | 45.18 | 0.739 | 0.050 | <0.01 | 0.066 | 0.025 | |

2.2 预混对酸解的影响

酸解反应是硫酸扩散的过程,所有阻碍扩散进行的因素都可能导致残余固相物的产生。扩散效果越好,残余固相物就越少。从扩散效果角度分析,酸

矿预混合程度对酸解过程中难浸取固相物的产生具有很大的影响。实验室以现场球磨后的钛精矿为原料,分别对钛精矿与浓硫酸是否充分预混合后引发主反应进行对比试验,试验结果见表3。

表3 预混酸解试验结果
Table 3 The effect of premixing on acidolysis

| 混合方式 | 最高温度/℃ | 浸取难易程度 | 酸解率/% | 过滤性能/min | 残渣量/g | 残渣品位/% |
|------|--------|--------|-------|----------|-------|--------|
| 预混 | 195 | 容易 | 94.98 | 16 | 14.24 | 16.76 |
| 未预混 | 202 | 困难 | 78.51 | 9 | 26.71 | 34.43 |

从表3可知,充分预混的最高温度为195℃,未经充分预混的最高温度为202℃,两者相差7℃,这可能是由于钛精矿未完全与浓硫酸混匀时,局部存在团聚物料粘附在烧杯底部,形成爆沸活性点,局部温度较高;未经充分预混得到的酸解率为78.51%,远低于充分预混样品的酸解率(94.98%)。充分预混后,残渣量从26.71 g减少至14.24 g,残渣品位从34.43%降低至16.76%,残渣量越多品位越高表明其反应越不彻底。未充分预混得到的熟化物料浸取结束时,存在坚硬的残余固相物,其截面呈深黑色。这表明钛精矿与浓硫酸混合不充分时,钛精矿粉体在硫酸中形成的团聚物不但不会与硫酸发生反应,而且会

形成致密硬块,成为硫酸扩散的阻力,影响酸解率。

2.3 物料初始温度对预混的影响

预混前钛精矿和硫酸的温度对预混效果有很大影响,通常要求温度低于50℃,否则预混过程中温度过高发生早期反应,浆料变得黏稠,无法继续搅拌,严重时候会在预混槽中结成硬块堵塞出料口。矿粉温度高可以采用备仓冷却的办法,待矿温在仓库冷却到40℃以下再投料,硫酸温度则通常在配酸的时候使用石墨冷却器进行冷却,如果石墨冷却器出现故障可使用50%左右的低浓度酸水与浓硫酸配置92%的酸,这样可以减少大量稀释热,从而降低硫酸温度。

2.4 工程应用

某钛白粉厂现场预混合工艺为：向预混槽中注入浓度为 91% 的浓硫酸（温度约为 52 °C），然后投入来自球磨工序的钛精矿（温度约为 50 °C）。由于预混料温度过高引发早期反应致使预混仅 5 min 左右就不得不提前放料到酸解锅引发反应。因为预混效果不好，该厂的酸解率很低，并在酸解锅壁产生约 30 m³ 的残余固相物。

针对此问题，根据硫酸稀释热计算公式^[4]，理论上 1.0 kg 纯硫酸用 98% 硫酸稀释到 91% 约释放 130 kJ 热量，而用 95% 酸和 55% 酸配制成为 91% 的硫酸则只释放约 26.4 kJ 热量。使用 95% 酸与 55% 酸进行配酸代替原配酸工艺，结果酸温从 52 °C 降低到了 43 °C。使用新配酸方式后，预混过程未再出现结块现象，预混时间可增加到 1 min 以上，统计预混工艺前后固相物和酸解率，结果见图 3 和图 4。

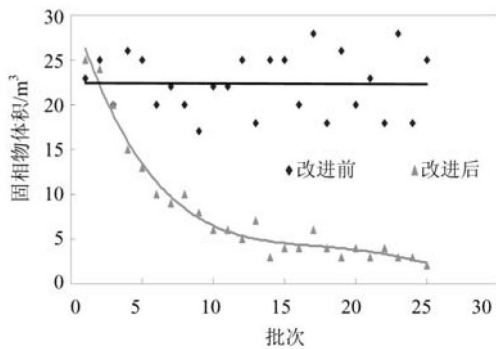


图 3 酸解锅固相物体积变化
Fig. 3 Volume variation of the solid-phase object on the acidolysis pot

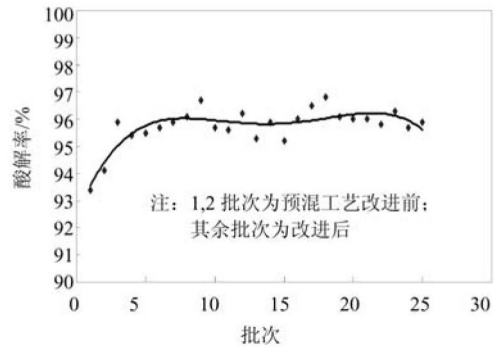


图 4 酸解率变化
Fig. 4 The change of leaching rate

从图 3 可见，酸温对预混效果影响明显，改变配酸方式，降低酸温后，酸解锅上残余固相物量从 25 ~ 30 m³，下降到 3 m³ 左右，酸解率从 93% ~ 94% 上升到 96% 左右。

3 结论

- 1) 酸矿混合不均匀，酸解反应不完全是产生大量酸解难浸取固相物的主要原因。
- 2) 酸矿预混合不均匀会严重影响酸解率，并形成难浸取的固相物。
- 3) 用稀酸代替水与浓硫酸配置反应用酸可有效降低酸温，保证预混充分。改变配酸方式，降低酸温后，酸解锅上残余固相物量从 25 ~ 30 m³，下降到 3 m³ 左右，酸解率从 93% ~ 94% 上升到 96% 左右。

参考文献

[1] Chen Zhaohua, Liu Changhe. Production and application of titanium pigment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 119 - 131. (陈朝华, 刘长河. 钛白粉生产及应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 119 - 131.)

[2] Tang Zhenning. Production of titanium pigment and environmental protection during the production [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 65 - 80. (唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 65 - 80.)

[3] Ou Lie. Vitriolic dilution heat [J]. Sulphuric Acid Industry, 1982(6): 56 - 59. (欧列. 硫酸的稀释热 [J]. 硫酸工业, 1982(6): 56 - 59.)

[4] He Mingchuan, Du Changshan, Li Jianbin. The ways for increasing acidolysis rate in the titanium white production through eliminating solid residue of acidolysis [J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2001(4): 42 - 47. (何明川, 杜长山, 李建彬. 硫酸法钛白生产中消除酸解残余固相物提高酸解率的途径 [J]. 四川有色金属, 2001(4): 42 - 47.)