

含 Ti 高炉渣酸解动力学 *

刘晓华 隋智通

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘要 研究了 363—383 K 范围内, 使用稀硫酸 (20%—60%) 酸解含 Ti 高炉渣的酸解动力学. 实验条件下的化学反应过程为化学反应控制, 用生成固体产物层的未反应核缩减模型可描述为 $1-(1-X)^{1/3} = kM_Bc_A^n t / (r_0 \rho w_B) = Kt$. 将实验结果与模型关联, 求出的酸解反应级数 $n=1.222$, 表观活化能为 87.01 kJ/mol, $K=5.090 \times 10^4 \times (10.59 + 1/r_0)c_A^{1.222} e^{-10.465 \times 10^3/T}$. 通过实验验证, TiO_2 酸解率低于 90% 时与模型很好符合.

关键词 含 Ti 高炉渣, 稀硫酸, 酸解, 动力学

中图分类号 TF534.2, TF531

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)03-0293-04

KINETICS OF LEACHING Ti-BEARING SLAG BY DILUTE SULPHURIC ACID

LIU Xiaohua, SUI Zhitong

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006

Correspondent: LIU Xiaohua, lecturer, Tel: (024)83674362, E-mail: liuxiaohua@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50234040)

Manuscript received 2002-06-01, in revised form 2002-09-09

ABSTRACT The kinetics of the leaching reaction for dilute sulphuric acid (20%—60%) and Ti-bearing slag at 363—383 K was investigated and the reaction may be described by the named unreacted-core shrinking model: $1-(1-X)^{1/3} = kM_Bc_A^n t / (r_0 \rho w_B) = Kt$. The apparent reaction order of the leaching reaction is 1.222, apparent activation energy is 87.01 kJ/mol, K may be described by $K=5.090 \times 10^4 \times (10.59 + 1/r_0)c_A^{1.222} e^{-10.465 \times 10^3/T}$. The experiment results agree well with the model before achieving 90% TiO_2 leaching rate.

KEY WORDS Ti-bearing slag, dilute sulphuric acid, leaching, kinetics

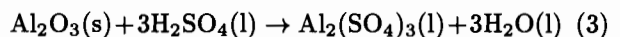
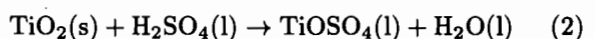
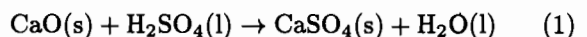
我国攀枝花—西昌地区有丰富的钒钛磁铁矿资源, 其中 Ti 储量占全国 Ti 资源的 95%. 在选矿、高炉冶炼过程中, 约有 53% 的 Ti 进入高炉渣, 形成 TiO_2 含量达 24%—25% 的高炉渣而无法使用, 目前这种高炉渣已经堆放 50×10^6 t, 并仍以每年 3×10^6 t 的速度增长, 既浪费资源又污染环境^[1]. 为开发利用含 Ti 高炉渣, 科学工作者曾做过大量的工作, 也取得了一定的成果, 如对高炉渣进行高温选择性氮碳化、低温氯化制取 $TiCl_4$, 粗 $TiCl_4$ 除钒精制, 再以精制 $TiCl_4$ 为原料, 制取高纯 TiO_2 ; 采用直流电炉直接电解含 Ti 高炉渣, 以制取 Si-Ti 中间合金^[2-4], 残渣中 TiO_2 含量降至 8% 以下, 用于生产水泥; 陈启福等^[5] 和彭兵等^[6,7] 分别用浓硫酸 (90%) 酸解法提取高炉渣中的 Ti, 按不同工艺流程综合回收其中的

Al, Mg, Sc 等有价值元素. 但工业生产中使用上述方法处理含 Ti 高炉渣还存在一定问题: 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; 酸解法使用浓硫酸成本高, 废稀酸无法处理造成二次污染等. 因此, 有必要研究更有效且经济的方法解决高炉渣的利用问题.

本研究使用稀硫酸 (20%—60%) 酸解含 Ti 高炉渣, 并对酸解动力学进行分析, 得出酸解反应的动力学模型, 可为今后稀酸提取高炉渣中的 Ti 及合理设计反应器提供理论指导.

1 实验原理及方法

硫酸与高炉渣各组分的反应如下

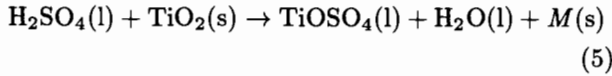


* 国家自然科学基金重点资助项目 50234040

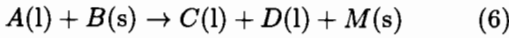
收到初稿日期: 2002-06-01, 收到修改稿日期: 2002-09-09

作者简介: 刘晓华, 女, 1970 年生, 蒙古族, 讲师, 博士生

可见,高炉渣与硫酸反应属复杂的液固多相反应.其中 TiO_2 , Al_2O_3 , MgO 与硫酸反应后进入溶液,而 CaO 等与硫酸反应生成了不溶物 CaSO_4 留在渣相中.动力学研究过程中是以 TiO_2 为主要研究对象,固体生成物对其酸解溶出有影响,故反应方程式可记为



简记为



其中, $\text{M}(\text{s})$ 为固体生成物.

将块状含 Ti 高炉渣粗碎至 10—15 mm 后放入轮盘磨进行粉磨,出磨粒度约有 85% 以上大于 154 μm , 进行湿法磁选除铁后再烘干、粉磨至所需粒度.对原料进行化学分析^[10],得到的主要化学成分(质量分数, %)为: TiO_2 22.19, CaO 26.34, Al_2O_3 13.65, MgO 8.25, SiO_2 23.41.

取一定量原料加入反应器中,将配制的已知浓度硫酸按一定的液固比加入后摇匀.在一定的温度下反应至需要的时间后将反应物取出,稀释过滤,对溶液进行 TiO_2 反应率分析.

实验使用自制反应器,容积为 1 L;分析纯硫酸;实验用水为自来水,化学分析使用去离子水.

2 实验结果和讨论

2.1 动力学模型的建立

鉴于高炉渣与硫酸反应的复杂性,在进行动力学模型的推导前需简化反应模型.假设固体反应物为致密球形,随反应进行,反应界面逐步由外向内推进,未反应物和固体生成物留在原位.在反应过程中,液态反应物通过颗粒表面的扩散边界层和固体生成物层在反应界面进行化学反应,液态生成物通过固体生成物层反扩散进入溶液主体,即反应符合未反应核缩减模型^[8,9].

在反应初期,通过增加搅拌强度排除扩散边界层限速的可能,生成的固体反应产物疏松多孔,对反应速率的影响不明显,可近似认为反应不受固体产物层扩散控制.因此反应主要受界面化学反应控制.

设反应过程中 A 的浓度不变, B 在固体反应物中均匀分布,则 B 的消耗速率为

$$\text{d}n_B/\text{d}t = -kS_i c_{i,A}^n = -4\pi r^2 c_A^n k \quad (7)$$

式中, k 为化学反应速率常数; S_i 为反应界面固体颗粒面积; $c_{i,A}$ 为反应界面处 A 的浓度 (mol/L), 近似等于溶液本体浓度 c_A (mol/L); r 为颗粒半径 (mm); n 为反应级数; n_B 为 B 的量, mol.

$$n_B = 4\pi r^3 \rho w_B / (3M_B) \quad (8)$$

式中; ρ 为原料密度 (kg/m^3); w_B 为 B 的质量分数; M_B 为 B 的摩尔质量 (kg/mol). 将上式带入式 (7), 得到

$$\text{d}r/\text{d}t = -c_A^n k M_B / (\rho w_B) = -k_1 c_A^n \quad (9)$$

式中, k_1 为线性速度常数.

$$k_1 = k M_B / (\rho w_B) \quad (10)$$

若以 X 表示反应分率, 则

$$X = 1 - (r/r_0)^3 \quad (11)$$

式中, r_0 为球形颗粒的原始半径, mm

$$\text{d}X/\text{d}t = (-3r^2/r_0^3)(\text{d}r/\text{d}t) = (3r^2/r_0^3)k_1 c_A^n \quad (12)$$

积分后得

$$1 - (1 - X)^{1/3} = Kt \quad (13)$$

$$K = k_1 c_A^n / r_0 \quad (14)$$

这与化学反应控制的未反应核缩减模型相符.

2.2 动力学模型的验证

实验结果示于图 1. 由图可见, 反应过程中 $1 - (1 - X)^{1/3}$ 与时间 t 呈直线关系, 符合动力学模型.

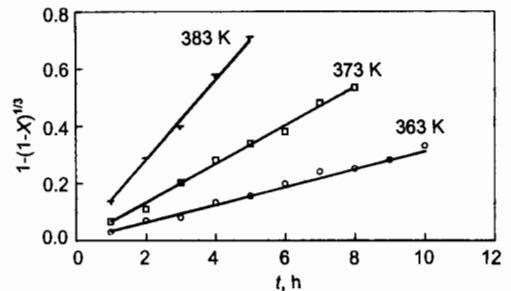


图 1 $1 - (1 - X)^{1/3}$ 与反应时间 t 的关系

Fig. 1 $1 - (1 - X)^{1/3}$ vs reaction time t under the condition of 77 μm slag, sulphuric acid 50%, ratio of the slag to sulphuric acid 1 : 1.56

2.3 动力学参数的确立

由式 (13, 14) 可知, 原料粒径、酸浓度及反应级数等均影响表观速率常数, 故有必要对各影响因素分别进行讨论. 从各种条件下 $1 - (1 - X)^{1/3}$ 与 t 的关系可计算得到反应的表现速率常数 K , 进而确定 A 的级数 n 及反应活化能 ΔE 的数值.

2.3.1 原料粒径对表现速率常数的影响 固体颗粒的粒径越小, 比表面积越大, 反应速度越快. 从酸解模型可知, 表现速率常数 K 反比于固体反应物粒径. 对不同粒级反应物的酸解实验结果示于图 2. 图 2 拟合的直线关系为

(1) 反应条件：硫酸浓度为 50%，酸解温度为 363 K，渣酸比为 1 : 1.56，则

$$K_{363\text{ K}} = 2.84 \times 10^{-7}(17.96 + 1/r_0) \quad (15)$$

(2) 反应条件：硫酸浓度为 50%，酸解温度为 373 K，渣酸比为 1 : 1.56，则

$$K_{373\text{ K}} = 8.08 \times 10^{-7}(10.03 + 1/r_0) \quad (16)$$

(3) 反应条件：硫酸浓度为 50%，酸解温度为 383 K，渣酸比为 1 : 1.56，则

$$K_{383\text{ K}} = 1.98 \times 10^{-6}(6.58 + 1/r_0) \quad (17)$$

2.3.2 温度对酸解速率常数的影响 表观速率常数与温度的关系符合 Arrhenius 定律。将 $\ln K$ 与 $1/T$ 做图 (图 3)，求得表观活化能为 87.01 kJ/mol。得到 K 与温度 T 的关系为

$$K = 2.82 \times 10^7 e^{-10.465 \times 10^3/T} \quad (18)$$

2.3.3 硫酸浓度对表观速率常数的影响 从表观速率常数的表达式可以看出， K 包含浓度项，将 $K = kM_{BC}^n_A / (r_0 \rho w_B)$ 转化为下式

$$\ln K = M + n \ln c_A \quad (19)$$

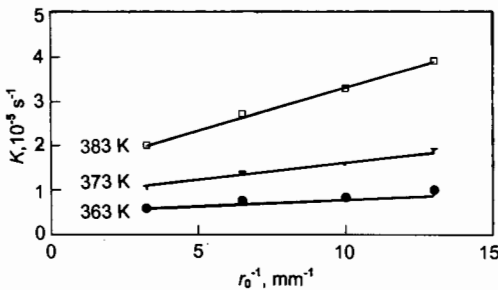


图 2 原料粒径 r_0 对表观速率常数 K 的影响

Fig.2 Effect of initial diameter r_0 on rate constant K under the condition of sulphuric acid 50% and ratio of the slag to sulphuric acid 1 : 1.56

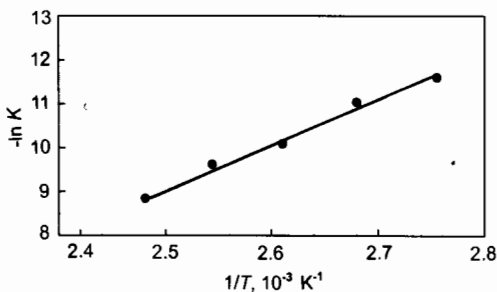


图 3 表观速率常数与温度的关系

Fig.3 $\ln K$ vs $1/T$ under the condition of 77 μm slag, sulphuric acid 50% and ratio of the slag to sulphuric acid 1 : 1.56

当温度、粒径、渣酸比等反应条件相同时， M 为常数， $\ln K$ 与 $\ln c_A$ 成线性关系，实验结果示于图 4。从曲线的斜率求得化学反应对 A 的反应级数 n 为 1.222。

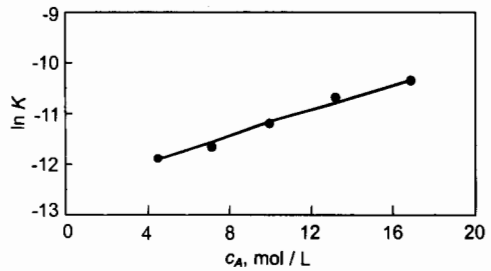


图 4 $\ln K$ 与反应物 A 的浓度 c_A 的关系

Fig.4 $\ln K$ vs concentration c_A under the condition of 77 μm slag, 373 K and ratio of the slag to sulphuric acid 1 : 1.56

将式 (13) 与式 (14)——(19) 关联，得到表观速率常数的表达式为

$$K = 5.090 \times 10^4 \times (10.59 + 1/r_0) \times c_A^{1.222} \cdot e^{-10.465 \times 10^3/T} \quad (20)$$

由于 K^{-1} 表征了 Ti 完全浸取所需要的时间，对不同条件的实验进行 TiO_2 酸解率测定，并与上式的计算结果对照。如在原料粒度为 77 μm ，反应温度为 373 K，渣酸比为 1 : 1.56，硫酸浓度为 50% 的实验条件下计算的完全反应时间为 15 h，实际测定中发现， TiO_2 酸解率在达到 90% 以后就发生水解，生成了偏钛酸沉淀。但将计算的 K 值带入式 (13) 计算反应达到 90% 的时间为 8 h，与实际反应相符，说明建立的模型在 TiO_2 水解前能与实际反应较好吻合，反应适合于未反应核缩减模型描述方法。另外在推导模型时反应物浓度近似不变和反应产物层扩散对反应没有影响的假设也是模型在后期偏离的原因。

3 结论

(1) 高炉渣与稀硫酸反应可以用生成固体产物的未反应核缩减模型来描述。在本实验条件下该反应受化学反应控制，反应模型表示为

$$1 - (1 - X)^{1/3} = Kt$$

$$K = kM_{BC}^n_A / (r_0 \rho w_B)$$

(2) 表观速率常数 K 是固体反应物初始半径、初始酸浓度和反应温度 3 个因素的函数，化学反应级数 $n=1.222$ ，表观反应活化能为 87.01 kJ/mol。表观速率常数可以表示为

$$K = 5.090 \times 10^4 \times (10.59 + 1/r_0) \times c_A^{1.222} \cdot e^{-10.465 \times 10^3/T}$$

(3) TiO_2 酸解率在 90% 以前, 模型与实际反应较好吻合. 在后期存在偏差的原因是 Ti 离子在溶液中达到饱和后发生水解生成了偏钛酸沉淀. 另外, 推导模型时反应物浓度近似不变和反应产物层扩散对反应没有影响的假设也是模型在后期偏离的原因.

参考文献

- [1] Ma J W, Sui Z T, Chen B C. *Multipurpose Util Miner Resourc*, 2000; (2): 22
(马俊伟, 隋智通, 陈炳辰. 矿产综合利用, 2000; (2): 22)
- [2] Wang X L, Liu X M, Wen S M. *Met Ore Dressing Abroad*, 2000; (3): 15
(王晓丽, 柳晓明, 文书明. 国外金属矿选矿, 2000; (3): 15)
- [3] Xu C S, Li S Z. *Vanadium Titanium*, 1993; (5): 47
(徐楚韶, 李树祖. 钒钛, 1993; (5): 47)
- [4] Duan C L, Mi A K, Zhang Q Y. *Multipurpose Util Miner Resourc*, 2000; (2): 30
(段成龙, 米安康, 张群燕. 矿产综合利用, 2000; (2): 30)
- [5] Chen Q F, Zhang Y Q, Fang M X. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1991; 12(3): 30
(陈启福, 张燕秋, 方民宪. 钢铁钒钛, 1991; 12(3): 30)
- [6] Peng B, Yi W Z, Peng J. *Multipurpose Util Miner Resourc*, 1997; (6): 26
(彭兵, 易文质, 彭及. 矿产综合利用, 1997; (6): 26)
- [7] Peng B, Yi W Z, Peng J. *J Hunan Univ (Nat Sci)*, 1997; 24(2): 31
(彭兵, 易文质, 彭及. 湖南大学学报(自然科学版), 1997; 24(2): 31)
- [8] Yang X W, Qiu D F. *Hydrometallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 57
(杨显万, 丘定蕃. 湿法冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 57)
- [9] Sohm H Y, Wadsworth M E eds., Translated by Zheng D J. *The Process of Leaching Metallurgy Rate*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 128
(Sohm H Y, Wadsworth M E 著. 郑蒂基译. 提取冶金速率过程. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 128)
- [10] Graduate School of Luoyang Refractory. *Chemical Analysis of Refractory Materials*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1984: 256
(洛阳耐火材料研究所. 耐火材料化学分析. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 256)