

KOH 亚熔盐法分解钛铁矿

刘玉民¹, 齐涛², 王丽娜², 初景龙², 张懿²

(1. 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453007; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘要: 以 KOH 亚熔盐为反应介质, 研究了 KOH 浓度、反应温度与时间、搅拌速率和碱/矿比等因素对钛铁矿在 KOH 亚熔盐体系中分解率的影响. 结果表明, 反应温度、反应时间及 KOH 浓度为主要影响因素, 提高反应温度及 KOH 浓度均有利于钛铁矿在 KOH 亚熔盐中的分解, 但当反应温度超过 260 °C 时, 钛铁矿的分解率又随反应温度的升高而降低; 在 KOH 浓度 80% (ω)、搅拌速度 700 r/min、反应温度 260 °C、碱/矿质量比 5、反应时间 180 min 的条件下, 钛铁矿在 KOH 亚熔盐中的分解率超过 95%. 此外, 钛铁矿在 KOH 亚熔盐中的分解符合未反应收缩核模型, 受界面化学反应控制.

关键词: 钛铁矿; 亚熔盐法; KOH; 分解

中图分类号: TF823

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2009)02-0319-05

1 前言

我国的钛资源极其丰富, 遍布全国 20 多个省市自治区, 其中 98.9% 是钒钛磁铁矿, 1% 左右是金红石^[1-3]. 目前, 世界钛资源的 90% 以上用于生产钛白粉, 而硫酸法和氯化法是目前工业生产钛白粉的两种工艺, 但传统硫酸法工艺流程长、工艺复杂, 对环境污染极其严重, 已成为我国钛白行业发展的瓶颈; 氯化法工艺流程短、三废量少、产品档次高, 但对原料要求苛刻, 钛精矿中钙镁总含量必须控制在 0.5% 以内, 原料来源困难^[4-9]. 虽然我国钛矿资源丰富, 但品位低, MgO 等杂质含量高, 不适宜采用氯化法, 因此找到一条适合我国钛资源特点的冶金新工艺势在必行.

中国科学院过程工程研究所首次提出亚熔盐法钛清洁冶金新工艺, 该工艺是在成功开发的适于处理两性矿产资源的亚熔盐清洁生产技术上对钛冶金的具体应用, 可以在低温下高效高选择性转化钛铁矿中的钛为钛酸盐, 钛酸盐经水解、煅烧后可得 TiO₂, 从而实现 TiO₂ 的清洁生产^[10-13]. 亚熔盐法分解钛铁矿的工艺完全不同于硫酸法, 硫酸法以 85%~92% 的浓硫酸为反应介质, 钛铁矿在反应介质中的分解率为 92% 左右, 且反应结束后反应介质几乎全部以废酸的形式排放到环境中, 每生产 1 t 钛白需排放 20% 废硫酸 7~11 t, 对环境污染严重; 而本工艺以 80% (ω) 的 KOH 亚熔盐为反应介质, 钛铁矿在反应介质中的分解率为 95% 以上, 且反应介质可在流程中内循环, 基本无废液排出, 既降低生产成本, 又从生产源头解决了硫酸法生产钛白的重大环境污染难题^[5,14,15].

但亚熔盐法处理钛铁矿作为一个尚未开拓的领域, 亟需开展大量基础工作, 而有关 KOH 亚熔盐法分解钛铁矿的研究尚未见报道. 针对这一问题, 本工作通过实验研究了 KOH 浓度、反应温度、反应时间、搅拌转速和碱/矿比等因素对钛铁矿分解率的影响, 得出了适宜的反应条件及反应过程的控制步骤, 对钛铁矿亚熔盐冶金清洁生产新工艺的设计具有重要的理论和实际意义.

2 实验

2.1 实验原理

钛铁矿在 KOH 亚熔盐介质中反应生成钛酸钾的过程是一个典型的液-固两相非催化反应, 反应温度为 180~280 °C, 钛铁矿在 KOH 亚熔盐中分解生成钛酸钾, 产物的 XRD 图(图 1)及组分分析表明, 所得的钛酸钾为 K₄Ti₃O₈, 则钛铁矿在 KOH 亚熔盐中的分解反应可表示为

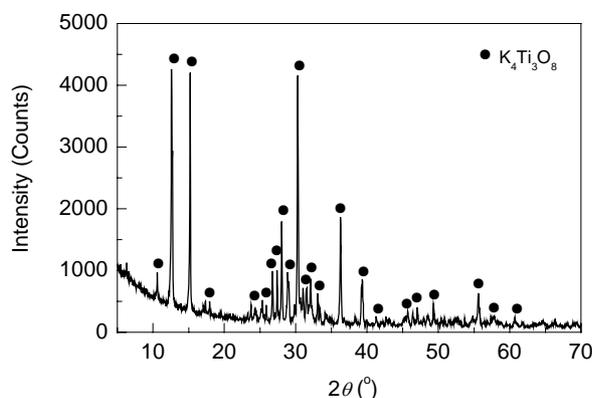
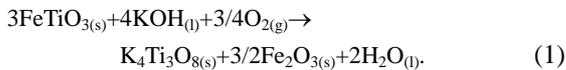


图 1 产物的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the product



由式(1)可知, 钛铁矿在 KOH 亚熔盐中反应时有固体产物生成, 因此可以认为反应过程适用于未反应收缩核模型, 传质反应过程由以下步骤组成: (1) 溶液中的 KOH 由流体本体通过液相边界层向固体颗粒外表面的扩散(外扩散); (2) 未反应的反应物(钙、镁、锰的氧化物)通过固体产物层向未反应固体表面扩散(内扩散); (3) KOH 与固体颗粒在界面上发生化学反应(表面反应过程); (4) 反应产物(钛酸钾)离开反应界面从固体内部向固体颗粒外表面的扩散(内扩散); (5) 反应产物(钛酸钾)离开固体颗粒表面向溶液主体相扩散(外扩散).

以上各步骤中, 外扩散过程除了受溶液的物性影响外, 还取决于实际反应器中的速度场、温度场和浓度场, 因此外扩散过程与反应器的结构、搅拌及其强度等因素有关. 由于实验中的搅拌转速为 700 r/min, 同时反应器较小, 因此可认为反应过程中已基本消除外扩散的影响. 内扩散过程除了受溶液物性影响外, 更主要受固体颗粒空隙结构的影响. 表面反应过程则主要取决于反应物、反应产物的性质及固体颗粒的性质, 包括固体颗粒中参加反应的物质的结晶度、晶粒大小及其他惰性物质对反应的影响等.

2.2 原料与仪器

实验中所用 KOH 为分析纯试剂; 钛铁矿由济南裕兴化工总公司提供, 粒径为 160~180 μm , 其主要化学组分如表 1 所示.

表 1 钛铁矿的化学成分

Table 1 Chemical composition of ilmenite

Component	TiO ₂	ΣFe	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Content (% , ω)	51.00	34.44	0.65	0.40	0.31	0.40	0.63

反应器自制, 由不锈钢制成, 通过 CKW-2100 型可控硅温度控制器控温, 用镍铬-镍硅热电偶测温, 温控

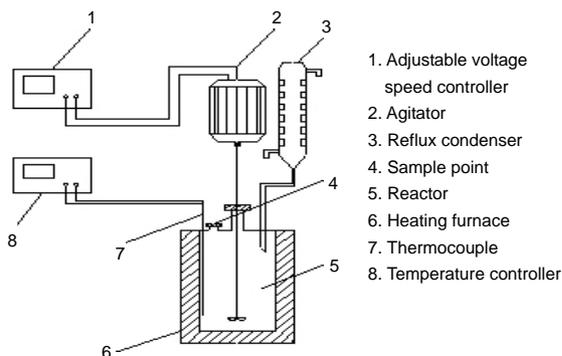


图 2 实验装置图

Fig.2 The experimental apparatus

精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$, 反应器上装有回流冷凝管, 搅拌转速由 D-8401-WZ 型数显控速搅拌机控制, 实验装置见图 2.

2.3 实验步骤

称取一定质量的分析纯固体 KOH 于反应釜中, 加入去离子水至设定浓度. 然后将反应釜缓慢升温至设定温度, 开通搅拌, 使体系恒温 5 min, 按碱/矿比 $R(\text{KOH}/\text{钛铁矿的质量比})$ 加入钛铁矿, 在设定的时间取样约 2 g 左右, 经骤冷、称重、溶解、过滤、洗涤, 滤液定容至 100 mL, 从中取 2 mL 稀释至 50 mL, 用电感耦合等离子体原子吸收光谱(ICP-AES)分析其中 Ti 的含量, 计算钛铁矿的分解率.

3 结果与讨论

3.1 因素实验

为分析钛铁矿在 KOH 亚熔盐中的分解行为, 用正交实验分析各影响因素对钛铁矿分解率的影响, 确定关键影响因素及合适的工艺参数. 钛铁矿在 KOH 亚熔盐中的分解属于典型的液-固反应, 影响钛铁矿分解率的因素有反应温度、KOH 浓度、反应时间、搅拌转速及碱/矿比等.

3.1.1 KOH 浓度的影响

在亚熔盐条件下, 反应体系为常压操作, 反应温度升高时, KOH 浓度也相应升高. 因此在碱/矿比为 7:1、搅拌转速为 700 r/min、反应时间为 3 h 的条件下, 考察了不同反应温度下不同初始 KOH 浓度对钛铁矿分解率的影响, 结果如图 3 所示.

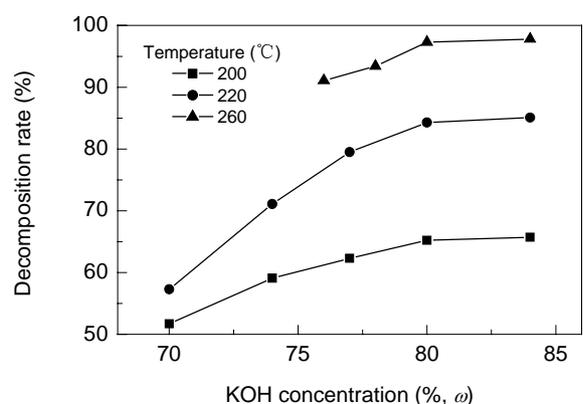


图 3 KOH 浓度对钛铁矿分解率的影响

Fig.3 Effect of KOH concentration on the decomposition rate of ilmenite

由图 3 可知, 在一定温度下, 钛铁矿的分解率在初始 KOH 浓度小于 80% (ω) 时随 KOH 浓度的升高而迅速升高, 这是由于初始 KOH 浓度的升高不仅增大了体系中 OH⁻ 离子的活度, 而且还增大了 OH⁻ 离子的传质推动

力,从而加速了钛铁矿分解. 当初始 KOH 浓度大于 80% (ω)时,钛铁矿的分解率随初始 KOH 浓度增大变化不大;此外,初始 KOH 浓度增大不仅会增加能耗,而且会增大操作难度,因此初始 KOH 浓度选 80% (ω)为宜.

3.1.2 温度的影响

在碱/矿比为 7:1、搅拌转速为 700 r/min 及 KOH 浓度为 80% (ω)、反应时间为 3 h 的条件下,考察反应温度对钛铁矿分解率的影响,结果如图 4 所示. 从图可以看出,当反应温度低于 260 °C 时,随反应温度升高,钛铁矿的分解率大幅度提高;而反应温度升高至 280 °C,钛铁矿的分解率又稍微降低. 原因在于温度升高,化学反应速率及反应物、反应产物的扩散速率也随之加快,加速了钛铁矿的分解;但温度过高会造成体系内水分大量蒸发, KOH 浓度变大,反应物料的粘度增加,从而降低反应速度,钛铁矿的分解率也不再增加. 此外,从图还可以看出,反应温度低于 200 °C,钛铁矿的分解率不足 70%,故反应温度的合适范围应在 200~260 °C.

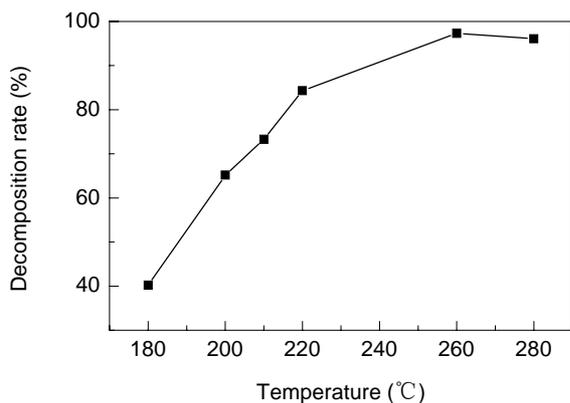


图 4 反应温度对钛铁矿分解率的影响
Fig.4 Effect of reaction temperature on the decomposition rate of ilmenite

3.1.3 搅拌速度的影响

搅拌速度是代表扩散因子的重要因素,在碱/矿比为 7:1、反应温度为 200 °C 及 KOH 浓度为 80% (ω)的条件下,考察搅拌速度对钛铁矿分解率的影响,结果如图 5 所示.

从图 5 可见,当搅拌速度为 500~1000 r/min 时,随搅拌速度增加,钛铁矿的分解率增加,转速越高,分解率越大. 这是因为随搅拌速度增加,钛铁矿在 KOH 亚熔盐介质中分散得比较均匀,钛铁矿表面的边界层厚度随之减少,表面壳层得以较快更新,液固接触面积增加,加快了反应物及产物的传质速度,从而使反应速度增加. 当搅拌速度大于 1000 r/min 时,继续增大搅拌转速对钛铁矿分解率的影响不大,说明此时外扩散的影响已消

除,因此,搅拌转速的合适范围应为 700~1000 r/min. 此外,从图还可以看出,当反应时间低于 60 min,钛铁矿在 KOH 亚熔盐中的分解率很低,而反应时间超过 180 min,继续延长反应时间对钛铁矿分解率的影响不大. 因此,合适的反应时间应在 60~180 min.

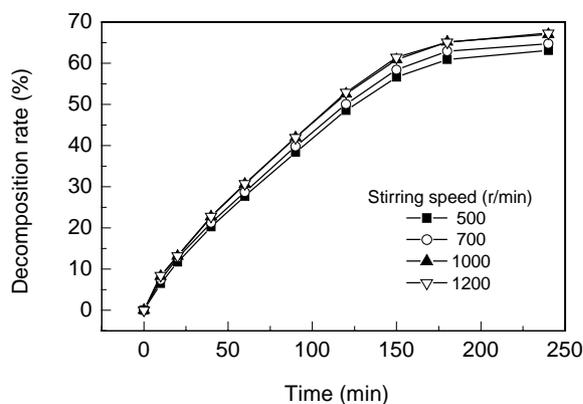


图 5 搅拌速度对钛铁矿分解率的影响
Fig.5 Effect of stirring speed on the decomposition rate of ilmenite

3.1.4 碱/矿比的影响

碱/矿比不仅影响原料消耗、KOH 在流程中的循环量、蒸发能耗,而且影响钛铁矿的分解速率. 在搅拌速度为 700 r/min、反应温度为 200 °C、初始碱浓度为 80% (ω)的条件下考察了碱/矿质量比对钛铁矿分解率的影响,实验结果如图 6 所示.

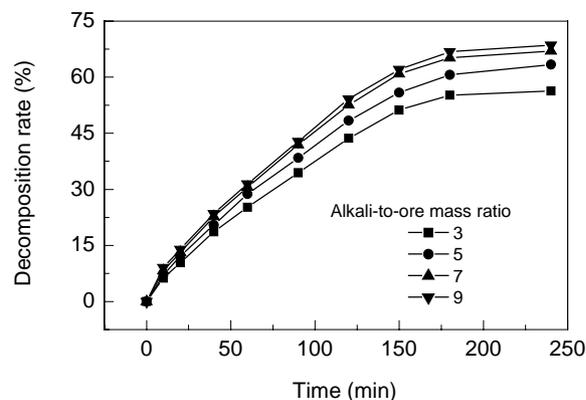


图 6 碱/矿质量比对钛铁矿分解率的影响
Fig.6 Effect of alkali-to-ore mass ratio on the decomposition rate of ilmenite

从图 6 可以看出,钛铁矿的分解率随碱/矿质量比增加而升高,且随反应时间延长,钛铁矿的分解率趋于一致. 碱和钛铁矿均是主要反应物,较大的碱/矿比意味着液固接触的几率大,传质速度必然就快,因此反应速度相应增加,钛铁矿的分解率提高. 当碱/矿比较低时,

浆料中固体含量较高, 钛铁矿和生成的钛酸钾浓度相应增大, 浆料粘度势必升高, 将严重影响 KOH 亚熔盐介质和钛铁矿液固界面间的传质效果, 从而影响反应速度, 造成钛铁矿的分解率偏低. 此外, 由于钛铁矿中还含有硅、铝等杂质, 也将消耗 KOH, 故碱/矿比不能太低. 从图可以看出, 当碱/矿比大于 7 时, 钛铁矿的分解率随碱/矿比增加变化不大, 且碱/矿比过高会增加碱循环量和能耗; 而在碱/矿比小于 3 时, 反应体系的粘度过大, 钛铁矿的分解率偏低, 故碱/矿比的合适范围为 3~7.

3.2 正交实验

在 KOH 的浓度为 80%(ω)时, 考察反应温度(T)、反应时间(t)、搅拌转速(N)、碱/矿比(M)4 个因素对钛铁矿分解率(X)的影响. 选择 $L_9(3^4)$ 正交表进行实验, 因素及水平如表 2 所示, 实验结果及分析结果见表 3.

表 2 实验因素及水平
Table 2 Experimental factors and levels

Level	Factor			
	Temperature, T ($^{\circ}\text{C}$)	Mass ratio of alkali to ore, M	Stirring speed, N (r/min)	Time, t (min)
1	200	3	700	60
2	220	5	900	120
3	260	7	1000	180

表 3 $L_9(3^4)$ 正交实验结果与极差分析
Table 3 The results of $L_9(3^4)$ orthogonal experiments and range analysis

No.	Factor					Decomposition rate, X (%)
	Temp., T ($^{\circ}\text{C}$)	Mass ratio of alkali to ore, R	Stirring speed, N (r/min)	Time, t (min)	Order of factors	
1	1	1	1	1	1	25.21
2	1	2	2	2	2	48.32
3	1	3	3	3	3	65.48
4	2	1	2	3	3	75.36
5	2	2	3	1	1	52.23
6	2	3	1	2	2	78.42
7	3	1	3	2	2	91.83
8	3	2	1	3	3	95.51
9	3	3	2	1	1	82.75
K_1	139.01	192.4	199.14	160.19		
K_2	206.01	196.06	206.43	218.57		
K_3	270.09	226.65	209.54	236.35		
$K_1/3$	46.34	64.13	66.38	53.40		Order of factors
$K_2/3$	68.67	65.35	68.81	72.86		
$K_3/3$	90.03	75.55	69.85	78.78		
R	43.69	11.42	3.47	25.38		$T > R > M > N$

通过正交实验的极差分析, 发现以上 4 个因素对钛铁矿在 KOH 亚熔盐中分解率的影响顺序为反应温度 > 反应时间 > 碱/矿比 > 搅拌转速, 最佳工艺条件为 $T_3M_2N_1t_3$, 即温度 260 $^{\circ}\text{C}$, 碱/矿比 5, 转速 700 r/min, 时间 180 min, 此时钛铁矿在 KOH 亚熔盐中的分解率可达 95% 以上. 传统硫酸法钛白生产工艺中每生产 1 t 钛白排放 20% 废硫酸 7~11 t, 酸性废水 100~250 t, 酸性废

渣 500~600 kg, 废气 $(2\sim4)\times 10^4 \text{ m}^3$, 对环境污染极其严重. 传统氯化法钛白工艺则以高钛渣为原料, 原料中 TiO_2 一般都要求在 85% 以上, 原料来源困难, 反应温度较高, 一般为 1300~1800 $^{\circ}\text{C}$, 生产能耗大, 此外, 该法物料和产物大都具有一定毒性和腐蚀性, 如 Cl_2 , TiCl_4 及其他氯化物, 生成的废物更难处理^[15-17]. 与传统的钛白生产工艺相比, 本工艺中的 KOH 反应介质通过熬碱浓缩后可以循环使用, 实现了反应介质封闭循环, 既可降低生产成本, 又从生产源头消除了对环境的污染; 此外, 亚熔盐法分解钛铁矿在常压下进行, 反应温度较低, 操作条件温和, 设备投资费用少, 应用推广容易^[11].

3.3 反应过程控制步骤的确定

为确定反应过程的控制步骤, 根据界面化学反应控制动力学方程[式(2)]和产物层内扩散控制动力学方程[式(3)]分别对反应时间 t 作图, 根据各自的线性相关系数确定钛铁矿 KOH 亚熔盐反应的控制步骤^[18].

$$1-(1-X)^{1/3}=k_1t, \quad (2)$$

$$1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}=k_2t, \quad (3)$$

式中 t 为反应时间, k_1 和 k_2 分别为反应速率常数(min^{-1}).

当碱/矿质量比为 7 时, 按图 6 中钛铁矿的分解率以 $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$, $[1-(1-X)^{1/3}]$ 分别对反应时间 t 作图, 结果如图 7 所示. 由图可见, 在钛铁矿分解反应最快的阶段, 即 $t=0\sim 120 \text{ min}$ 时, $1-(1-X)^{1/3}$ 与反应时间 t 的线性关系非常好, 而 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 与反应时间 t 的线性关系较差, 说明钛铁矿在 KOH 亚熔盐介质中反应过程的初始阶段更符合界面化学反应控制模型.

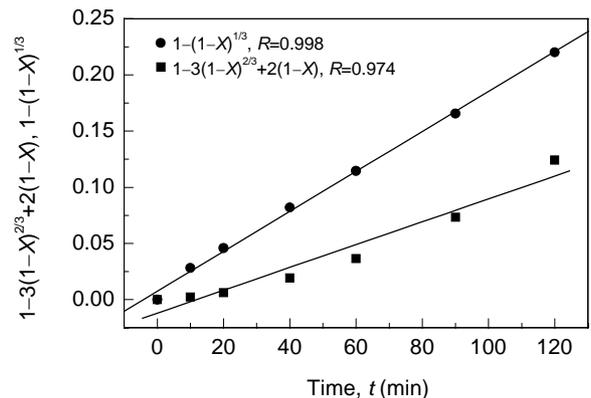


图 7 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 及 $1-(1-X)^{1/3}$ 与反应时间 t 的关系
Fig.7 Relationship between $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ and $1-(1-X)^{1/3}$ with reaction time, t

4 结论

以钛铁矿为原料, 以 KOH 亚熔盐为反应介质, 研

究了 KOH 浓度、反应温度与时间、搅拌速率和碱/矿比等因素对钛铁矿在 KOH 亚熔盐体系中分解率的影响。结果表明, 影响钛铁矿在 KOH 亚熔盐中分解率的主要因素为反应温度、反应时间和初始 KOH 浓度, 搅拌转速和碱/矿比的影响较小; 在 KOH 浓度 80%(ω)、搅拌速度 700 r/min、反应温度 260 °C、碱/矿质量比 5 的条件下, 钛铁矿在 KOH 亚熔盐中反应 180 min 分解率达 95.51%。钛铁矿在 KOH 亚熔盐中的分解符合未反应收缩核模型, 受界面化学反应控制。

参考文献:

- [1] 王志, 袁章福. 中国钛资源综合利用技术现状与新进展 [J]. 化工进展, 2004, 23(4): 349–352.
- [2] 邓国珠, 王向东, 车小奎. 钛工业的现状和未来 [J]. 钢铁钒钛, 2003, 24(1): 1–7.
- [3] 王铁明, 邓国珠. 中国钛工业发展现状及原料问题 [J]. 稀有金属快报, 2008, 27(6): 1–5.
- [4] Sasikumar C, Ral D S, Srikanth S, et al. Dissolution Studies of Mechanically Activated Manavalakurichi Ilmenite with HCl and H₂SO₄ [J]. Hydrometallurgy, 2008, 88(1/4): 154–169.
- [5] 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. 211–216.
- [6] Lasheen T A. Soda Ash Roasting of Titania Slag Product from Rosetta Ilmenite [J]. Hydrometallurgy, 2008, 93(3/4): 124–128.
- [7] Li C, Liang B, Wang H Y. Preparation of Synthetic Rutile by Hydrochloric Acid Leaching of Mechanically Activated Panzhihua Ilmenite [J]. Hydrometallurgy, 2008, 91(1/4): 121–129.
- [8] Liang B, Li C, Zhang C G, et al. Leaching Kinetics of Panzhihua Ilmenite in Sulfuric Acid [J]. Hydrometallurgy, 2005, 76(3/4): 173–179.
- [9] Francis A A, El-Midany A A. An Assessment of the Carbothermic Reduction of Ilmenite Ore by Statistical Design [J]. J. Mater. Process. Technol., 2008, 199: 279–286.
- [10] 张懿, 范秀英, 张微. 环保产业与高新技术 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2001. 134–135.
- [11] Zhang Y, Li Z H, Qi T, et al. Green Chemistry of Chromate Cleaner Production [J]. Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(3): 258–266.
- [12] Xu H B., Zheng S L, Zhang Y, et al. Oxidative Leaching of a Vietnamese Chromite Ore in Highly Concentrated Potassium Hydroxide Aqueous Solution at 300 °C and Atmospheric Pressure [J]. Miner. Eng., 2005, 18: 527–535.
- [13] 周宏明, 郑诗礼, 张懿. KOH 亚熔盐浸出低品位难分解钽铌矿的实验 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(5): 459–463.
- [14] 刘玉民. 钾系亚熔盐法处理钛资源的应用基础研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2007. 19.
- [15] 邓捷, 吴立峰, 乔辉, 等. 钛白粉应用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 1–14.
- [16] Yang F, Hlavacek V. Effective Extraction of Titanium from Rutile by a Low-temperature Chloride Process [J]. AIChE J., 2000, 46(2): 355–360.
- [17] 李静海, 胡英, 袁权, 等. 资源生态化利用 [A]. 张懿. 展望 21 世纪的化学工程 [C]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 341–354.
- [18] Sohn H Y, Wadsworth M E. 提取冶金速率过程 [M]. 郑蒂基, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 1–46.

Decomposition of Ilmenite in KOH Sub-molten Salt

LIU Yu-min¹, QI Tao², WANG Li-na², CHU Jing-long², ZHANG Yi²

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Using KOH sub-molten salt as reaction medium, the effects of KOH concentration, reaction temperature, time, stirring speed and mass ratio of alkali to ore on the decomposition rate of ilmenite in KOH sub-molten salt were investigated through factorial and orthogonal experiments. The results showed that the more important factors among them were reaction temperature, time and KOH concentration. The high reaction temperature and KOH concentration were beneficial to the decomposition rate of ilmenite in KOH sub-molten salt. However, the decomposition rate of ilmenite decreased when the reaction temperature was more than 260 °C. The decomposition rate of ilmenite was above 95% under the reaction conditions of KOH concentration 80%(ω), stirring speed 700 r/min, reaction temperature 260 °C, alkali-to-ore 5 and the reaction time 180 min. Furthermore, the decomposing process of ilmenite in KOH sub-molten salt was well interpreted with an unreacted shrinking core model under chemical reaction control.

Key words: ilmenite; sub-molten salt; KOH; decomposition