

# 钛渣替代钛矿制备钛白酸解试验研究

邹建新<sup>1</sup>, 王荣凯<sup>2</sup>

(1. 攀枝花学院材料系, 四川 攀枝花 617000; 2. 攀钢钛业公司, 四川 攀枝花 617009)

**摘要:**在酸解罐中采用 TiO<sub>2</sub> 质量分数为 75% ~ 80% 的酸溶性钛渣与质量分数为 96% ~ 98% 的浓硫酸进行酸解反应, 通过添加硝酸钠或铁粉调节 Ti<sup>3+</sup> 浓度, 然后熟化钛液。试验结果表明钛渣酸解替代钛矿制备钛白粉工艺简单, 工业化生产可行, 可以较大程度地减少“三废”排放; 主要酸解工艺优化参数为: 酸渣比 1.7, 成熟时间 3 h, 总钛质量浓度大于 220 g/L, 钛渣平均酸解率 93%。

**关键词:** 钛渣; 酸解; 钛白; 废硫酸

中图分类号: TF111.3

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2006)S1 - 0273 - 04

## Study on acid digesting titania slag during titanium dioxide production

ZOU Jian-xin<sup>1</sup>, WANG Rong-kai<sup>2</sup>

(1. Materials Engineering Department, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. Panzhihua Iron & Steel Titanium Co., Ltd., Panzhihua 617000, China)

**Abstract:** Acid-dissolved titania slag with the content of 75% ~ 80% of TiO<sub>2</sub> was put together with the content of 96% ~ 98% of concentrated sulfuric acid into a digestion tank to complete the digestion reaction, with the addition of sodium nitrate or iron powder to adjust the concentration of Ti<sup>3+</sup> and then titania liquid got aged. The experimental result indicated the preparation of titanium dioxide powder from titania slag was simple as compared with that from titania minerals, minimizing the discharge of “three wastes”. The optimal parameters for the digestion process are as follows: the ratio of sulphur acid to titania slag is 1.7; time for ageing, 3 h; total content of titanium  $\geq$  220 g/L; averaged digestion rate, 93%.

**Key words:** titania slag; acid digestion; titanium dioxide; waste sulphur acid

目前钛白粉生产工艺有硫酸法和氯化法 2 种, 由于硫酸法能采用价廉易得的钛铁矿为原料, 技术较成熟、设备简单, 无须复杂的控制系统, 投资较低, 我国除攀钢集团锦州钛业公司采用氯化法外, 其余 50 多家钛白粉厂全部采用硫酸法生产。与氯化法相比较, 硫酸法最致命的弱点是废酸和副产品绿矾的综合治理问题。

酸溶性钛渣取代钛矿生产钛白粉, 可减少或消除副产品绿矾, 是减少“三废”的重要途径之一, 同时缩短了生产流程, 减少生产过程中的各种废、副产品的排放及减轻对环境的污染, 降低了综合治理的消耗。由于钛矿经电炉熔炼生产钛渣后, TiO<sub>2</sub> 质量分数从 47% 左右提高到 70% ~ 80%, 绝大部分铁氧化物被还原为金属铁而被分离, 因此, 它具有如下优势: 减少浓硫酸酸耗 30%、基本消除副产品绿矾、提高设备的产能、减少固定资产投资。事实上, 酸溶性钛渣作为钛工业的基本优质原料, 早已受到国内外钛白粉行业的高度重视。尽管通过实验室研究和国外报道得知酸溶性钛渣生产钛白粉具有诸多优势, 但目

前国内还没有正式采用酸溶性钛渣生产钛白粉的工厂。钛渣替代钛矿生产钛白粉的工艺技术是否可行、设备是否可靠, 均需通过工业化试验进行验证。由于经过高温熔炼后的钛渣晶相结构与钛矿相比存在一定差异, 导致酸解反应动力学不一致, 因此, 酸解工序是钛渣能否顺利替代钛矿的关键环节, 笔者就钛渣原料采用浓硫酸浸取在某厂进行了酸解试验。

## 1 试验部分

### 1.1 原料

某厂电炉冶炼试验所得酸溶性钛渣: TiO<sub>2</sub> 质量分数为 75% ~ 80%, 共 150 t, 粒径为 183 ~ 366  $\mu$ m。

浓硫酸 96% ~ 98% (质量分数), 工业级; 硝酸钠 5 t, 工业一级; 铁粉 2 t, 质量分数大于 96%, 工业级。

### 1.2 设备

雷蒙磨 3 台: 主机电流 45 A, 风机电流 45 A, 分

析器转速 750 r/min。

酸解锅: 锥角为 90° 的 3 口, 锥角为 60° 的 3 口。

### 1.3 工艺路线

钛渣酸解试验工艺路线如图 1 所示。

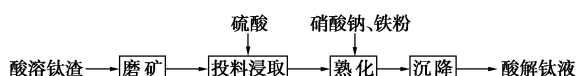


图 1 酸解试验工艺示意图

### 1.4 方法

先在实验室所获得的参数条件下进行探索性试验,检验这些工艺参数是否能达到工业化试验工序所要求的质量控制指标。再在探索性试验的基础上根据实际情况进行参数调整性试验,调整未达标工序的工艺参数以使其最终达到控制指标。待调整性试验结果稳定后,再进行连续的稳定性试验。

#### 1.4.1 磨矿

磨矿工序主要考察在保证磨后钛渣细度条件下雷蒙机磨钛渣的能力,由于所要求的钛渣细度与钛精矿相同,粒径超过  $45\ \mu\text{m}$  的颗粒占全部颗粒的质量分数小于 1.5%,因此,加料方式和雷蒙机运转参数均与磨钛矿相同。

#### 1.4.2 探索性试验

为考察蒸汽预热对反应浓度的影响,同时确定引发反应时间,探索试验先采用热加料的方式,其余条件按照下列方式进行操作:投矿量为 5.5 t/批,酸渣比为 1.8:1,成熟时间为 2.5 h。

#### 1.4.3 调整性试验

通过探索性试验,确定加料方式、酸渣比、通入蒸汽时间,在调整性试验阶段,应通过调整成熟时间、投矿量、操作周期、浸取浓度、硝酸钠或铁粉投加量等几个参数来达到提高酸解率、控制钛液指标、提高酸解产能的目的。

#### 1.4.4 稳定性试验

通过调整性试验,可以确定酸解条件。按照上述操作参数,采用多批次(20 批次)重复性试验,可以考察酸解工序运行指标的稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磨矿

经试验 3 台雷蒙机磨钛渣的产能分别如下:1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>为 0.8~1.0 t/h;3<sup>#</sup>为 1.8~2.0 t/h。

试验结果表明 3 台雷蒙机磨钛渣的能力与磨普矿相同,钛渣质量分数以 78% 计,钛精矿质量分数以 47% 计,则以  $\text{TiO}_2$  计的磨渣能力是磨普矿的 166%,同时磨后钛渣粒度均达到 325 目筛余要求所占质量分数小于 1.5% 的要求,说明按以上条件进

行操作是可行的。

但在试验过程中同时也发现,钛渣中未选净的细小铁颗粒,由于比重大、硬度高,不能被风流带走,长时间堆积在雷蒙机风道内,会造成风道堵塞、风压增大、漏矿增加、磨矿收率降低,致使雷蒙有效工作时间减少了 2~3 h,因此须定期清理风道内的铁颗粒。

### 2.2 探索性试验

试验结果如表 1 所示。

表 1 酸解热加料探索试验结果

蒸汽压力/ MPa	通入蒸汽 时间/ min	硫酸 温度/ ℃	硫酸质 量分数/ %	操作 时间/ h	酸解率/ %	总钛质 量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	F 值
0.35	20	123	91.07	10.0	93.64	194.69	2.01
0.42	30	113	92.92	10.0	92.19	179.61	2.13
0.40	30	118	88.41	12.5	91.62	197.44	2.01

注:F 值即钛液中有有效酸质量分数与总钛质量分数之比。

如表 1 所示,由于钛白粉厂使用的是饱和蒸汽,并且蒸汽压力较低,通入蒸汽 20~30 min,硫酸浓度和温度即可达到反应要求,酸解率基本达到要求,由于有的管道内冷凝水排不净,使有些批次液体浓度偏低,酸解率略有下降,因此对钛渣酸解来说,蒸汽质量很重要,最好采用高压力的过饱和蒸汽。

通过酸解热加料试验,确定引发酸解主反应所需的通蒸汽时间为 20~30 min。由于热加料酸解的酸解率不高,且酸解钛液的 F 值均为 2.0 以上,另外热加料有提前主反应的危险,因此进行了冷加料的探索试验,同时为了降低钛液的 F 值,将冷加料的酸渣比由 1.8 降低至 1.7。试验结果如表 2 所示。

表 2 酸解冷加料探索试验结果

蒸汽压力/ MPa	通入蒸汽 时间/ min	操作时间/ h	酸解率/ %	总钛质量 浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	F 值
0.6	25	10	92.36	178.74	1.91
0.6	20	10	94.96	176.87	1.82
0.6	20	12	92.87	178.73	1.99

冷加料采用的酸渣比为 1.7:1,酸渣混合时间为 30 min,如表 2 所示,采用冷加料的方式,通入蒸汽 20~25 min,酸解反应正常,酸解率达到要求,同时也表明酸渣比可以采用 1.7。

### 2.3 调整性试验

通过探索性试验,确定采用冷加料方式进行酸解,酸渣比取 1.7,通入蒸汽 20~25 min,通蒸汽时间

与环境气温及蒸汽压力有关:气温高,时间较短,气温低,时间较长;蒸汽压力高时间较短,蒸汽压力低时间较长,其判断方法是以酸解锅口有微烟冒出时停止通蒸汽。

### 2.3.1 成熟时间

由于成熟时间对酸解率有较大影响,成熟时间短,酸解率较低,浸出钛液温度较高,如过高则有早期水解的可能,成熟时间长,酸解率较高,但会使操作周期延长,影响酸解性能;成熟时间应根据投矿量大小、酸解锅保温情况而定。

以成熟时间 2.5 h、3.0 h 分别进行试验,投矿量为 6 t/批,结果如表 3 所示。

表 3 成熟时间对酸解指标的影响

成熟时间/h	总钛质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	酸解率/%
2.5	196.07	94.50
2.5	206.12	91.04
2.5	203.83	93.76
3.0	204.83	94.01
3.0	215.03	93.26
3.0	226.61	93.90

如表 3 所示,成熟时间为 2.5 h,酸解率波动较大,成熟时间为 3 h 酸解率较稳定,因此成熟时间确定为 3 h。

### 2.3.2 浸取钛液浓度

由于钛渣中铁含量降低,浸出液铁钛比较低,因而增大了硫酸氧钛在钛液中的溶解度,使钛渣钛液可以获得更高的总钛含量;浸取浓度对酸解产能、后续工序浓缩有较大影响,如钛液总钛浓度提高,可以提高酸解产能,降低浓缩蒸汽消耗,甚至取消浓缩工序,能够大幅度地节能降耗。试验中总钛质量浓度控制在 200~250 g/L,结果如表 4 所示。

表 4 浸取浓度对酸解指标的影响

操作周期/h	酸解率/%	总钛质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	残余固相物
11.0	93.76	203.83	无
10.5	94.01	204.83	无
8.5	93.26	215.03	无
10.0	92.10	251.17	无
8.5	93.27	255.81	略有

由表 4 可知,在保证酸解率的情况下,钛液总钛最高质量浓度可以达到 250 g/L,如操作周期适当长一些,可以保证无残余固相物。由于钛白粉厂水解

所需的钛液总钛质量浓度低于 250 g/L,这样就可以考虑取消浓缩工序;但是又由于钛渣的质量分数波动范围较大,酸解钛液总钛不稳定,直接水解会对水解指标造成影响,因此在目前状态下还不能完全取消浓缩,使浓缩工序达到一个稳定钛液指标的作用,这样酸解总钛质量浓度可以控制为 220 g/L。

### 2.3.3 操作周期

操作周期对酸解产能影响较大,由于酸渣混合时间、成熟时间已经确定,因此主要考察浸取时间对酸解结果的影响,试验过程中测定了钛液密度随浸取时间的变化关系,当钛液密度不再增长时,即可视为浸取结束,钛白粉厂现有酸解锅中 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 的锥角为 90°,1<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 的锥角为 60°,由于锥角不同,压空搅拌效果存在差别,浸取速度也存在差别,按不同锥角的锅分别进行了试验,试验结果如图 2、图 3 所示。

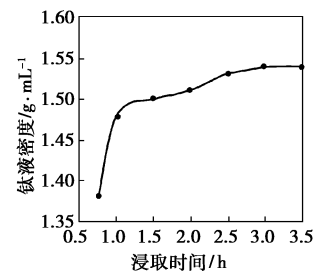


图 2 90°锥角的酸解锅试验结果

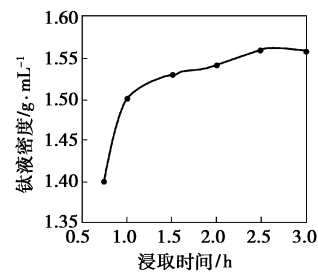


图 3 60°锥角的酸解锅试验结果

从浸取过程中钛液密度变化情况和反应结果看,锥角为 90°的酸解锅浸取时间为 3.0~3.5 h,可以得到较好的酸解结果,总周期可控制为 8.5 h(不包括放料时间),锥角为 60°的酸解锅浸取时间为 2.5~3.0 h,酸解指标也可以得到保证,总周期可以控制为 8 h(不包括放料时间)。

### 2.3.4 投矿量

通过以上试验,酸解钛液总钛质量浓度最高可以达到 250 g/L,这样可以使浸取体积大幅减小,为了有效利用酸解锅容积,增大酸解产能,进行了增大投矿量的试验,根据计算,在充分利用酸解锅容积的

情况下,投矿量最大可以达到 7 t/批,试验进行了 2 批,结果如表 5 所示。

表 5 增大投矿量试验结果

投矿量/ t	操作时间/ h	酸解率/ %	总钛质量浓度/ g·L <sup>-1</sup>	残余固相物
7.00	10.0	92.10	251.17	无
6.95	8.5	95.12	234.50	无

试验结果表明,在操作周期为 8.5 h,投矿量为 7.00 t/批是可行的。

### 2.3.5 钛液 Ti<sup>3+</sup> 浓度的控制

试验所用钛渣的低价钛浓度波动较大,在氧化前钛液中 Ti<sup>3+</sup> 的浓度为 0.3 ~ 25.0 g/L,总体来看, Ti<sup>3+</sup> 浓度较低,很多批次甚至要加入铁粉还原,以控制 Ti<sup>3+</sup> 浓度在规定范围内;硝酸钠和铁粉消耗大幅降低,这有利于降低成本。钛液的 Ti<sup>3+</sup> 质量浓度应控制为 1 ~ 5 g/L,最好约为 3 g/L,如果 Ti<sup>3+</sup> 浓度偏低,则应加入铁粉进行还原,如 Ti<sup>3+</sup> 含量偏高,则应加入硝酸钠进行氧化;氧化还原前的 Ti<sup>3+</sup> 浓度与操作周期有关,操作周期越长, Ti<sup>3+</sup> 浓度越低。

钛渣钛液中 Ti<sup>3+</sup> 浓度应视具体情况通过加入硝酸钠或铁粉进行控制。所用原料酸溶性钛渣中最好将低价钛质量浓度控制在 4 g/L 以下,这样就无需在酸解时加入氧化剂,对环保及成本的降低均有利。

### 2.4 稳定性试验

通过调整性试验,可以确定酸解条件为:投矿量为 6.00 t/批,酸渣比为 1.7:1,酸渣混合时间为 30 min,加料方式为冷加料,通蒸汽引发反应时间为 20 ~ 30 min,成熟时间为 3.0 h,操作周期为 8.0 ~ 8.5 h,总钛质量浓度大于 220 g/L。

按照以上条件进行稳定试验,共进行 20 批次,平均酸解率为 93%,平均铁粉消耗 9 kg/批,平均硝酸钠消耗 18 kg/批,钛液指标都能控制在规范范围内。

## 3 结论

(1)工业化生产中采用酸溶性钛渣替代钛矿制备钛白粉,其酸解工艺可行,整个工序操作过程顺利。

(2)针对本次试验所用的特定钛渣原料,酸解最优技术参数为:投矿量为 6.00 t/批,酸渣比为 1.7,酸渣混合时间为 30 min,加料方式为冷加料,通蒸汽引发反应时间为 20 ~ 30 min,成熟时间为 3.0 h,操作周期为 8.0 ~ 8.5 h,总钛质量浓度大于 220 g/L,钛渣平均酸解率为 93%。

(3)钛渣替代钛矿制备钛白,明显可以较大程度地减少废硫酸产出量,基本消除硫酸亚铁的生成,利于环保,是国内钛白粉厂采用钛原料的趋势。■

(上接第 272 页)

### 2.5 产品筛析试验

参照以上优化的工艺参数重复试验 3 次,混批后取 500 g 产品进行筛析试验,结果如表 5 所示。

表 5 产品筛析试验结果

粒级/ $\mu\text{m}$	$\geq 104.0$	74.0 ~ 104.0	53.0 ~ 74.0	38.0 ~ 53.0	$\leq 38.0$	合计
质量/g	16.05	183.7	322.9	94.75	28.4	500
产率/%	4.73	18.52	47.58	20.49	8.68	100
平均粒径/ $\mu\text{m}$	$d_m = \sum x_i d_i = 67.7$					

由表 5 数据可以看出,该工艺生产出的磷酸氢钙产品的平均粒径为 67.7  $\mu\text{m}$ ,远远大于一般工艺生产出产品的粒度(20.0  $\mu\text{m}$  以下)。该粒度的产品极易过滤和烘干,且产品性能非常好。

## 3 结语

(1)该工艺生产出的磷酸氢钙不仅颗粒大、质量好,而且容易过滤和烘干。一般工艺生产出的磷酸氢钙的粒径在 20  $\mu\text{m}$  以下,该工艺生产出产品的平均粒径可达 67.7  $\mu\text{m}$ 。

(2)大颗粒磷酸氢钙的制备需要考虑到减少晶粒生成和加强晶粒生长 2 个方面,而加强晶粒生长是主要的;同时反应体系中一定量的晶种存在有利于晶核的生长。

(3)影响磷酸氢钙颗粒粒径及产品收率的因素主要有:pH、循环母液量、停留时间及搅拌强度等。

(4)在磷酸氢钙生产工艺中引入 DTB 结晶反应器在国内未见有报道,该工艺流程简单、操作方便,可以连续生产,也可以间歇生产,具有一定的先进性。■