

钛铁矿硫酸浸出规律研究

孙小祥, 莫淑微, 徐 润, 杨函慧, 石开仪*

(黔南民族师范学院 化学化工学院, 贵州 都匀 558000)

摘 要: 钛铁矿是钛白粉生产的重要原料, 探究硫酸法浸出钛铁矿的规律对钛铁矿高效提取有重要的价值。基于此开展了硫酸浓度、反应温度、矿物粒度、反应时间对钛铁矿浸取的影响, 并研究了浸出动力学的意义。X射线荧光分析(XRF)分析表明: 所用矿物原料钛铁矿含量较高, 主要成分为钛铁矿(FeTiO_3), 采用氧化物表达含量时, 氧化铁(Fe_2O_3)含量为45.8%, 二氧化钛(TiO_2)含量为7.41%; 当硫酸浓度为90%、反应温度为160℃、反应时间为75 min、矿物研磨粒度为-0.045 mm时, 钛铁矿的浸出率为73.4%。钛铁矿硫酸浸出符合外扩散控制动力学模型, 拟合线性方程为 $y=0.060 3x+0.845 5$, 相关性系数 R^2 为0.943 3。

关键词: 钛铁矿; 浸出; 动力学; 外扩散

中图分类号: TF823 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-055X(2026)01-0016-10

全球钛矿资源丰富, 主要以钛铁矿(Ilmenite)和金红石(Rutile)形式存在。根据美国地质调查局(USGS)2024年公布的数据, 全球钛矿资源储量约为450 Mt, 主要分布在澳大利亚、中国、印度、南非、加拿大和挪威等国家, 其中澳大利亚钛矿资源储量最高, 占全球的30%左右。我国是钛矿资源(以 TiO_2 计)较为丰富的国家之一, 储量约230 Mt, 占全球储量的33%左右, 主要分布在四川、云南、广西、广东和海南等省区^[1], 其中, 四川攀枝花市的钛矿资源储量最为丰富, 占全国总储量的70%以上。中国钛矿资源以钛铁矿为主, 金红石资源相对较少。当前, 开发钛铁矿已成为我国学者研究的热点^[2]。

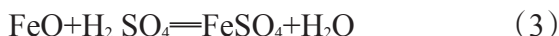
收稿日期: 2025-03-24

基金项目: 贵州省高等学校“磷—硫—钛”资源综合利用工程研究中心(黔教技[2023]046); 大学生创新创业训练项目“拜耳法赤泥还原焙烧及酸浸提铁条件研究”(S2025106701614)。

作者简介: 孙小祥, 男, 湖南汝城人, 工学博士, 副教授, 主要从事矿产资源综合利用研究; 莫淑微, 女, 广西桂林人, 主要从事矿产资源利用研究; 徐润, 女, 贵州铜仁人, 主要从事生物质资源利用研究; 杨函慧, 女, 贵州锦屏人, 主要从事生物质资源利用研究; 石开仪, 男, 贵州平塘人, 工学博士, 教授, 主要从事矿产资源综合利用研究。

***通信作者:** 石开仪

钛铁矿是铁和钛的氧化物矿物,其成分为 FeTiO_3 ^[3],通常呈黑色或褐红色,具有金属光泽,钛含量为30~40%,铁含量为20~30%,工业上主要应用于钛白粉生产、钛合金生产、金属钛生产等^[4-5],尤以钛白粉生产最为广泛。从钛铁矿制取钛白粉生产原料,主要采用硫酸法和氯化法,其中硫酸法是在高温条件下用硫酸将钛铁矿中的钛浸取出来^[6-7],其化学反应见式(1)~式(4):



当前,钛铁矿生产钛白粉工艺主要存在流程长、产品质量偏低、废弃物排放量大等问题,每生产1 t钛白粉,约产生3~4 t的绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、6~8 t质量分数约为20%的钛白废酸、50~80 t的酸性废水、含 SO_2 及酸雾粉尘的废气 $2.5 \times 10^4 \text{ m}^3$ ^[8],同时存在钛矿资源未能得到充分利用、资源浪费等问题。为提高浸出过程的效率,本文在分析钛铁矿基本性质的基础上,探索了硫酸浓度、浸出温度、矿物粒度等因素对浸出的影响,并研究了浸出动力学的意义。这对于提高钛铁矿浸出率,提升其资源利用率具有重要的指导价值。

1 材料与方法

1.1 实验化学药品与仪器

实验硫酸为分析纯,来自四川西陇科学有限公司。

实验仪器有行星式球磨机PM-400(南京大学仪器厂)、高速万能粉碎机QE-1000(浙江屹立工贸有限公司)、油浴锅HH-S(金坛区白塔新宝仪器厂)、电子分析天平CMF104(金坛区白塔新宝仪器厂)、循环水真空泵SHZ-D(III)(力辰科学仪器有限公司)、电热鼓风干燥箱BGZ-240(上海博迅医疗生物仪器股份有限公司)、X射线衍射仪Xpert Powder(帕纳科公司)、X射线荧光光谱仪XRFARL PERFORM X4200W(赛默飞世尔科技公司)。

1.2 钛铁矿的磨矿实验

为了深入研究磨矿细度对钛铁矿酸浸效果的影响,采用球磨机和万能粉碎机对钛铁矿进行逐级磨碎处理。经过磨碎后的矿石通过自动筛分机的筛分工艺进行粒度分级,以便准确地获取不同粒度范围的矿样。最后选取了4个具有代表性的粒级,分别为0.150~0.074、0.074~0.060、0.060~0.045 mm以及小于0.045 mm的矿样,用于后续的酸浸实验,以系统地评估磨矿细度对酸浸效率和浸出率等关键指标的作用。

1.3 钛铁矿的酸浸实验

在进行钛铁矿的硫酸浸出实验之前,按照要求组装好反应装置。该反应装置从下至上依次包括油浴锅、三颈烧瓶、温度计和冷凝管。首先,根据实验设计,量取所需硫酸,并将硫酸缓慢地从三颈烧瓶一边口加入到烧瓶中,以避免剧烈反应或溅出。加入硫酸后,迅

速塞上塞子,以防止气体泄漏。其次,打开搅拌器和油浴锅的开关,开始加热。加热过程中搅拌器的作用是确保反应物充分混合,提高反应效率。当温度逐渐升高并达到指定温度时,将事先称量好的钛铁矿(10 g)从三颈烧瓶中口加入到烧瓶中,使其与硫酸发生反应。在整个反应过程中,需要严格控制温度和反应时间,以确保实验的准确性和可重复性。当反应进行到预定时间后,立即停止加热,让反应体系自然冷却至室温。冷却后,进行抽滤操作,分离出未反应的固体残渣和浸出液。最后,计算钛铁矿的浸出率,见式(5):

$$\eta = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: η 为浸出率(%); m_0 为浸出前钛铁矿的质量(g); m_1 为浸出后钛铁矿的质量(g)。该公式可以准确地评估钛铁矿在硫酸浸出过程中的浸出效率。

1.4 钛铁矿酸浸动力学实验

在单因素实验的基础上,进一步深入探究钛铁矿酸浸的动力学规律。实验分别设定不同的反应时间,即0.5、1.0、1.5、2.0、2.5和3.0 h。在每个设定的时间点,停止反应,迅速进行抽滤操作,分离出浸出液和未反应的固体残渣。随后将固体残渣进行烘干处理,确保其完全干燥后,使用电子天平精确称量其质量。根据浸出前后的质量差,采用公式(5)计算钛铁矿的浸出率,从而得到不同反应时间下的浸出率数据。

基于所获得的浸出率与浸出时间的实验结果,结合钛铁矿酸浸的动力学特性,选择合适的经验模型进行动力学拟合。通过拟合过程确定模型中的相关参数,进而分析钛铁矿酸浸的动力学机制,为优化酸浸工艺条件提供理论依据。

1.5 钛铁矿的X射线衍射分析

为了深入探究钛铁矿的矿物组成情况,采用了X射线衍射分析(XRD)技术。首先,准确称取2.0 g钛铁矿样品,并将其放入研钵中进行充分研磨,以确保样品粒度小于0.15 mm,这样可以提高检测的准确性和均匀性。随后,将研磨好的样品均匀地放置在检测玻片的凹槽上,并使用压片工具将其压成薄片,以便更好地进行X射线衍射分析。

X射线衍射分析采用帕纳科公司生产的X射线衍射仪进行测定,测试条件为电压40 kV,电流40 mA,采用Cu靶,扫描角度范围为10~80°,扫描速度为0.5°/min。完成衍射扫描后,将获得的数据导入MDI JADE 6软件中,与标准卡片进行比对。通过比对,可以精确识别钛铁矿中所含矿物的种类,为后续研究提供重要的矿物学基础。

1.6 钛铁矿的X射线荧光分析

除了矿物组成分析外,还利用X射线荧光分析(XRF)对钛铁矿中的元素组成进行了详细解析。首先,使用粉碎机将钛铁矿样品粉碎至粒度小于0.074 mm,确保样品的均匀性和代表性。随后,准确称取2.0 g粉末样品,将其置于压片机的加样杯中,并在自动压片机中压制成圆片,以便进行XRF分析。为了防止样品在分析过程中受到污染或氧化,将压好的圆片用保鲜膜包裹好,使用XRFARL PERFORM X4200W型分析仪进行分析。通过XRF分析,可以了解钛铁矿中所含元素的种类及其含量,为研究钛铁矿的地质成因、矿化过程以及后续的选矿和冶炼工艺提供重要的元素学依据。

2 实验结果与分析

2.1 钛铁矿样品的组成分析

矿物样品的X射线衍射(XRD)结果如图1所示。

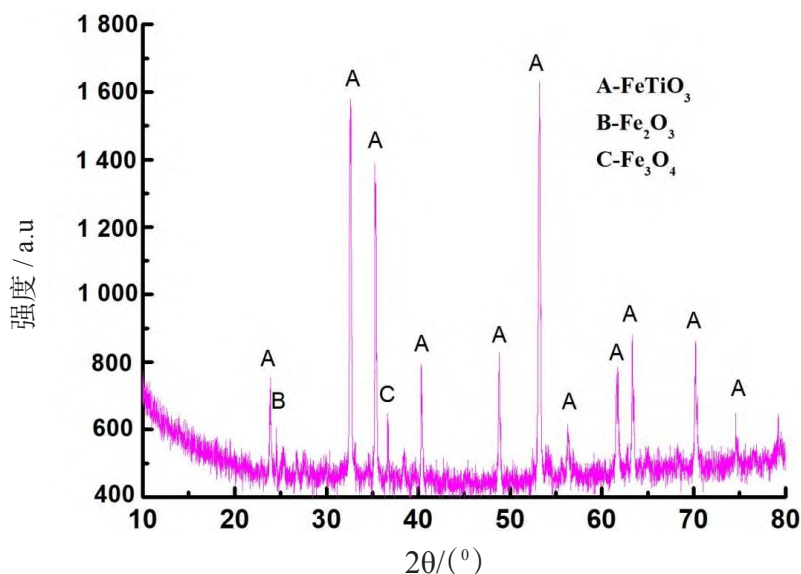


图1 钛铁矿的XRD分析结果

由图1可知,检测到的晶体矿物主要成分是 FeTiO_3 ,其特征衍射峰在图中表现得尤为突出,表明其在样品中含量较高。此外,还有少量的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 ,表明样品中含有一定量的赤铁矿和磁铁矿。

矿物样品的XRF分析结果如表1所示。

表1 钛铁矿X射线荧光分析结果

组分	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	K_2O	CaO
相对含量/%	45.8	24.0	14.9	7.41	6.12	0.554
组分	P_2O_5	ZrO_2	MgO	ZnO	Rb_2O	
相对含量/%	0.437	0.395	0.177	0.159	0.093 5	

由表1可知,钛铁矿中 Fe_2O_3 的含量最高,达45.8%,结合XRD分析结果可知,Fe的存在形式主要为 FeTiO_3 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , SiO_2 和 Al_2O_3 分别占24.0%和14.9%,这是钛铁矿中的杂质硅酸盐矿物,这两种矿物在XRD衍射没有检测到,可能是因为硅酸盐和铝酸盐矿物不是晶体矿物^[9]。 TiO_2 含量为7.41%,属于低品位钛铁矿。

2.2 钛铁矿酸浸工艺实验分析

2.2.1 硫酸浓度的影响

硫酸浓度对钛铁矿浸出率的影响结果如图2所示。

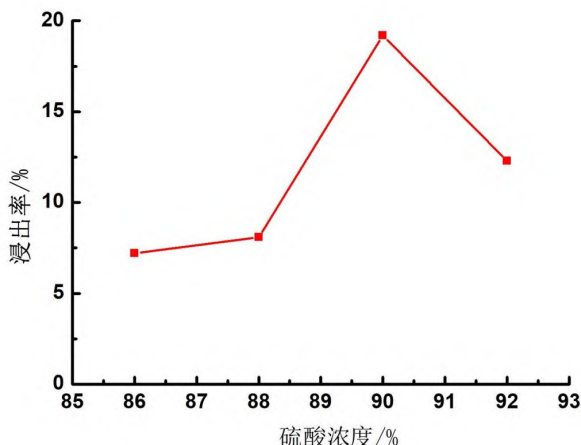


图2 硫酸浓度对钛铁矿浸出的影响

从图2可以看出,随着硫酸浓度的增加,钛铁矿的浸出率先是呈现出上升的趋势。当硫酸浓度从86%逐渐增加到90%时,浸出率也随之稳步提高;当硫酸浓度达到90%时,浸出率达到了最高值,为19.2%。结果表明在该浓度下,硫酸对钛铁矿的浸出效果最为显著,这是因为90%的硫酸浓度能够提供足够的酸性环境,使得钛铁矿中的钛和铁等元素能够更有效地溶解,从而提高钛铁矿的浸出率^[8]。当硫酸浓度继续从90%增加到92%时,浸出率却出现了下降的趋势。这一现象与过高的硫酸浓度导致的副反应有关。已有研究发现,过高的酸性环境会促使一些不溶性物质的生成,或者导致硫酸与矿石中的其他成分发生复杂的化学反应,从而降低有效浸出的效率^[10]。此外,过高的硫酸浓度还可导致反应体系的黏度增加,影响反应物的传质过程,进而降低浸出率。

2.2.2 浸出温度的影响

控制硫酸浓度为90%、反应时间为60 min、钛铁矿粒度均为0.074~0.060 mm,分别在140、150、160、170℃的反应温度下进行酸解实验,结果如图3所示。

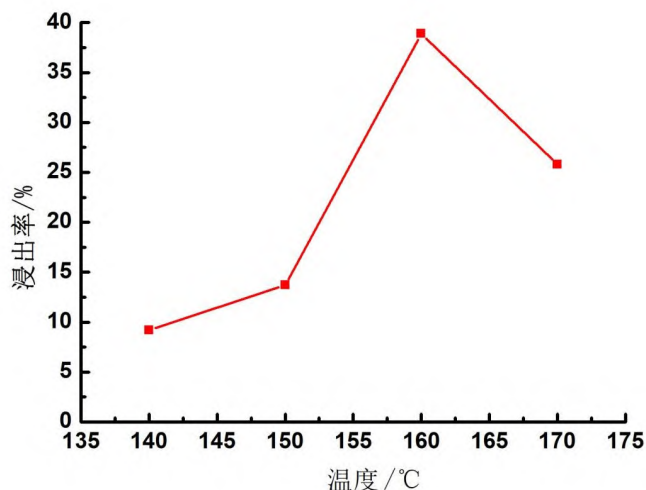


图3 浸出温度对钛铁矿浸出的影响

从图3可以看出,随着浸出温度的升高,钛铁矿的浸出率呈现出逐渐增加的趋势,表明提高温度在一定程度上能够显著增强浸出反应的活性^[11]。这是因为温度的升高通常会加快化学反应的速率,使得矿石中的钛和铁等元素更容易与酸发生反应,从而提高浸出效率。当温度继续升高并超过160℃时,浸出率却出现了下降的趋势。这一现象与高温下反应产物(包括中间产物)的生成和积累有关^[12]。在高温条件下,反应速率加快,可能会导致一些反应产物迅速生成并沉积在矿粒表面,形成一层致密的覆盖层,阻碍酸与矿石内部成分的进一步接触和反应,从而限制浸出过程的进行,最终导致浸出率降低。因此,在后续实验中,控制浸出温度为160℃。

2.2.3 矿物粒度的影响

控制反应时间60 min,硫酸浓度为90%,反应温度160℃,分别对粒度为-0.150+0.074、-0.074+0.060、-0.060+0.045、-0.045 mm 4个不同粒级的钛铁矿进行了实验,结果如图4所示。

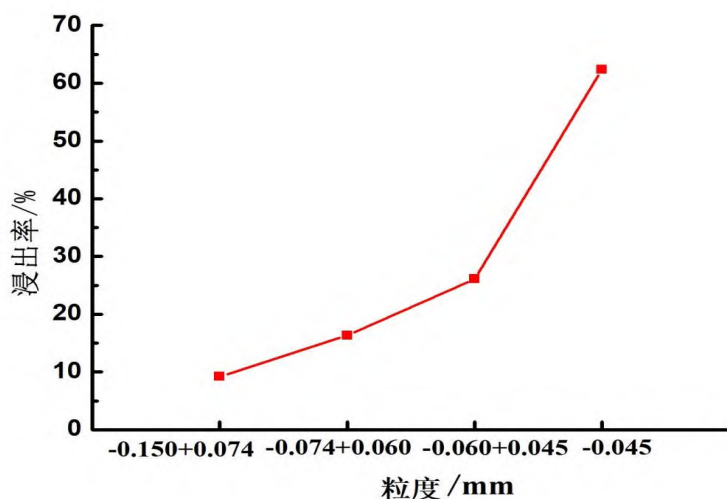


图4 矿物粒度对钛铁矿浸出的影响

由图4可以看出,随着粒度变细,钛铁矿浸出率明显增加。当矿物粒度小于0.045 mm时,浸出率达62.4%,这种现象的出现可以从矿物的物理化学特性来解释。随着破碎程度的增加,钛铁矿的粒度越细,其比表面积就越大,这意味着有更多的矿物表面裸露出来,能够与硫酸充分接触。在酸浸过程中,硫酸需要与矿物表面发生化学反应,才能将钛和铁等元素溶解出来。因此,粒度越细,裸露的矿物表面越多,硫酸与矿物的接触面积就越大,反应速率也就越快,从而显著提高了浸出率。然而,若继续增加破碎细度,将极大增加磨矿成本,且存在后续矿物浸出渣过滤难的问题。因此,后续实验将粒度控制在-0.045 mm。

2.2.4 浸出时间的影响

控制粒度为-0.045 mm、反应温度为160 ℃、硫酸浓度为90%，浸出时间分别为45、60、75、90 min，结果如图5所示。

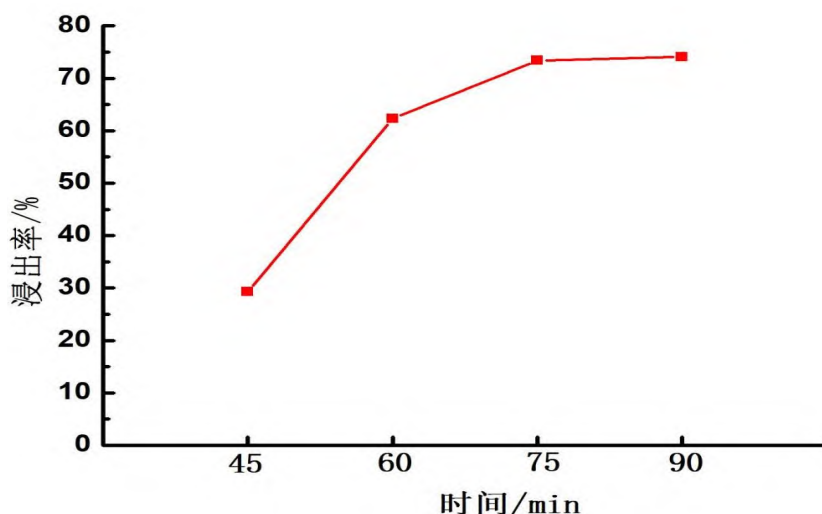


图5 浸出时间对钛铁矿浸出的影响

由图5可以看出,随着浸出时间的增加,浸出率逐步升高,当浸出时间为75 min时,浸出率为73.4%,继续增加时间至90 min后,浸出率增加速度缓慢,浸出率为74.1%。由此,为了控制浸出成本,将浸出最优时间确定为75 min。

2.3 钛铁矿酸浸动力学分析

钛铁矿酸浸主要反应式为： $\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 该反应是一个固液非均相反应,从反应动力学角度来看,包括硫酸中的 H^+ 扩散到钛铁矿外表面(外扩散), H^+ 由钛铁矿外表面扩散到内表面(内扩散), H^+ 与未反应的钛铁矿吸附反应生成对应的硫酸盐如硫酸氧钛和硫酸亚铁(反应动力学),产物由钛铁矿表面经过内扩散、外扩散进入液相主体等过程。上述扩散速率或反应速率需要用不同的反应模型来表征,固液非均相反应常采用如下模型^[13]。

若反应为外扩散控制,钛铁矿酸浸出率 η 与反应时间 T 的关系符合式(6):

$$1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}} = k \ln t \quad (6)$$

若反应为内扩散控制,钛铁矿酸浸出率 η 与反应时间 T 的关系符合式(7):

$$1 - \frac{2}{3}\eta - (1 - \eta)^{\frac{2}{3}} = k \ln t \quad (7)$$

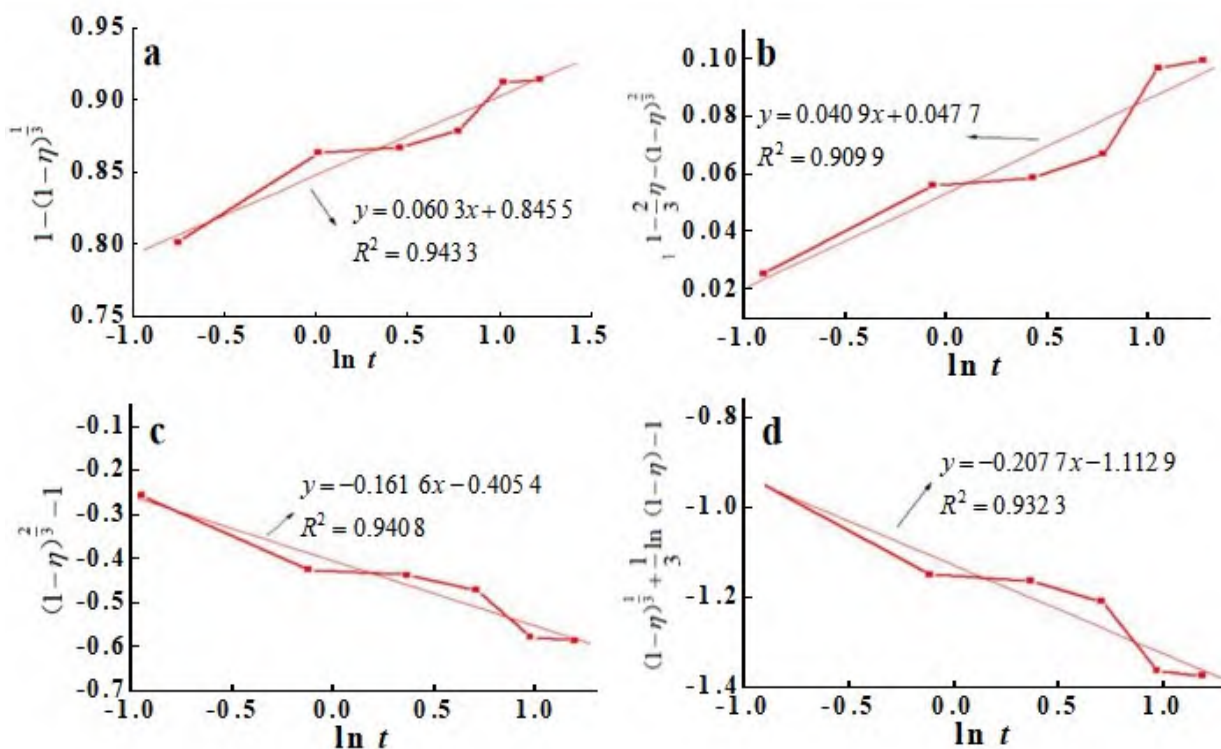
若反应为化学反应过程控制,则钛铁矿硫酸浸出率 η 与反应时间 T 的关系符合式(8):

$$(1-\eta)^{\frac{2}{3}}-1=k \ln t \quad (8)$$

若反应为扩散—反应混合控制,则钛铁矿酸浸出率 η 与反应时间 T 的关系符合式(9):

$$(1-\eta)^{\frac{1}{3}}+\frac{1}{3} \ln (1-\eta)-1=k \ln t \quad (9)$$

将上述模型分别标记,对浸出时间分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h的浸出率数据进行模拟,得到的4种模型如图6所示。



注:a为外扩散控制模型,b为内扩散控制模型,c为反应控制模型,d为混合控制模型。

图6 钛铁矿浸出动力学模型

从图6可知,各模型的相关性系数 R^2 均超过0.90,其中外扩散控制模型的 R^2 最大,为0.9433,这一结果表明,外扩散控制模型能够更准确地反映钛铁矿酸浸反应的实际情况。外扩散控制模型主要考虑了反应物(如硫酸)从外部环境向矿粒表面扩散的过程,这一过程在酸浸反应的初期阶段尤为重要。当硫酸扩散到矿粒表面并与钛铁矿发生反应时,反应速率受到扩散速率的显著影响。这就解释了在硫酸浓度与浸出温度对浸出率影响的实验中,浸出率有一个最高值。当超过这一浓度或温度时,由于表面覆盖,降低了外扩散速率,从而导致浸出率下降。

基于上述分析,可选择外扩散控制模型来表征钛铁矿酸浸反应。该模型的拟合结果

表明,其速率常数 k 为 0.060 3,这一速率常数反映了在所设定的实验条件下,酸浸反应的进行速率。通过采用外扩散控制模型,能够更准确地预测和解释钛铁矿酸浸过程中的动力学行为,为后续的工艺优化和理论研究提供了重要的参考。

3 研究结论

第一,钛铁矿样品的主要成分是 FeTiO_3 ,以氧化物形式表达时 Fe_2O_3 含量最高,为 45.8%, TiO_2 为 7.41%, SiO_2 、 Al_2O_3 和 K_2O 含量分别为 24.0%、14.9% 和 6.12%。

第二,当硫酸浓度为 90%、浸出温度为 160 °C、钛铁矿研磨粒度为 -0.045 mm、浸出时间为 75 min 时,浸出反应条件达到最优,其浸出率达 73.4%。

第三,钛铁矿样品的硫酸浸出符合外扩散控制模型 $[1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}} = k \ln t]$,拟合线性方程为 $y = 0.060 3x + 0.845 5$,相关性系数 R^2 为 0.943 3, k 值为 0.060 3。

上述实验结果不仅验证了外扩散控制模型的适用性,也为钛铁矿硫酸浸出工艺参数的优化提供了可靠依据。

4 参考文献

- [1] 何浩,周博文,李忠斌.攀西地区某低品位钒钛磁铁矿选矿实验[J].现代矿业,2023(9):144-150.
- [2] 张涇生.我国铁矿资源开发利用现状及发展趋势[J].钢铁,2007(2):1-6.
- [3] 杨佳,李奎,汤爱涛,等.钛铁矿资源综合利用现状与发展[J].材料导报,2003(8):44-46.
- [4] 张海魁,谢立纲,杜康利,等.高磷钛铁矿对钛白粉生产过程的影响[J].中国石油和化工标准与质量,2023(12):9-11.
- [5] 朱鸿民,肖九三,焦树强,等.钛金属冶炼的生产成本以及新型钛冶金工艺的可能性[J].钢铁钒钛,2021(3):10-16.
- [6] 全远霞.钛白粉表面改性及其在水性介质中的分散性研究[D].重庆:重庆理工大学,2024:3-4.
- [7] 王海波,吴小平,高健,等.硫酸浸取钛铁矿动力学研究[J].钢铁钒钛,2020(6):6-10.
- [8] 龚家竹.钛白粉生产工艺技术进展[J].无机盐工业,2012(8):1-4.
- [9] 张星照,李寒旭,焦发存,等.不同Si/Al条件下 Na_2O 对煤灰熔融温度及硅酸盐结构的影响[J].煤炭技术,2023(10):262-266.
- [10] 孙敬锋,廖璐,李红立,等.某氧化铜矿石的硫酸搅拌浸出实验研究[J].湿法冶金,2014(2):101-103.
- [11] 海然,王帅旗,刘盼,等.热活化温度对氧化铝赤泥反应活性的影响及机理研究[J].无机盐工业,2019(9):72-75.
- [12] 邓永贵.降低铜钴矿铁浸出率的研究[J].科学家,2017(6):9-11.
- [13] 王琪,姜林.硫酸浸出赤泥中铁、铝、钛的工艺研究[J].矿冶工程,2011(4):90-94.

Study On The Sulfuric Acid Leaching Behavior of Ilmenite

Sun Xiaoxiang, Mo Shuwei, Xu Run, Yang Hanhui, Shi Kaiyi*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun 558000, China)

Abstract: Ilmenite is an important raw material for titanium dioxide production. Investigating the leaching behavior of ilmenite via the sulfuric acid method holds significant value for its efficient extraction. This study examined the effects of sulfuric acid concentration, reaction temperature, mineral particle size, and reaction time on the leaching efficiency of ilmenite, and further explored the leaching kinetics. According to the XRF analysis, the following results were obtained: the mineral raw material used had a high content of ilmenite (mainly composed of FeTiO_3), with Fe_2O_3 content of 45.8% and TiO_2 content of 7.41% when expressed in oxide form; The optimal leaching efficiency of ilmenite (73.4%) was achieved with a sulfuric acid concentration of 90%, a reaction temperature of 160 °C, a reaction time of 75 min, and a mineral particle size of -0.045 mm. The sulfuric acid leaching process of ilmenite followed a kinetic model controlled by external diffusion, with the fitted linear equation being $y = 0.0603x + 0.8455$, with a correlation coefficient R^2 of 0.9433.

Keywords: Ilmenite; Leaching; Kinetics; External diffusion

[责任编辑:杨 洪 江 伟]