

含钛高炉渣浸出液中钛的协同萃取分离 工艺及机理研究

朱 山¹, 吴 雨¹, 胡久刚², 张谌虎¹

(1. 六盘水师范学院 化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553000; 2. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

[摘 要] 钒钛磁铁矿在高炉冶炼过程中产生大量的冶炼渣,该冶炼渣的钛含量达20%~30%,对钒钛磁铁矿或冶炼渣中的钛资源进行资源化利用一直是重要的研究课题。本文借鉴浸出-萃取提钛工艺,针对已有的萃取体系萃取平衡时间长、钛萃取率低、设备易腐蚀、水相和有机相分相困难等问题,先将机械活化后钒钛磁铁矿高炉渣进行盐酸浸出,然后采用磷酸三丁酯(TBP)与二(2-乙基己基)磷酸(P204)组成的协同萃取体系(稀释剂为磺化煤油)对浸出液中的钛进行萃取试验。试验考察了萃取剂总浓度、萃取温度、萃取相比(O/A)、萃取剂TBP和P204的物质的量的比、氯离子浓度等因素对钛萃取率的影响,同时采用斜率法对萃取机理进行了初步的探究,得到如下结论:在萃取剂物质的量比TBP:P204=1:4、萃取时间20 min、萃取温度30℃、萃取相比(O/A)1:1、氯离子浓度8 mol/L等较佳萃取条件下,钛萃取率可达到98%以上;斜率法研究萃取机理表明,萃合物组成可能为 $(\text{TiOCl}_2)(\text{HA})_2(\text{HB})_2$,其萃取化学反应式可以改写为: $\text{TiO}^{2+} + 2\text{HA} + 2\text{HB} + 2\text{Cl}^- \rightarrow (\text{TiOCl}_2)(\text{HA})_2(\text{HB})_2$ 。

[关键词] 含钛高炉渣;钛回收;TBP;P204;斜率法;钒钛磁铁矿;协同萃取

[中图分类号] TF534.2;TF823 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)04-0017-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.04.003

钒钛磁铁矿含有大量的铁、钒、钛等有价金属,但存在成分复杂和嵌布粒度细等问题,资源回收利用困难,大量钛资源被丢弃,不仅浪费资源^[1],且污染环境^[2]。综合利用钒钛磁铁矿的关键在于对钒钛磁铁矿精矿中的钒、钛、铁进行综合回收利用,提升钛的回收利用率,然而钒钛磁铁矿中钛的回收利用

一直是世界性难题,现有钒钛磁铁矿冶炼工艺多为高炉法和非高炉法,对钛的提取利用率低。

湿法处理含钛资源工艺主要为硫酸浸出工艺与盐酸浸出工艺,需要采用萃取剂对浸出液中的钛进行提取。文献中采用的萃取体系主要有TBP-正癸醇、N1923-异戊醇、D2EHPA(P204)+TOPO、N1923+P204、FH-H₂SO₄-MIBK等,均存在萃取平衡时间长(动力学慢)、钛的萃取率低、盐酸浓度高致设备腐蚀、水相和有机相分离困难等问题,限制了工业应用。

通过大量的文献调研可知,萃取剂TBP(磷酸三丁酯)+P204(D2EHPA)协同萃取体系可应用于浸出液中钛的萃取分离,且该萃取体系对于酸性介质中钛的萃取分离富集研究鲜有报道。基于此,本文采用TBP+P204协同萃取体系对机械活化后的钒钛磁铁矿冶炼渣的浸出液(加入低浓度盐酸)中的钛进行萃取,并对萃取工艺进行优化,还采用斜率法对浸出机理进行探究,以期为实现钒钛磁铁矿冶炼渣中的钛资源的高效资源化提供试验和理论依据。

[收稿日期] 2022-12-25 [修订日期] 2023-02-11

[录用日期] 2023-02-13 [出版日期] 2023-08-28

[第一作者] 朱山(1989—),男,重庆奉节人,博士,副教授,主要研究方向为溶剂萃取及其机理研究。

[基金项目] 冶金固废资源化及环境保护科技创新团队项目(52020-2019-05-08);贵州省科技厅基础研究计划项目(黔科合基础[2019]1292号);基于溶剂萃取的PIM膜应用于冶金“固废”资源化的基础研究项目(黔教合KY字[2020]049);六盘水师范学院高层次人才科研启动基金项目(LPSSYKYJJ201809);贵州省六盘水师范学院院士工作站项目(黔科合平台人才[2019]5604号);六盘水复杂矿产资源高效清洁利用重点实验室项目(52020-2019-05-06);贵州省煤炭洁净利用重点实验室项目(黔科合平台人才[2020]2001)。

[引用格式] 朱山,吴雨,胡久刚,等.含钛高炉渣浸出液中钛的协同萃取分离工艺及机理研究[J].中国有色冶金,2023,52(4):17-24.

1 钒钛磁铁矿处理工艺

1.1 火法工艺

1.1.1 高炉法

高炉法是最早用于钒钛磁铁矿处理的工艺,也是迄今为止唯一可实现钒钛磁铁矿高炉渣大规模处理的工艺,基本工艺流程详见图 1。由图 1 可知,高炉法冶炼钒钛磁铁矿之前,需要经过选矿和磨矿后才能获得钒钛磁铁矿精矿,随后经过球团烧结,最后在 1 600 ℃ 左右的高炉内直接还原熔炼,获得含钒铁水和含钛高炉渣。此工艺可实现铁、钒的回收利用,其中钒的提取率可达到 70% 以上^[3];渣中 TiO_2 含量可达 20% ~ 30%,增大了炉渣的黏度,导致高炉强化冶炼困难,而且浪费钛资源^[4]。

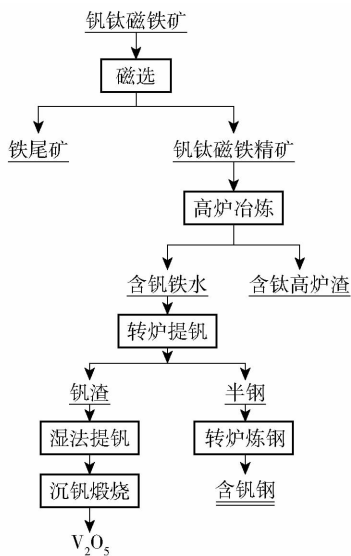


图 1 高炉法处理钒钛磁铁矿工艺基本流程

Fig. 1 The basic process flow of vanadium titanium magnetite treatment by blast furnace

1.1.2 预还原-电炉熔分法 (非高炉法)

20 世纪 50 年代,芬兰开展了预还原-电炉熔分法 (非高炉法) 用于处理钒钛磁铁矿的研究,并实现了一定规模化生产,基本工艺流程如图 2 所示。但是该工艺仍旧未能实现钒钛磁铁矿中钛的直接提取,且存在生产规模较小、技术不成熟的缺点^[5]。

综上所述,火法工艺处理钒钛磁铁矿存在反应平衡时间长、反应温度高、电消耗量大、生产成本低、有价金属回收率低、环境污染等问题,限制了其在工业上的广泛应用。

1.2 钛的湿法提取工艺

现有的硫酸浸出工艺与盐酸浸出工艺在后续浸

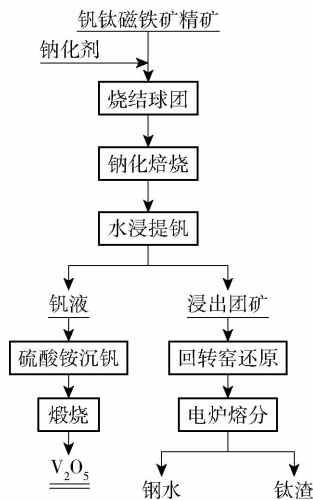


图 2 钒钛磁铁矿预还原-电炉熔分提取有价金属工艺基本流程

Fig. 2 The basic process flow of vanadium titanium magnetite pre-reduction-electric furnace melting and extraction of valuable metals

出液的净化、分离富集工序存在诸多问题^[6]。如毛雪华等^[7]采用 TBP-正癸醇协同萃取体系,探究了盐酸介质中钛的萃取,并通过红外光谱分析、粒度测定和电导等分析检测方法对萃取工艺进行了优化,萃取条件为盐酸浓度 8 mol/L,萃取剂总浓度为 0.15 mol/L,经 3 级逆流萃取,钛的萃取率仅为 50% 左右。毛雪华等^[8]采用 N1923 伯胺类萃取剂和异戊醇所组成的协同萃取体系,对浸出液中的钛进行萃取,研究结果表明,增大盐酸的浓度和加入异戊醇能够提高钛的萃取率,萃取的最佳平衡时间为 20 min,最佳萃取温度为室温,在高浓度的盐酸介质中,钛的萃取率达到 80% 左右。对该方法的萃取体系进行优化,钛的萃取率还会有提升空间。现有的钛萃取体系还有 D2EHPA (P204) + TOPO^[9]、N1923 + P204^[10]、FH-H₂SO₄-MIBK^[11]、P507^[12]、P204 + EHEHPA^[13]、Alamine 336 + 二甲苯^[14]、TBP^[15]、P507^[16] 和 P204^[17] 等,均存在萃取平衡时间长 (动力学慢)、钛萃取率低、盐酸浓度高导致设备腐蚀、水相和有机相分相困难等问题,限制了现有溶剂萃取体系的工业应用。

2 试验介绍

2.1 试验原料及试剂

钒钛磁铁矿冶炼渣来自攀钢集团有限公司高炉

水碎渣,最佳机械活化条件为球料比 20:1、活化时间 170 min、球磨转速 400 r/min;所用原料液为活化后的钒钛磁铁矿冶炼渣的盐酸浸出液,浸出条件为盐酸质量分数 50%、浸出温度 100 ℃、浸出时间 120 min、液固比 120:1、搅拌强度 600 r/min。

本文中 所用萃取剂 P204 (AR, 99%) 和 TBP (AR, 99%) 从阿拉丁试剂有限公司购买,稀释剂磺化煤油由重庆浩康医药化工有限公司提供。

2.2 含钛高炉渣浸出液的配制和萃取剂的配制

1) 试验原液(水相)的配制。取一定量的浸出液(原始浸出液中钛含量为 1.043 g/L)与一定量的盐酸按照一定的比例进行混合并定容,得到萃取试验原液即水相备用。

2) 萃取剂(有机相)的配制。先确定萃取剂总浓度以及 P204 和 TBP 物质的量比,称取一定质量的 P204 和 TBP,以磺化煤油为稀释剂,根据试验需要转移到相应容积的容量瓶内定容,摇匀放置备用。

2.3 萃取试验及分析计算方法

2.3.1 萃取试验方法

所有萃取过程在恒温水浴中进行。为了优化 P204 和 TBP 协同萃取体系的萃取工艺,采用单一变量法先后考察萃取剂摩尔分数及浓度、萃取时间、萃取相比、萃取温度、氯离子浓度对钛萃取率的影响。

2.3.2 计算方法

1) 萃取剂摩尔分数的计算。由于萃取体系由 P204 和 TBP 组成,TBP 在萃取体系中具有重要作用,TBP 的摩尔分数计算公式见式(1)。

$$X = \frac{A}{A+B} \quad (1)$$

式中: X 为 TBP 的摩尔分数; A 为 TBP 物质的量, mol; B 为 P204 物质的量, mol。

2) 分配比、萃取率和协萃系数的计算。水相中钛离子浓度可使用电感耦合等离子体发射光谱法(即 ICP-OES)测定,该法可对金属元素进行定性、定量分析。有机相中的离子浓度根据水相中萃取前后钛浓度的变化采用差减法计算得到。钛离子在有机相和水相中的分配比见式(2),萃取率的计算见式(3),协萃系数计算见式(4)。

$$\text{分配比 } D = \frac{\text{有机相中钛离子的浓度}}{\text{萃余液中钛离子的浓度}} \quad (2)$$

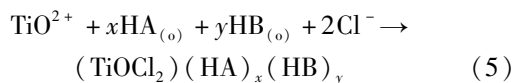
$$\text{萃取率 } E = \frac{\text{有机相中钛离子总量}}{\text{原料液中钛离子总量}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{协萃系数 } R = \frac{D}{XD_{\text{TBP}} + (1-X)D_{\text{P204}}} \quad (4)$$

式中: D 为协同萃取时的分配系数,即钛在有机相和水相中的浓度之比; X 为协同萃取体系中萃取剂 TBP 的摩尔分数, $1-X$ 为 P204 的摩尔分数; D_{TBP} 为 TBP 单独萃取钛时的分配系数; D_{P204} 是 P204 单独萃取钛时的分配系数。

2.4 P204和 TBP 协同萃取体系萃取钛的机理分析方法

萃取机理研究方法一般有饱和容量法、斜率法等。在所用的传统萃取机理研究方法中,斜率法应用最为广泛,该方法根据萃取化学反应的平衡常数测定萃合物的化学计量数。金属钛主要以 TiO^{2+} 离子形态存在于盐酸浸出液中,萃取反应方程式可以表达为式(5),萃取平衡的表观常数 K 可表达为式(6)^[18]。



$$K = \frac{[\text{TiOCl}_2][\text{HA}]_x[\text{HB}]_y}{[\text{TiO}^{2+}][\text{HA}]_x[\text{HB}]_y[\text{Cl}^{-}]^2} = \frac{D}{[\text{HB}]_x[\text{HA}]_y[\text{Cl}^{-}]^2} \quad (6)$$

式中: $[\text{Cl}^{-}]$ 和 $[\text{TiO}^{2+}]$ 分别为水相中氯离子和金属离子浓度; $[\text{HA}]_{(\text{o})}$ 和 $[\text{HB}]_{(\text{o})}$ 分别代表有机相中萃取剂 TBP 和 P204 游离浓度; $[(\text{TiOCl}_2)(\text{HA})_x(\text{HB})_y]_{(\text{o})}$ 代表负载有机相中萃合物浓度; D 为钛离子在两相间的分配比。

对式(6)两边取对数,得式(7)。

$$\lg D = \lg K + 2\lg[\text{Cl}^{-}] + x\lg[\text{HA}]_{(\text{o})} + y\lg[\text{HB}]_{(\text{o})} \quad (7)$$

若 $[\text{Cl}^{-}]$ 和萃取剂 P204 浓度恒定,改变式(7)中萃取剂 TBP 的浓度,以 $\lg D$ 对 $\lg[\text{HA}]_{(\text{o})}$ 作图,应得到一条直线,其斜率等于 x ;若 $[\text{Cl}^{-}]$ 和萃取剂 TBP 的浓度恒定,改变萃取剂 P204 的浓度,以 $\lg D$ 对 $\lg[\text{HB}]_{(\text{o})}$ 作图,也应得到一条直线,其斜率为 y 。求得待定常数 x 、 y ,即可得出负载有机相中钛萃合物的组成。

3 结果与讨论

3.1 萃取剂的物质的量比及萃取剂总浓度对钛萃取分配比的影响

以机械活化后钒钛磁铁矿冶炼渣盐酸浸出液为

萃取原料(水相),恒定萃取过程中有机相与水相的萃取相比(O/A)为1:1,在水相氯离子浓度为8 mol/L的条件下,于30℃的恒温水浴中进行萃取10 min,取萃取剂的总浓度分别为0.15 mol/L和1.5 mol/L,改变协同萃取体系中TBP的摩尔分数,以考察萃取剂的总浓度和协同萃取剂之间的物质的量比对钛萃取分配比的影响,试验结果如图3所示。

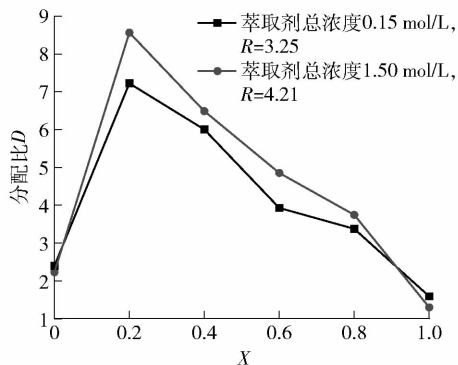


图3 协同萃取剂中萃取剂的摩尔分数及萃取剂总浓度对钛萃取分配比的影响

Fig. 3 The effects of the molar fraction of extractant and the total concentration of extractant in the synergistic extractant on the extraction partition ratio of titanium

由图3可知,当萃取剂P204和TBP的总浓度 $C_{\text{TBP}} + C_{\text{P204}} = 0.15 \text{ mol/L}$ 时,钛的萃取分配比随着协同萃取体系中TBP的摩尔分数的增大,先呈现增大随后又逐渐减小的趋势,当TBP的摩尔分数为0.2时,萃取分配比达到最大值;当 $C_{\text{TBP}} + C_{\text{P204}} = 1.5 \text{ mol/L}$ 时,变化规律与 $C_{\text{TBP}} + C_{\text{P204}} = 0.15 \text{ mol/L}$ 时相似,但分配比略有增加。当 $C_{\text{TBP}} + C_{\text{P204}} = 0.15 \text{ mol/L}$ 时,协萃系数 $R = \frac{D}{0.2D_{\text{TBP}} + 0.8D_{\text{M}}} = 3.25$,当 $C_{\text{TBP}} + C_{\text{P204}} = 1.5 \text{ mol/L}$ 时,协萃系数 $R = \frac{D}{0.2D_{\text{TBP}} + 0.8D_{\text{M}}} = 4.21$ 。从图3中可以看出,萃取剂的总浓度越大,钛的萃取分配比越大。这是因为当浓度增大,有机相中可以参加萃取反应(配位或离子交换)的萃取剂分子数量增加,即钛的饱和萃取容量随着萃取剂浓度增大而增大,提高钛的萃取率,从而钛的萃取分配比也显著提高。当TBP或P204单独萃取钛时,萃取分配比均较小,而TBP和P204组成的协同萃取体系对钛的萃取分配比显著

增大,能够对钛的萃取产生正协同效应,提高钛的萃取分离效果。虽然萃取剂总浓度增大,钛的萃取分配比有所增加,但增加幅度并不大,萃取剂的消耗量成倍增加,反而大幅增加了生产成本。因此,综合考虑萃取分离效果和经济成本,本文选择最佳的萃取剂总浓度为0.15 mol/L, TBP摩尔分数选择0.2。

3.2 萃取平衡时间对钛萃取率的影响

以机械活化后钒钛磁铁矿冶炼渣盐酸浸出液为萃取原料(水相),在30℃的恒温水浴中磁力搅拌,恒定萃取过程中有机相与水相的萃取相比(O/A)为1:1、萃取剂总浓度 $C_{\text{TBP}} + C_{\text{P204}} = 0.15 \text{ mol/L}$ 、协同萃取体系中TBP的摩尔分数为0.2、水相氯离子浓度为8 mol/L,在不同萃取平衡时间条件下进行萃取,考察萃取平衡时间对钛萃取率的影响。试验结果如图4所示。

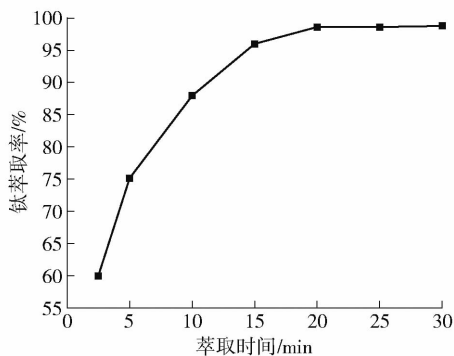


图4 萃取时间对钛萃取率的影响

Fig. 4 The effects of extraction equilibrium time on extraction rate of titanium

从图4看出,钛的萃取率随着萃取时间的增加呈整体增大的趋势,前期的快速增长,后期趋于平缓。当萃取平衡时间为3~20 min时,钛的萃取率随时间上升十分明显,20 min后钛的萃取率基本没有变化。因此,为了提高钛的萃取率和生产效率,本文选择最佳的萃取平衡时间为20 min,此时钛的萃取率达到98%以上。

3.3 萃取相对钛萃取率的影响

以机械活化后钒钛磁铁矿冶炼渣盐酸浸出液为萃取原料(水相),恒定萃取剂总浓度 $C_{\text{TBP}} + C_{\text{P204}} = 0.15 \text{ mol/L}$ 、协同萃取体系中TBP的摩尔分数为0.2、水相氯离子浓度为8 mol/L、萃取平衡时间为20 min,在不同萃取相比的条件下,于30℃的恒温水浴中进行萃取,考察萃取相对钛萃取率的影响,

试验结果如图 5 所示。

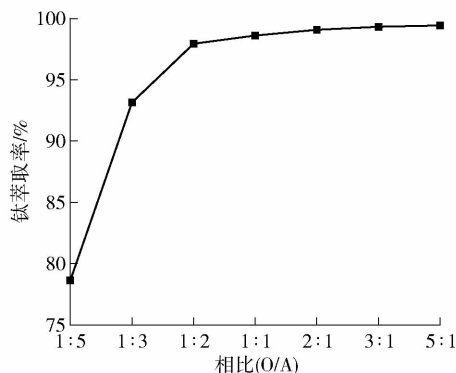


图 5 萃取过程中相比(O/A)对钛萃取率的影响

Fig. 5 The effect of phase ratio (O/A) on titanium extraction rate during extraction

由图 5 可以看出,随着萃取相比(O/A)的增大,钛的萃取率也逐渐增大。当相比 O/A 为 1:5 ~ 1:1 时,钛的一级萃取率直线上升,之后再增大相比 O/A,钛的一级萃取率虽然也呈现增大的趋势,曲线平缓,即增大幅度较小。这是由于随着相比 O/A 的增大,有机相中能够与含钛离子(TiO^{2+})参与反应的萃取剂分子也逐渐增多,即能够萃取更多的 TiO^{2+} ;当相比 O/A 达到 1:1 后,由于水相中的 TiO^{2+} 有限,继续增大意义不大,一级萃取率增大幅度减小,且过高的相比 O/A 会导致更多萃取剂的消耗,增加了生产成本。当相比 O/A = 1:1 时,钛的一级萃取率已达到 98.63%,因此,综合考虑萃取分离效果和经济成本,选择萃取过程中有机相与水相的最佳相比(O/A)为 1:1。

3.4 萃取温度对钛萃取率的影响

萃取是通过金属离子与萃取剂分子之间通过配位、离子交换等实现的,其实质是化学反应过程,而温度对化学反应平衡和速率有重要的影响。以机械活化后钒钛磁铁矿冶炼渣盐酸浸出液为萃取原料(水相),恒定萃取剂总浓度 $C_{\text{TBP}} + C_{\text{P204}} = 0.15 \text{ mol/L}$ 、协同萃取体系中 TBP 的摩尔分数为 0.2、水相氯离子浓度为 8 mol/L、萃取平衡时间为 20 min、萃取相比 O/A 为 1:1,在不同温度的恒温水浴中进行萃取,考察萃取温度对钛萃取率的影响。试验结果如图 6 所示。

由图 6 可知,钛的萃取率随着萃取温度的升高显著下降,出现该现象的原因是由于该协萃体系萃取钛时是一个放热反应,这与文献中的报道是一致

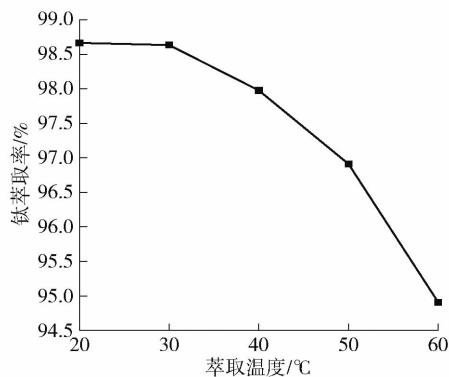


图 6 萃取温度对钛萃取率的影响

Fig. 6 The effect of extraction temperature on extraction rate of titanium

的^[19]。温度升高,化学反应速率提高,温度越低,化学反应速率越低;同时,升高温度能够显著降低有机相和水相之间的表面张力,从而缩短萃取澄清分离的时间,以达到工业生产澄清速率的要求,有助于提高工业生产效率。且萃取温度从 20 °C 升高的 30 °C,钛的萃取率仅从 98.66% 降低到 98.63%。因此,本文综合考虑萃取温度对萃取平衡时间、萃取效率和后续的澄清分离速率等因素,选择最佳萃取温度为 30 °C。

3.5 氯离子浓度对钛萃取性能的影响

以机械活化后钒钛磁铁矿冶炼渣盐酸浸出液为萃取原料(水相),恒定萃取剂总浓度 $C_{\text{TBP}} + C_{\text{P204}} = 0.15 \text{ mol/L}$ 、协同萃取体系中 TBP 的摩尔分数为 0.2、萃取平衡时间为 20 min、有机相与水相的萃取相比 O/A 为 1:1,于 30 °C 的恒温水浴中进行萃取,改变水相中氯离子总浓度,考察萃取原料(水相)中氯离子总浓度对钛萃取率的影响,试验结果如图 7 所示。

由图 7 所示,钛的萃取率随着水相中氯离子总浓度的增加而呈逐渐增大的趋势。以 P204 和 TBP 组成的协萃体系萃取浸出液中的钛时,当水相中氯离子总浓度为 6 ~ 8 mol/L 时,钛的萃取率随着水相中氯离子总浓度变化呈线性增大;当氯离子浓度大于 8 mol/L 后,继续增大水相中氯离子总浓度,钛的萃取率增幅减小,钛萃取率随氯离子浓度增大趋于平缓。原因可能是由于水相氯离子总浓度小于 8 mol/L 时,水相总的含钛离子主要以游离的 TiO^{2+} 存在,含钛离子以 TiOCl_2 的形态进入萃合物中,因此萃取剂对钛的萃取能力随着氯离子浓度的增加而提

高;水相氯离子总浓度大于 8 mol/L 时,溶液中的 TiO^{2+} 与水相中的 Cl^- 形成一系列的配合物离子,水相的中钛主要以 TiOCl_m^{n+} 等形式存在^[7],降低了 TiO^{2+} 的活度,从而影响了钛的萃取。所以在含钛溶液中应适当升高氯离子的浓度,利于钛的萃取。当氯离子浓度过高时,钛萃取率增长趋缓,而且加入过多盐酸,造成资源的浪费,且增加了后续含氯废水的处理负担,经济成本增大。综上,选择最佳的氯离子总浓度为 8 mol/L,此时钛的萃取率达到 99% 左右。

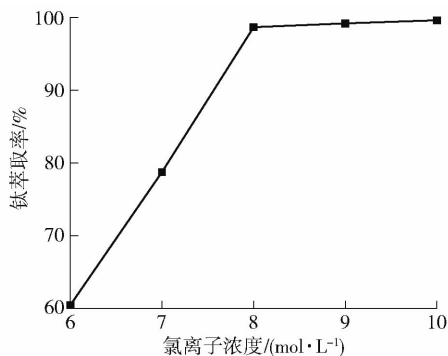


图7 水相中氯离子浓度对钛萃取率的影响

Fig.7 The effect of chloride ion concentration in aqueous phase on extraction rate of titanium

4 钛协同萃取机理验证

4.1 P204 浓度对钛萃取分配比的影响

以机械活化后钒钛磁铁矿冶炼渣盐酸浸出液为萃取原料(水相),恒定有机相和水相的相比(O/A)为 1:1、萃取时间为 20 min、水相中氯离子总浓度为 8 mol/L,于 30 ℃ 的恒温水浴锅中进行萃取。当萃取剂 TBP 的浓度为 0.15 mol/L 时,改变 P204 的浓度,考察 P204 (HB) 浓度对钛萃取分配比的影响,结果如图 8 所示。

由图 8 可以看出,以 $\lg D$ 对 $\lg [\text{P204}]$ 作图,经线性拟合,其斜率为 1.61,约等于 2,表明萃合物分子中 1 个含钛离子(TiO^{2+})与 2 个 P204 分子结合。

4.2 TBP 浓度对钛萃取分配比的影响

以机械活化后钒钛磁铁矿冶炼渣盐酸浸出液为萃取原料(水相),恒定有机相和水相的相比(O/A)为 1:1、萃取时间为 20 min、水相中氯离子总浓度为 8 mol/L,于 30 ℃ 的恒温水浴锅中进行萃取。当萃取剂 P204 的浓度为 0.15 mol/L 时,改变 TBP 的浓度,考察 TBP 浓度对钛萃取分配比的影响,结果如

图 9 所示。

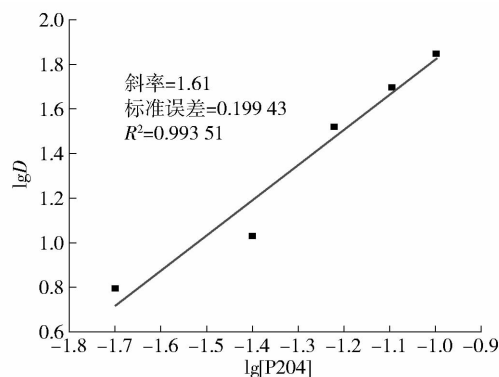


图8 P204 浓度对钛萃取分配比的影响

Fig.8 The effect of P204 concentration on titanium extraction partition ratio

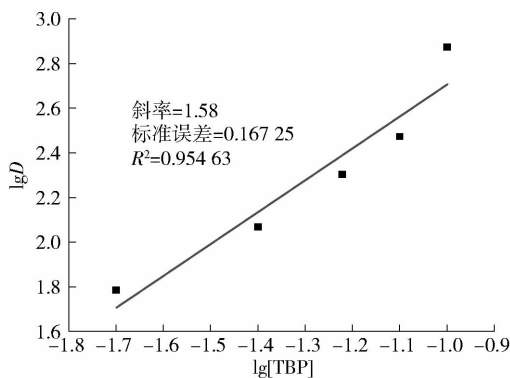


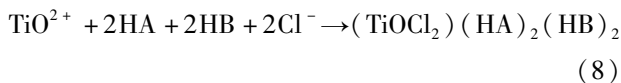
图9 TBP 浓度对钛萃取分配比的影响

Fig.9 The effect of P204 concentration on titanium extraction partition ratio

由图 9 可以看出,以 $\lg D$ 对 $\lg [\text{TBP}]$ 作图,经线性拟合,其斜率为 1.58,约等于 2,表明萃合物分子中 1 个含钛离子(TiO^{2+})与 2 个 TBP 分子结合。

4.3 验证结果

结合水相氯离子总浓度对钛萃取率的影响,表明萃取过程为溶剂化萃取机理,含钛离子以 TiOCl_2 的形态进入萃合物中,得出 P204 和 TBP 协同萃取盐酸介质中的含钛离子(TiO^{2+})时,其萃合物组成可能为 $(\text{TiOCl}_2)(\text{HA})_2(\text{HB})_2$,其萃取化学反应式可改写为式(8)。



5 结论

以萃取剂 P204 和磷酸三丁酯(TBP)组成的协

同萃取体系,对钒钛磁铁矿高炉渣盐酸浸出液中钛进行萃取,通过考察萃取剂 TBP 和 P204 的物质的量比、萃取时间、萃取温度、萃取相比 (O/A)、原料液中氯离子总浓度等因素对钛萃取率的影响,优化该萃取体系的萃取工艺条件,并采用斜率法对其萃取机理进行初步探究,得到如下结论。

1) TBP 或 P204 单独萃取钛时,钛的萃取率均较低;当协同萃取体系中萃取剂的总浓度 $C_{\text{TBP}} + C_{\text{P204}} = 0.15 \text{ mol/L}$,且 TBP 的摩尔分数为 0.2 时,钛的萃取率达到 98% 以上。

2) P204 和 TBP 协同萃取体系萃取钛时,其最佳萃取工艺条件为萃取相比 O/A 为 1:1、萃取时间为 20 min、萃取温度为 30 ℃、水相氯离子总浓度为 8 mol/L。

3) P204 和 TBP 协同萃取体系萃取钛的反应式是一个放热反应,萃取机理为溶剂化萃取,含钛离子以 TiOCl_2 的形态进入萃合物中,结合斜率法研究结果,得出其萃合物组成可能为 $(\text{TiOCl}_2)(\text{HA})_2(\text{HB})_2$,其萃取化学反应式可以改写为: $\text{TiO}^{2+} + 2\text{HA} + 2\text{HB} + 2\text{Cl}^- \rightarrow (\text{TiOCl}_2)(\text{HA})_2(\text{HB})_2$ 。

[参考文献]

- [1] 王勋,韩跃新,李艳军,等. 钒钛磁铁矿综合利用研究现状[J]. 金属矿山,2019(6): 33-37.
WANG Xun, HAN Yuexin, LI Yanjun, et al. Research status on comprehensive development and utilization of vanadium-titanium magnetite [J]. Metal Mine, 2019(6): 33-37.
- [2] 黄瀚,詹海鸿,陈小雁,等. 用钛白废酸浸取钒钛磁铁矿分离提取钒、钼、钛、铁的研究[J]. 大众科技,2010(10): 145-146.
HUANG Han, ZHAN Haiou, CHEN Xiaoyan, et al. Study on the separation and extraction of scandium, vanadium, titanium and iron by leaching vanadium titanomagnetite with titanium white waste acid [J]. Popular Science & Technology, 2010(10): 145-146.
- [3] 边振忠. 钒钛磁铁矿精矿铵盐焙烧回收有价金属的研究[D]. 北京:北京科技大学,2015.
BIAN Zhenzhong. Recovery of valuable metals from vanadium titanomagnetite concentrate by ammonium salt roasting [D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2015.
- [4] FU Weiguo, WEN Yongcai, XIE Hong'en. Development of intensified technologies of vanadium-bearing titanomagnetitesmelting [J]. Journal of Iron & Steel Research, International, 2011, 18(4): 7-10.
- [5] 张树石,胡鹏,饶家庭,等. 钒钛磁铁矿综合利用现状及 Hismelt 冶炼可行性分析[J]. 中南大学学报(自然科学版),2021, 52(9): 3085-3092.
ZHANG Shushi, HU Peng, RAO Jiating, et al. Comprehensive u-

tilization status of vanadium-titanium magnetite and feasibility analysis of Hismelt smelting [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2021, 52(9): 3085-3092.

- [6] Awwad N S, Ibrahim H A. Kinetic extraction of titanium (IV) from chloride solution containing Fe (III), Cr (III) and V (V) using the single drop technique [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(1-2): 65-72.
- [7] 毛雪华,刘代俊. 磷酸三丁酯-正癸醇对盐酸介质中钛的萃取[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(5): 9-15.
MAO Xuehua, LIU Daijun. Extraction of titanium (IV) from hydrochloric acid solutions by tributylphosphate and decanol [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(5): 9-15.
- [8] 毛雪华,刘代俊,张鹏. N1923-异戊醇对不同浓度盐酸介质中钛的萃取性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2011, 32(2): 5-9.
MAO Xuehua, LIU Daijun, ZHANG Peng. Solvent extraction of titanium by N1923-isopentanol from chloride media of different concentration [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2011, 32(2): 5-9.
- [9] 毛雪华,刘代俊,张鹏. 不同类型萃取剂对盐酸介质中钛、铁的萃取分离性能研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2011, 43(S1): 204-207.
MAO Xuehua, LIU Daijun, ZHANG Peng. Solvent extraction and separation of titanium and iron by a variety of extractants from HCl solutions [J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2011, 43(S1): 204-207.
- [10] 黄云生,齐建云,王明,等. 从钒钛磁铁矿中湿法回收钒铁钛试验研究[J]. 湿法冶金, 2021, 40(1): 10-15.
HUANG Yunsheng, QI Jianyun, WANG Ming, et al. Recovery of vanadium, iron and titanium from vanadium-titanium magnetite by hydrometallurgical process [J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(1): 10-15.
- [11] 胡长明,曾芳屏,长志信. 从处理高钛矿的萃取残液中回收钛[J]. 稀有金属与硬质合金,1997(3): 50-52.
HU Changming, ZENG Fangping, CHANG Zhixin. Recovery of Ti from the raffinate of high-Ti ore solvent extraction [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1997(3): 50-52.
- [12] 张卫东,朱萍,王良有,等. 从含钛高炉渣中回收钛的研究[J]. 中国资源综合利用, 2012, 30(12): 18-21.
ZHANG Weidong, ZHU Ping, WANG Liangyou, et al. Study on recovery of titanium from titanium-bearing blast furnace slag [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2012, 30(12): 18-21.
- [13] Fontana D, Kulkarni P, Pietrelli L. Extraction of titanium (IV) from acidic media by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester [J]. Hydrometallurgy, 2005, 77(3-4): 219-225.
- [14] Filiz M, Sayar A A. Extraction of titanium (IV) from aqueous hydrochloric acid solutions into Alamine 336-m-xylene mixtures [J]. Chemical Engineering Communications, 2006, 193(9): 1127-1141.
- [15] Seyfi S, Abdi M. Extraction of titanium (IV) from acidic media

- by tri-n-butyl phosphate in kerosene[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(2):116–118.
- [16] 田宇楠. 从钒钛磁铁矿渣的废酸浸出液中萃取钒的研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2015.
- TIAN Yulan. Study on extracting vanadium from waste acidic leachingsolution of vanadium-titanium magnetite slag[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2015.
- [17] 魏莉, 田宇楠, 吕国志, 等. 从钒钛磁铁矿渣的废酸浸出液中萃取钒的研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(3):244–250.
- WEI Li, TIANYunan, LYU Guozhi, et al. Extraction of vanadium from waste acidic leaching solution of vanadium-titanium magnetite slag[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(3):244–250.
- [18] Shan Zhu, Jiugang Hu, Chenhu Zhang, et al. Process optimization and kinetics of titanium leaching from mechanically activated titaniumbearing blast furnace slag[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023, 9:230–239.
- [19] 毛雪华, 刘代. D₂EHPA 对高浓度盐酸介质中钛的萃取[J]. 现代化工, 2012, 32(8):48–51.
- MAO Xuehua, LIU Daijun. Solvent extraction of tetravalent titanium from high concentration of acidic chloride solutions by D₂EHPA[J]. Modern Chemical Industry, 2012, 32(8):48–51.

Synergistic extraction separation process and mechanism of titanium from leaching solution of titanium-bearing blast furnace slag

ZHU Shan¹, WU Yu¹, HU Jiugang², ZHANG Chenhu¹

(1. School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Vanadium titanium magnetite produces a large amount of smelting slag in the blast furnace smelting process, and the titanium content of the smelting slag reaches 20% ~ 30%. The resource utilization of vanadium titanium magnetite or titanium resources in the smelting slag has always been an important research topic. In the present work, we referred to the titanium leaching-solvent extraction process. In view of the problems of the existing extraction system, such as long extraction equilibrium time, low titanium extraction rate, equipment corrosion, difficulty in separating aqueous phase and organic phase, the mechanically activated vanadium titanium magnetite blast furnace slag is first leached with hydrochloric acid, then, a synergistic extraction system consisting of tributyl phosphate (TBP) and di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (P204) was used (with sulfonated kerosene as the diluent) to extract titanium from the leaching solution. The experiment investigated the effects of the total concentration of extractant, extraction temperature, extraction ratio (O/A), the ratio of extractant TBP to P204, and the concentration of chloride ions on the titanium extraction rate. At the same time, the slope method was employed to preliminarily explore the extraction mechanism. The following conclusions were obtained: under optimal extraction conditions such as chloride ion concentration of 8 mol/L, at the ratio of extractants TBP: P204 = 1:4, extraction time 20 minutes, extraction temperature 30 °C, extraction ratio (O/A) 1:1, the titanium extraction rate can reach over 98%. The slope method study on the extraction mechanism shows that the composition of the extract may be $[\text{TiOCl}_2][\text{HA}]_2[\text{HB}]_2$, and its extraction chemical reaction equation can be rewritten as: $\text{TiO}^{2+} + 2\text{HA} + 2\text{HB} + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{TiOCl}_2][\text{HA}]_2[\text{HB}]_2$.

Key words: titanium – bearing blast furnace slag; titanium recovery; TBP, P204; slope method; vanadium titanium magnetite; synergistic extraction