

引文格式:徐国印,王普蓉,张翠平,等. 常温常压下盐酸浸出分离钒钛磁铁精矿中有价金属的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2024,53(6):13-18.

XU Guoyin, WANG Purong, ZHANG Cuiping, et al. Research on separation of valuable metals from Panxi iron concentrate by hydrochloric acid leaching at normal temperature and pressure[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(6):13-18.

常温常压下盐酸浸出分离钒钛磁铁精矿中有价金属的试验研究

徐国印^{1,2}, 王普蓉^{1,2}, 张翠平¹, 马 兰^{1,2,3}

(1. 攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 3. 国家钒钛检测重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

[摘 要] 攀西钒钛磁铁矿组成及矿物结构复杂,难以低成本、高效综合利用其中的有价元素。针对此问题,本文采用常温常压盐酸浸出的方法对该矿物进行了试验探索,考察了盐酸初始质量浓度、浸出液固比、浸出时间、浸出搅拌转速率等主要因素对Fe、TiO₂和V₂O₅浸出率的影响,并通过矿物结构分析了钒钛磁铁精矿中铁、钒、钛分离的机理,得到以下主要结论。盐酸常温常压浸出的较佳工艺条件为盐酸初始浓度20.5%、浸出液固比12:1、浸出时间3.5 h、浸出搅拌转速率600 r/min,该条件下Fe、V₂O₅和TiO₂浸出率分别为84.15%、80.80%、10.05%,浸渣中Fe、V₂O₅和TiO₂品位分别为26.78%、0.378%和32.58%,实现了钛资源的初步富集;盐酸优先溶解试样中钛磁铁矿矿物的主晶矿物磁铁矿,铁、钒优先进入浸出液,而客晶矿铁钛矿及独立钛铁矿被破坏程度极小,富集于浸渣中;该浸出方法不需要额外的加热和加压设备,具有成本低、能源消耗和设备投资较低、操作简便、环境友好的优势,但浸出指标有待提高,后续需要进一步探索催化剂对常温常压酸浸工艺的影响。

[关键词] 钒钛磁铁矿; 铁、钒、钛分离; 盐酸浸出; 常温常压; 矿物结构; 催化剂

[中图分类号] TF823; TF841.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0013-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.002

攀西钒钛磁铁矿物相复杂、矿物结构特殊,经采选后产出含钒、钛的磁铁精矿,即钒钛磁铁矿精矿,回收了原矿中50%左右的钛资源^[1-2],成为有价金属铁、钒、钛的重要初产品。钒钛磁铁矿精矿是世界公认的难综合利用矿种,实现其综合利用首先要解决铁、钒、钛等成分的相互分离,其次要解决好各成分的合理经济利用。目前钒钛磁铁矿精矿的综合利用工艺以高炉法为主,铁、钒进入金属熔体,钛进入

炉渣形成高钛型高炉渣,TiO₂品位20%~25%,钛组分粒度10 μm左右,提取难度较大^[3-4]。

近年来,为克服高炉冶炼工艺的缺点,促进钒钛磁铁矿中铁、钒、钛资源的综合回收和有效利用,国内外学者积极研究钒钛磁铁矿精矿的非高炉冶炼利用工艺,提出了诸如预还原-酸浸法、加压酸浸法、直接还原-磁选法等工艺,取得了一定成果^[5-11]。然而,对于钒钛磁铁矿精矿常温常压酸浸法分离效果及存在问题的研究尚处于空白状态,常温常压浸出工艺在能耗、设备维护、安全性和污染控制等方面具有一定的环保优势,从社会效益和经济成本考虑具有较好的研究价值。基于相关文献资料及试样性质,本文以攀西钒钛磁铁矿精矿为原料,研究常温常压条件下盐酸选择性浸出分离铁、钒、钛的试验效果,进一步确定试样盐酸常温常压浸出的工艺条件,

[收稿日期] 2024-08-26 [修订日期] 2024-10-15

[录用日期] 2024-10-17 [出版日期] 2024-12-01

[第一作者] 徐国印(1983—),四川攀枝花人,硕士,讲师,研究方向为资源综合利用。

[通信作者] 马兰(1972—),四川资阳人,教授,研究方向为资源综合利用。

[基金项目] 四川省科技计划重点项目“攀枝花含钛高炉渣提钛关键技术研究与应”(2022YFS0458)。

以期探索攀西钒钛磁铁精矿资源综合利用新途径。

1 试验

1.1 试样

试样来源于攀枝花某选矿厂生产的钒钛磁铁矿精矿,粒度-0.074 mm 占比 62.90%。主要矿物组成及铁、钛、钒赋存状态分析结果见表 1,试样化学成分分析结果见表 2,试样 X 射线衍射仪(XRD)分析结果如图 1 所示。

表 1 试样主要矿物组成及铁、钛、钒赋存状态分析结果

Table 1 Analysis results of main mineral composition and occurrence state of iron, titanium and vanadium in the sample

矿物名称	矿物	Fe 分布	TiO ₂ 分	V ₂ O ₅ 分
	含量/%	率/%	布率/%	布率/%
钛磁铁矿	85.44	91.28	80.01	100
钛铁矿	3.54	2.63	12.52	0
硫化物	2.08	2.01	0.00	0
辉石、中拉长石、 橄榄石等脉石矿物	8.94	4.08	7.47	0

表 2 试样化学成分分析结果(质量比)

Table 2 Chemical phase analysis of iron in the ore (mass percent)

成分	TFe	FeO	TiO ₂	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
含量	54.05	25.27	11.59	2.96	2.64	2.02
成分	Cr ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	V ₂ O ₅	MnO	
含量	0.528	0.520	0.363	0.63	0.093	

表 1 结果表明,试样中主要矿物为钛磁铁矿,含量 85.44%;其次为钛铁矿,含量 3.54%;其他部分为硫化物及辉石、中拉长石、橄榄石等脉石矿物。含钛磁铁矿是以磁铁矿为主晶矿物、钛铁矿为主要客晶矿物的固溶体复合矿物,其中钛铁矿等客晶矿物以格片状、细脉状、条带状、网格状镶嵌于主晶矿物磁铁矿中,且钛铁矿等客晶矿物粒度较细,(1~5) μm 不等,部分甚至为纳米级,铁、钛及钒主要赋存于钛磁铁矿矿物中^[2]。表 2 结果表明,试样主要有价成分 Fe、TiO₂ 和 V₂O₅ 品位分别为 54.05%、11.59% 和 0.630%;图 1 结果进一步表明,铁元素主要赋存于钛磁铁矿矿物的主晶矿物磁铁矿中,钛元素主要赋存于钛磁铁矿矿物的客晶矿物钛铁矿

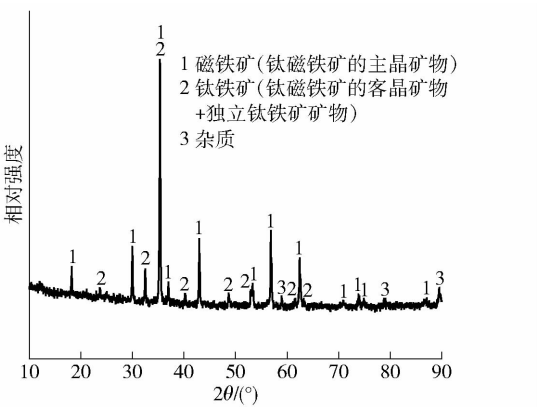


图 1 试样 X 射线衍射仪(XRD)测试结果

Fig.1 X-ray diffractometer (XRD) test results

中;部分钛元素及大多钒元素以类质同象形式赋存于主晶矿物磁铁矿中。

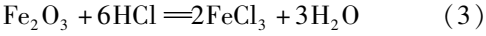
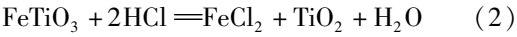
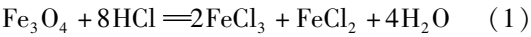
1.2 试剂与仪器

1) 试剂。盐酸为分析纯,试验时用去离子水配制为试验所需浓度。

2) 仪器。上海力辰邦西仪器有限公司生产的 LC-OES-60SH 型电动磁力搅拌仪;常熟佳衡天平仪器有限公司生产的 DT-1002A 型电子天平;郑州圣元仪器有限公司生产的 DHG-2080B 型电热恒温鼓风干燥箱;河北博汇仪器有限公司生产的 SHB-Ⅲ型循环水式真空泵。

1.3 试验原理

根据钒钛铁精矿中主要化学成分和物相组成成分分析结果,盐酸浸出过程中发生的主要化学反应见式(1)~(4)。



1.4 试验方法

在试验原理分析及探索性试验的基础上,本试验采用单因素单水平试验方法,常温常压下研究浸出液中盐酸初始质量浓度、浸出液固比、浸出时间、浸出搅拌速率等主要因素对攀西钒钛磁铁精矿盐酸常温常压浸出分离过程的影响规律,并以 Fe、TiO₂ 和 V₂O₅ 浸出率等三个指标综合衡量分离效果。具体操作为:试验每次称取 20 g 试样(钒钛铁精矿)于 250 mL 锥形瓶中,按照试验所需液固比和浸出液中盐酸初始质量浓度加入所需体积的盐酸浸

出溶液,按照试验设计的浸出搅拌转速和浸出时间进行搅拌浸出,浸出结束后过滤;滤渣经洗涤、烘干、称重后送检,检测其中的 TFe 、 V_2O_5 和 TiO_2 品位;最终由试样中 TFe 、 V_2O_5 和 TiO_2 品位,及滤渣产率、滤渣中 TFe 、 V_2O_5 和 TiO_2 品位分别计算浸出液中 TFe 、 V_2O_5 和 TiO_2 的回收率,即浸出率。

2 结果与讨论

2.1 盐酸初始质量浓度试验

常温常压下固定浸出时间 3.5 h、液固比 8:1 (mL:g, 下同)、浸出搅拌转速 600 r/min, 考查浸出液中盐酸初始质量浓度对 Fe 、 V_2O_5 和 TiO_2 浸出率的影响,结果见图 2。

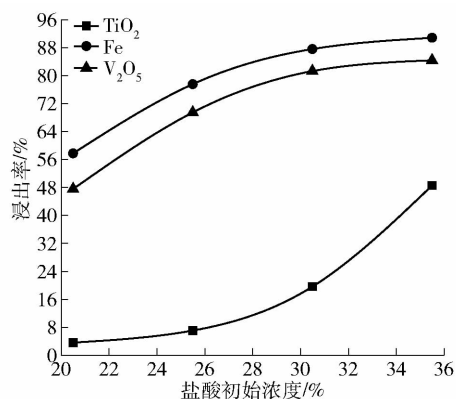


图 2 盐酸初始质量浓度对 Fe 、 V_2O_5 、 TiO_2 浸出率的影响

Fig. 2 Influence of initial mass concentration of hydrochloric acid on leaching rates of Fe , V_2O_5 and TiO_2

由图 2 可知,当盐酸初始浓度从 20.5% 逐渐提高至 30.5% 时, Fe 浸出率和 V_2O_5 浸出率分别由 57.75% 和 47.56% 逐渐增加至 87.61% 和 81.29%, 增幅明显;继续提高盐酸初始浓度, Fe 浸出率和 V_2O_5 浸出率增幅不明显。当盐酸初始浓度从 20.5% 逐渐提高至 25.5% 时, TiO_2 浸出率由 3.61% 逐渐增加至 7.04%, TiO_2 浸出率变化较小,此后继续提高盐酸初始浓度, TiO_2 浸出率剧增。综上所述,盐酸初始浓度宜取 25.5% 或 30.5%,当盐酸初始浓度为 25.5% 时, Fe 浸出率为 77.55%、 V_2O_5 浸出率为 69.46%、 TiO_2 浸出率为 7.04%;当盐酸初始浓度为 30.5% 时, Fe 浸出率为 87.61%、 V_2O_5 浸出率为 81.29%、 TiO_2 浸出率为 19.60%。

2.2 液固比试验

常温常压下固定浸出时间 3.5 h、浸出搅拌转速 600 r/min, 考察盐酸初始浓度分别为 25.5% 和 30.5% 时,浸出液固比对 Fe 、 V_2O_5 和 TiO_2 浸出率的影响,结果见图 3。

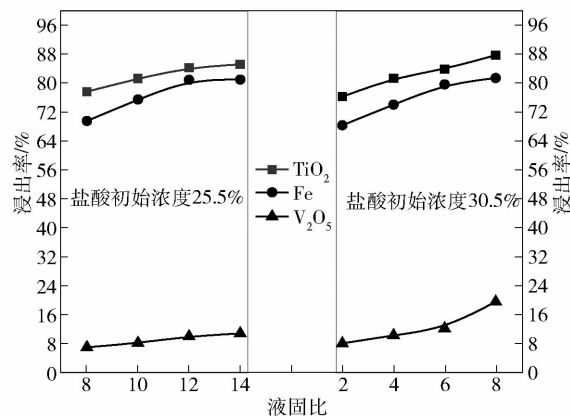


图 3 液固比对 Fe 、 V_2O_5 、 TiO_2 浸出率的影响

Fig. 3 Influence of liquid-solid ratio on leaching rates of Fe , V_2O_5 and TiO_2

由图 3 可知,当浸出液中的盐酸初始浓度为 25.5% 时,浸出液固比由 8:1 逐渐增加至 12:1 时, Fe 浸出率、 V_2O_5 浸出率和 TiO_2 浸出率分别由 77.55%、69.46% 和 7.04% 逐渐增加至 84.15%、80.80% 和 10.05%, Fe 浸出率和 V_2O_5 浸出率增幅较大, TiO_2 浸出率变化较小;此后继续增大浸出液固比, Fe 浸出率、 V_2O_5 浸出率和 TiO_2 浸出率变化均较小。当浸出液盐酸初始浓度为 30.5% 时,浸出液固比由 2:1 逐渐增加至 6:1 时, Fe 、 V_2O_5 和 TiO_2 浸出率分别由 76.18%、68.29% 和 8.12% 逐渐增加至 83.73%、79.54% 和 12.26%, Fe 浸出率和 V_2O_5 浸出率增幅较大, TiO_2 浸出率增幅较小;此后继续增加浸出液固比, Fe 浸出率增幅仍然较大, V_2O_5 浸出率增幅较小, TiO_2 浸出率增幅剧增。综上所述,当盐酸初始浓度为 25.5% 时,浸出液固比宜取 12:1,当盐酸初始浓度为 30.5% 时,浸出液固比宜取 6:1,综合考虑 Fe 、 V_2O_5 和 TiO_2 的浸出率指标及浸出设备腐蚀情况,浸出液盐酸浓度为 25.5% 时适宜液固比为 12:1。

2.3 浸出时间试验

常温常压下固定盐酸初始浓度 25.5%、浸出液固比 12:1、浸出搅拌转速 600 r/min, 考察浸出时间

对 Fe 、 V_2O_5 和 TiO_2 浸出率的影响,结果见图 4。

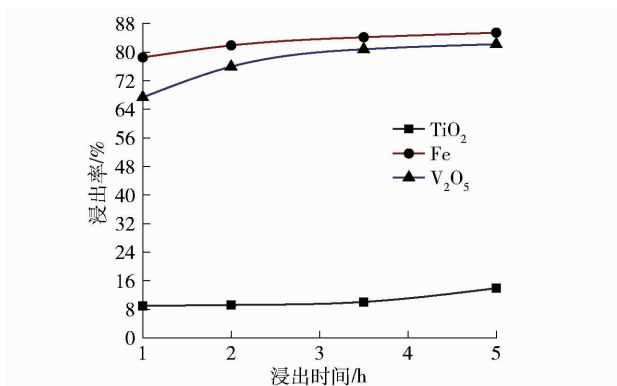


图 4 浸出时间对 Fe 、 V_2O_5 、 TiO_2 浸出率的影响

Fig. 4 Influence of leaching time on leaching rates of Fe , V_2O_5 and TiO_2

由图 4 可知,当浸出时间由 1 h 逐渐延长至 3.5 h 时, Fe 浸出率、 V_2O_5 浸出率和 TiO_2 浸出率分别由 78.49%、67.32% 和 8.91% 逐渐增加至 84.26%、80.80% 和 10.05%, Fe 浸出率和 V_2O_5 浸出率增幅较明显, TiO_2 浸出率变化不大;此后继续延长浸出时间, Fe 浸出率和 V_2O_5 浸出率增幅不明显, TiO_2 浸出率增幅较大。因此,浸出时间宜取 3.5 h。

2.4 搅拌速率试验

常温常压下固定盐酸初始浓度 25.5%、浸出液固比 12:1、浸出时间 3.5 h,考察浸出搅拌速率对 Fe 、 V_2O_5 、 TiO_2 浸出率的影响,结果见图 5。由图 5 可知,当浸出搅拌速率由 400 r/min 逐渐提高至 600 r/min 时, Fe 、 V_2O_5 浸出率分别由 82.26%、76.53% 逐渐增加至 84.26%、80.80%, TiO_2 浸出率由 13.78% 逐渐降低至 10.05%, Fe 浸出率和 V_2O_5 浸出率增幅不明显, TiO_2 浸出率降幅较明显;此后

继续提高浸出搅拌速率, Fe 浸出率和 V_2O_5 浸出率变化仍然不明显, TiO_2 浸出率降幅不再明显。因此,浸出搅拌速率宜取 600 r/min。

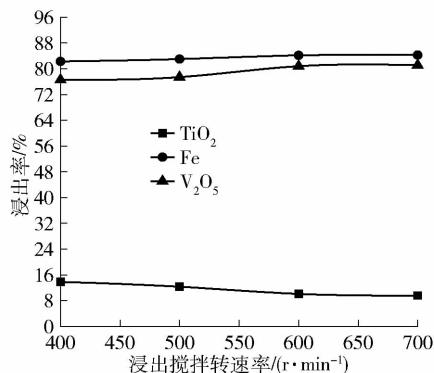


图 5 浸出搅拌速率对 Fe 、 V_2O_5 、 TiO_2 浸出率的影响

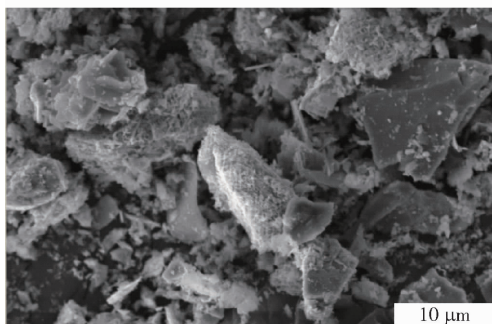
Fig. 5 Influence of leaching stirring rate on leaching rates of Fe , V_2O_5 and TiO_2

2.5 优化条件下的浸出分离结果

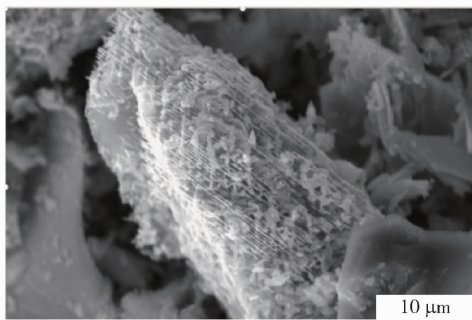
根据试验结果,盐酸常温常压浸出分离优化条件为盐酸初始浓度 20.5%、浸出液固比 12:1、浸出时间 3.5 h、浸出搅拌速率 600 r/min。优化条件下, Fe 、 V_2O_5 和 TiO_2 浸出率分别为 84.26%、81.10% 和 10.05%,浸渣中 Fe 、 V_2O_5 和 TiO_2 品位分别为 26.78%、0.378% 和 32.58%。浸渣的扫描电镜形貌表征结果见图 6,浸渣与试样的 XRD 图谱对比结果见图 7。

由图 6 可知,浸渣颗粒表面有较明显的粉化现象,表明盐酸浸出过程破坏了钒钛磁铁矿精矿的原有矿物结构。

由图 7 可知,酸浸残渣与浸出前的试样比较,磁铁矿(钛磁铁矿的主晶矿物)衍射峰与钛铁矿(钛磁



(a) 放大倍数1 000倍



(b) 放大倍数3 000倍

图 6 浸出渣的 SEM 图片

Fig. 6 SEM image of leaching residue

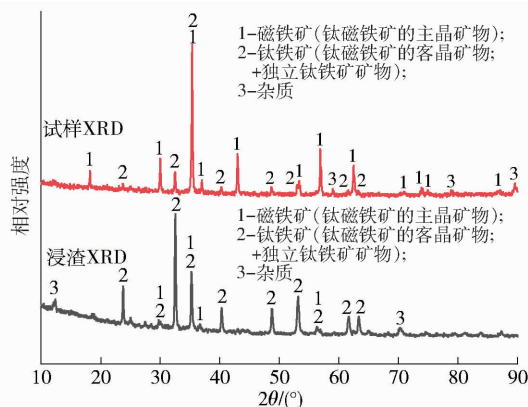


图7 浸渣与试样的XRD对比结果

Fig.7 XRD results of leaching residue and sample

铁矿的客晶矿物+独立钛铁矿矿物)衍射峰强度及数量发生明显变化。酸浸前,试样中磁铁矿衍射峰数量明显高于钛铁矿,且有不少数量的磁铁矿衍射峰强度明显高于钛铁矿;酸浸后,残渣中磁铁矿衍射峰较酸浸前减少很多,而钛铁矿衍射峰,与酸浸前相比,数量几乎未发生变化,且大多数钛铁矿的衍射峰强度明显高于磁铁矿。由此可知,在盐酸浸过程中,盐酸主要优先破坏试样中磁铁矿,使铁、钒元素优先进入浸出液中,而钛铁矿物相被破坏程度较小,富集于浸渣中。

3 结论

针对攀西钒钛磁铁精矿的综合利用问题,本文采用常温常压盐酸浸出的方法对其进行了试验探索,考察了盐酸初始质量浓度、浸出液固比、浸出时间、浸出搅拌速率等主因素对Fe、TiO₂和V₂O₅浸出率的影响,并通过矿物结构分析了钒钛磁铁精矿中铁、钒、钛分离的机理,得到以下主要结论。

1) 常温常压酸浸的方法可用于分离钒钛磁铁精矿中有价金属,不需要额外的加热和加压设备,具有成本、能源消耗和设备投资较低的优势,另外,该工艺操作简便、安全性较高,而且对环境友好,污染小。

2) 试样盐酸常温常压浸出分离的较佳工艺条件为盐酸初始浓度20.5%、浸出液固比12:1、浸出时间3.5 h、浸出搅拌速率600 r/min;该条件下,Fe、V₂O₅和TiO₂浸出率分别为84.15%、80.80%、10.05%;浸渣中Fe、V₂O₅和TiO₂品位分别为26.78%、0.378%和32.58%,实现了钛资源的初步

富集。

3) 钒钛磁铁精矿在盐酸浸出过程中破坏了试样的原有矿物结构,浸渣颗粒表面出现较为明显的粉化现象;盐酸优先溶解试样中钛磁铁矿矿物的主晶矿物磁铁矿,铁、钒优先进入浸出液,而客晶矿物钛铁矿及独立钛铁矿被破坏程度极小,富集于浸渣中。

4) 钒钛磁铁精矿盐酸常温常压浸出过程中Fe、V₂O₅和TiO₂浸出率指标有待提高,浸渣中TiO₂品位不高,后续需要进一步探索催化剂对常温常压酸浸工艺的影响。

[参考文献]

- [1] 李硕,陈福林,蔡先炎,等.攀西某钒钛铁精矿提质降杂试验研究[J].钢铁钒钛,2023,44(5):105-110.
LI Shuo, CHEN Fulin, CAI Xianyan, et al. Experimental study on quality improvement and impurity reduction of a vanadium titanite concentrate from Panxi[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023,44(5):105-110.
- [2] 陈福林,文永才,王志杰,等.攀西某钒钛铁精矿提质技术研究[J].矿冶工程,2023,43(5):77-79,84.
CHEN Fulin, WEN Yongcai, WANG Zhijie, et al. Study on quality improvement technology of a vanadium-ilmenite concentrate in Panxi[J]. Mining and Metallurgy Engineering,2023,43(5):77-79,84.
- [3] 韩吉庆,张力,殷红梅,等.改性含钛高炉渣中金红石的选择性分离及浸出机理研究[J].有色金属工程,2024,14(10):81-91.
HAN Jiqing, ZHANG Li, YIN Hongmei, et al. Study on selective separation and leaching mechanism of rutile from modified Titanium-containing blast-furnace slag[J/OL]. Nonferrous Metals Engineering,2024,14(10):81-91.
- [4] HAN J Q, ZHANG J H, CHEN X, et al. Effect of rutile crystal shapes on its settlement[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(10): 2848-2860.
- [5] 李小辉.钒钛磁铁精矿直接还原回收铁同步生成钛酸钙的研究[D].北京:北京科技大学,2021.
LI Xiaohui. Study on recovering iron and simultaneous forming calcium titanate by direct reduction from vanadium titanomagnetite concentrate[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [6] ZHU Kuisong, CHENG Xiangkui, LIN Yinhe, et al. Pre-reduction of carbon-containing pellets of high chromium vanadium-titanium magnetite at different temperatures[J]. High Temperature Materials and Processes,2022,41(1):296-305.
- [7] ZHU Shan, HU Jiugang, ZHANG Chenhu, et al. Process optimization and kinetics of titanium leaching from mechanically activated titanium-bearing blast furnace slag[J]. Sustain Metallurgy,2023,9:230-239.
- [8] TONG Shuai, AI L, HONG Lukuo, et al. Microwave-hydrogen

- synergistic reduction of vanadium titano-magnetite [J]. ISIJ International, 2023, 63(8): 1328–1333.
- [9] SHI Lili, ZHEN Yulan, CHEN Desheng, et al. Carbothermic reduction of vanadium-titanium magnetite in molten NaOH [J]. ISIJ International, 2018, 58(4): 627–632.
- [10] 高恩霞, 房青松, 耿超, 等. 钛磁铁矿直接还原-磁选钛铁分离主要影响因素探析[J]. 金属矿山, 2022(11): 92–100.
- GAO Enxia, FANG Qingshan, GENG Chao, et al. Analysis on the main influencing factors for titanium and iron separation using direct reduction and magnetic separation treating titanomagnetite [J]. Metal Mine, 2022(11): 92–100.
- [11] 刘鹏. 钒钛磁铁矿微波碳热还原过程中 Ti-Fe 分离及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.
- LIU Peng. Study on the separation and mechanism of Ti-Fe in the process of microwave carbothermal reduction of vanadium titanium-magnetite [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.

Research on separation of valuable metals from Panxi iron concentrate by hydrochloric acid leaching at normal temperature and pressure

XU Guoyin^{1,2}, WANG Purong^{1,2}, ZHANG Cuiping¹, MA Lan^{1,2,3}

(1. Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. Vanadium and Titanium Resource Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, China;

3. State Key Testing Laboratory of Vanadium & Titanium, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The composition and mineral structure of the Panxi vanadium-titanium magnetite are complex, making it difficult to cost-effectively and efficiently utilize the valuable elements contained within. To address this issue, this paper explores the use of hydrochloric acid leaching at ambient temperature and pressure on the mineral, examining the effects of initial hydrochloric acid concentration, liquid-to-solid ratio, leaching time, and stirring speed on the leaching rates of Fe, TiO_2 , and V_2O_5 . Additionally, the paper analyzes the mechanism of separation of iron, vanadium, and titanium in the vanadium-titanium magnetite concentrate through mineral structural analysis, reaching the following main conclusions. The optimal process conditions for hydrochloric acid leaching at ambient temperature and pressure are an initial hydrochloric acid concentration of 20.5%, a liquid-to-solid ratio of 12:1, a leaching time of 3.5 hours, and a stirring speed of 600 rpm. Under these conditions, the leaching rates of Fe, V_2O_5 , and TiO_2 are 84.15%, 80.80%, and 10.05%, respectively. The concentrate in the leach residue contains 26.78% Fe, 0.378% V_2O_5 , and 32.58% TiO_2 , achieving preliminary enrichment of titanium resources. The hydrochloric acid preferentially dissolves the main crystal mineral magnetite in the titanomagnetite mineral, with iron and vanadium preferentially entering the leach solution, while the guest crystal mineral ilmenite and independent ilmenite are minimally disrupted and enriched in the leach residue. This leaching method does not require additional heating or pressurization equipment, offering advantages such as low cost, low energy consumption and equipment investment, simplicity of operation, and environmental friendliness. However, the leaching indicators still need to be improved, and further exploration of the impact of catalysts on the ambient temperature and pressure acid leaching process is needed in the future.

Key words: vanadium-titanium magnetite; separation of iron, vanadium and titanium; hydrochloric acid leaching; normal temperature and pressure; mineral structure; catalyst