

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.02.013

响应曲面法优化硫酸浸出钒钛磁铁矿高炉渣试验研究

聂文林^{1,3} 罗斌² 何雁冰⁴

(1. 滇西科技师范学院 数理学院, 云南 临沧 677000;

2. 贵州民族大学 化学工程学院, 贵阳 550025;

3. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093;

4. 临沧市科技信息站, 云南 临沧 677000)

摘要: 攀枝花地区一半左右的钛以钒钛磁铁矿形式存在, 在选矿时进入到铁精矿, 通过高炉炼铁成为高炉渣, 难以回收利用, 造成了钛资源的浪费和环境污染。为提取电炉渣中的钛, 基于响应曲面法系统研究了浸出温度、酸矿比、硫酸浓度3个工艺参数及其交互作用对电炉渣中钛浸出率的影响, 并建立了多项式数学模型。结果表明, 各工艺参数对钛浸出率影响的大小为: 酸矿比(B) > 浸出温度(A) > 硫酸浓度(C), 在浸出温度 245.58 °C、酸矿质量比 2.15、硫酸浓度 90.94% 条件下, 电炉渣中钛的浸出率为 96.14%。

关键词: 响应曲面法; 电炉渣; 硫酸浸出; 二氧化钛; 钒钛磁铁矿

中图分类号: TF823 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2021)02-0083-05

Experiment study on optimization of sulfuric acid leaching of titanium from titanium-bearing electric furnace slag by response surface methodology

NIE Wen-lin^{1,3} LUO Bin² HE Yan-bing⁴

(1. Department of Mathematics and Physics, West Yunnan University, Lincang 677000, Yunnan, China;

2. School of Chemistry Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

3. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

4. Lincang Science and Technology Information Station, Lincang 677000, Yunnan, China)

Abstract: About half of the TiO_2 in Panzhihua area exists in the form of vanadium titanomagnetite, enters the iron concentrate and becomes slag through blast furnace ironmaking. However, it is difficult to recycle, resulting in waste of resources and environmental pollution. In order to extract Ti from titanium-bearing electric furnace slag, three technological parameters including leaching temperature, acid/solid ratio(mass ratio) and sulfuric acid concentration, as well as their interaction effects on the Ti leaching rate were systematically studied based on the response surface method, and a polynomial model was established. According to the analysis of the model, the influence of process parameters on the titanium leaching rate is as follow: acid-ore ratio(B) > leaching temperature(A) > sulfuric acid concentration(C). The prediction results of the model showed that when the leaching temperature was 245.58 °C, acid/solid ratio was 2.15, and sulfuric acid concentration was 90.94%, the leaching rate of Ti in slag was 96.14%.

Key words: response surface methodology; titanium-bearing electric furnace slag; sulfuric acid leaching; TiO_2 ; vanadium titanomagnetite

收稿日期: 2020-11-23

基金项目: 云南省基础研究计划项目(202001BA070001-107); 云南省教育厅科学研究基金资助项目(2017ZDX069); 国家自然科学基金联合基金资助项目(U1902217)

第一作者: 聂文林, 博士, 讲师, 主要研究方向为资源综合利用与环保。E-mail: nnnvll@126.com

通信作者: 罗斌; E-mail: luobin894@163.com

我国钒钛磁铁矿分布十分广泛, 已探明储量接近 100 亿 t, 主要分布于四川攀枝花—西昌、陕西洋县、河北承德、山东临沂、湖北郧阳和襄阳、云南武定等地区^[1-3]。其中, 攀西地区是我国钒钛磁铁矿的主要成矿带和世界上同类矿床的重要产区之一, 据最新勘探成果, 攀枝花境内钒

钛磁铁矿累计探明资源储量达 70 余亿吨^[1]。我国攀枝花钒钛磁铁矿中钛资源储量约占国内储量的 90%、世界储量的三分之一，其中超过一半的钛资源以钒钛磁铁矿形式存在，即大量的钛是以类质同象的形式进入到磁铁矿，这部分钛在选矿时会随着磁铁矿进入铁精矿。目前钒钛磁铁矿精矿主要作为高炉炼铁的原料，钛损失于高炉渣中，但高炉渣钛品位仅 22% 左右，且酸溶性差，难以利用，目前已经堆存了 8 000 余万吨，且每年还在以 380 多万吨的速度增加，造成了严重的环境污染和巨大的资源浪费^[4]。为了综合利用钒钛磁铁矿中的钛，人们开始选择以钒钛磁铁矿精矿为原料，通过非高炉冶炼得到钛品位较高的非高炉渣，其中尤以电炉冶炼方面的研究居多^[5]。后续从含钛电炉渣中回收钛的研究主要是通过硫酸或盐酸直接从渣中浸出钛，以及通过熔融碱焙烧钛渣后再进行浸出，但焙烧法工艺复杂，且耗碱量大、成本高^[6-8]，因此研究人员更多是选择直接酸浸工艺^[9-11]。

虽然直接还原—电炉冶炼工艺能大幅提高钛渣中 TiO_2 品位，但相对于以钛铁矿为原料冶炼得到的高钛渣而言，钒钛磁铁矿炼铁的电炉渣中钙、镁等杂质含量较高， TiO_2 品位偏低，硫酸酸解难度大，如何从钒钛磁铁矿电炉渣中回收 TiO_2 是实现钛资源综合利用的关键。响应曲面法是通过合理设计试验并得到一系列数据，然后用试验数据进行二

次回归方程分析来寻求最佳工艺条件的一种方法，被广泛用于生产和试验条件的优化^[12-13]。本文研究采用硫酸法直接浸出钒钛磁铁矿炼铁电炉渣回收钛，并采用响应曲面法对试验数据进行拟合，得到了浸出率模型方程，通过对模型进行方差分析，检验了模型的合理性。根据试验条件对模型进行优化，预测了最优浸出条件及指标。研究结果可为响应曲面法在硫酸浸出钒钛磁铁矿电炉渣试验中的应用提供参考。

1 原料性质

试验所用原料为攀枝花钢铁集团钒钛磁铁矿精矿经过深度除杂后采用电炉焙烧得到的电炉渣，将电炉渣细磨和磁选，选择粒度为 -0.045 mm 的物料作为试验用料，主要化学成分见表 1。电炉渣 TiO_2 品位较高，钙镁铝杂质含量较高，铁含量少。

通过对钒钛磁铁矿电炉渣进行工艺矿物学分析，结果见表 2。由表 2 可知，电炉渣所含主要矿物为黑钛石，其次为透辉石和镁铝尖晶石，少量铁以金属单质形式存在。电炉渣中的 Ti 主要存在于黑钛石中，在黑钛石中的分布高达 94.74%，因此，从黑钛石中最大程度地回收 Ti 是实现钛资源回收的关键。钛渣中杂质 Mg 和 Al 主要存在于黑钛石、镁铝尖晶石以及透辉石中，Si 和 Ca 主要存在于透辉石中。

表 1 钒钛磁铁矿电炉渣的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of titanium slag for vanadium titanomagnetite /%						
成分	TiO_2	Al_2O_3	TFe	SiO_2	CaO	MgO
含量	58.18	13.94	1.34	10.24	3.66	5.43

表 2 钒钛磁铁矿电炉渣的主要矿物组成

Table 2 Relative percentage content of main minerals in the titanium slag /%					
矿物种类	黑钛石	透辉石	镁铝尖晶石	全铁	其它
含量	68.15	16.02	14.52	1.02	0.29

2 试验

由于采用常规的机械选矿方法难以将黑钛石与其他矿物分离，试验参照硫酸法浸出高品位钛渣的方法提取钛，重点研究浸出温度、酸矿比(质量比，下同)和硫酸浓度 3 个条件作为变量浸出钒钛磁铁矿电炉渣中钛的情况。然后以代表性的试验值作为依据，采用 Stat-Ease 股份有限公司开发的 Design-Expert 8.0.6.1 软件对试验结果进行拟合得到连续性的模型，并根据统计学知识对数据进行分

析和预测，以找到最佳浸出条件。采用 Response Surface 中的 Historical Data 模块对硫酸浸出钒钛磁铁矿电炉渣试验的浸出温度、酸矿比和硫酸浓度 3 个因素进行拟合。表 3 为 3 因素试验设计表。

表 3 3 因素试验设计表

Table 3 3-factor design table of experimental			
因素		水平编码	
		-1	1
浸出温度/ $^{\circ}\text{C}$	A	180	260
酸矿比	B	1.4	2.2
硫酸浓度/%	C	78	98

3 试验结果与讨论

3.1 模型设计

根据表 3 因素试验设计表中各因素的水平编码，得到各因素及水平的矩阵设计表，并将对应的

试验值列入表 4。表 4 中每个因素都有对应的 4 个水平，以 Ti 浸出率作为响应值，然后基于表 4 数据，拟合出钛浸出率相对应于各因素的方程。浸出率计算方程式见式(1)。

$$f_{\text{浸出率}} = -88.15 + 0.23A + 34.36B + 0.59C \quad (1)$$

表 4 因素与水平编码的矩阵设计及试验值

Table 4 Matrix design and experimental value of factor and level coded

序号	A	B	C	浸出率/%
1	-1	0.5	0	73.53
2	-0.5	0.5	0	78.66
3	0	0.5	0	82.56
4	0.5	0.5	0	91.86
5	1	0.5	0	88.78
6	0.5	-1	0	66.65
7	0.5	-0.5	0	74.26
8	0.5	0	0	81.76
9	0.5	1	0	91.13
10	0.5	0.5	-1	82.08
11	0.5	0.5	-0.5	87.18
12	0.5	0.5	0.5	92.41
13	0.5	0.5	1	94.09

3.2 模型分析

基于表 4 的因素编码及其响应值，对模型的方差进行分析，结果见表 5。由表 5 可知，该模型中 $F=41.57$ ， F 值都比较大，表明该模型是显著的，

并且模型受噪音干扰几率仅为 0.01%，所建模型合理。由表 5 还可知，浸出温度、酸矿比和硫酸浓度这三项的 P 值都小于 0.05，说明这三项对模型的影响均比较明显。

表 5 方差分析表

Table 5 Analysis of variance table

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	901.92	3	300.64	41.57	< 0.000 1
A	289.8	1	289.8	40.07	< 0.000 1
B	619.75	1	619.75	85.70	< 0.000 1
C	85.56	1	85.56	11.83	0.005 5
残差	79.55	11	7.23		
总离差	981.47	14			

通过对浸出率模型进行方差分析，该模型 $R^2=0.918\ 9$ ， $R_{\text{Adj } 2}=0.896\ 8$ ， $R_{\text{Pred } 2}=0.873\ 9$ ， $R_{\text{Adj } 2}$ 与 $R_{\text{Pred } 2}$ 取值相近，而且模型的信噪比高达 19.79，进一步说明该模型受噪音干扰较小，可以采用该模型对试验进行预测。

对模型预测值与试验真实值进行统计，结果如图 1 所示。从图 1 可以看出，试验真实值分布于预测值线附近，说明该模型的预测值与真实值吻合度较好，进一步证实了模型的可靠性。

3.3 模型的优化及预测

根据拟合的方程对模型中各因素的变量范围进行调整设定，浸出温度、酸矿比和硫酸浓度限定在

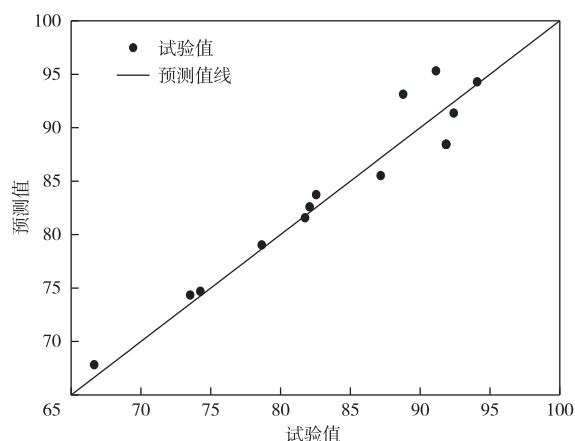


图 1 实际值和预测值分布图

Fig. 1 Distribution of actual and predicted value

试验条件值以内, 浸出率选择最大、对模型进行优化, 优化后模型如图 2 所示。根据优化后的模型, 对浸出率指标进行预测, 可以看出, 在浸出温度 245.58 ℃、酸矿比 2.15、硫酸浓度 90.94% 时, 浸出效果最好, 在此条件下钛的浸出率可达 96.14%。

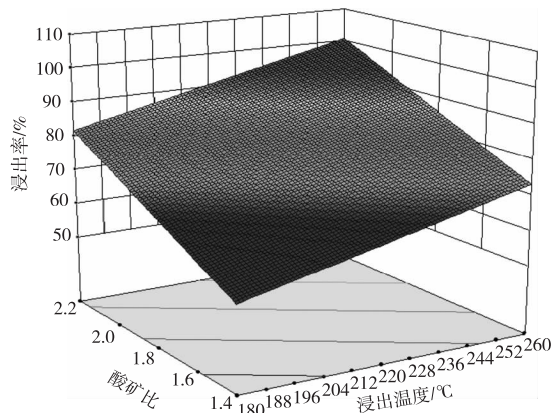


图 2 钛浸出率的 3D 响应面图

Fig. 2 3D response surface of titanium leaching rate

根据优化后的模型, 通过分析因素与参考点波动的大小, 可以判断各因素对浸出指标的影响程度。以浸出温度 245.58 ℃、酸矿比 2.15、硫酸浓度 90.94% 时取得的浸出指标作为参考点, 只改变 3 个因素中的其中一个因素的水平编码值, 得到浸出率与因素编码值的关系如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在影响浸出指标的 3 个因素中, 酸矿比(B)的斜率最大, 其次是浸出温度(A), 斜率最小的是硫酸浓度(C), 说明对硫酸法浸出电炉渣试验影响从大到小的因素是: 酸矿比(B) > 温度(A) > 和硫酸浓度(C)。

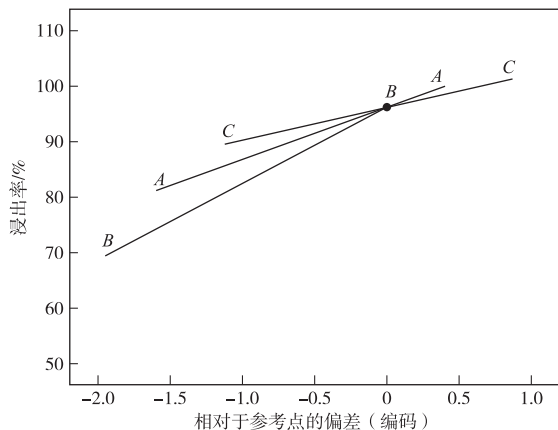


图 3 浸出率与因素编码值的关系

Fig. 3 The relationships between coded values of factors and leaching rates

4 结论

1) 采用响应曲面法可以优化硫酸法浸出钒钛磁铁矿电炉渣试验, 对浸出指标进行拟合及预测。

2) 钒钛磁铁矿还原—电炉冶炼渣 TiO_2 品位高, 其 TiO_2 含量可达 58.18%, 杂质主要为钙、镁、铝, 杂质铁含量少。电炉渣中的 Ti 主要存在于黑钛石中, 分布率高达 94.74%, 从黑钛石中最大程度地回收 Ti 是实现钛资源回收的关键。

3) 硫酸法浸出电炉渣试验影响从大到小的因素是: 酸矿比(B) > 浸出温度(A) > 硫酸浓度(C), 采用响应曲面法对硫酸浸出钒钛磁铁矿电炉渣的试验值进行拟合优化, 预测出的最佳 Ti 浸出率为 96.14%, 对应最佳浸出条件为: 浸出温度 245.58 ℃、酸矿比 2.15、硫酸浓度 90.94%。

参考文献

- [1] 徐本平. 攀枝花钒钛磁铁矿冶炼过程中主要稀散元素分布走向研究[J]. 材料与冶金学报, 2018, 17(2): 94-100.
XU B P. Main elements distribution in Panzhihua vanadium and titanium magnetite smelting process in China[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2018, 17(2): 94-100.
- [2] 王瑞权, 张立剑, 赵向奎, 等. 承德大庙式钒钛磁铁矿中钛的赋存状态研究[J]. 世界有色金属, 2017(5): 131.
WANG R Q, ZHANG L J, ZHAO X K, et al. Chengde temple type vanadium titanium magnetite state of titanium in research[J]. World Nonferrous Metals, 2017(5): 131.
- [3] 邢相栋, 陈云飞, 周军, 等. 钒钛磁铁矿金属化球团磁选分离实验[J]. 有色金属工程, 2018, 8(2): 96-100.
XING X D, CHEN Y F, ZHOU J, et al. Experiments on magnetic separation of vanadium titanium magnetic metallic pellets[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(2): 96-100.
- [4] HAN G H, JIANG T, ZHANG Y B, et al. High-temperature oxidation behavior of vanadium, titanium-bearing magnetite pellet[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2011, 18(8): 14-19.
- [5] 吕超. 攀枝花钒钛磁铁矿精矿制备中钛渣的技术和理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
LYU C. Technical and theoretical research of

- preparation of medium grade titanium slag from V-Ti bearing magnetite concentrate in Panzhihua area[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [6] ZHANG Y J, QI T, ZHANG Y. A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag [J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(1/2): 52-56.
- [7] LEI X F, XUE X X. Preparation, characterization and photocatalytic activity of sulfuric acid-modified titanium-bearing blast furnace slag[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(12): 2294-2298.
- [8] XUE T Y, WANG L N, QI T, et al. Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system [J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(1/2): 22-27.
- [9] NIE W L, WEN S M, FENG Q C, et al. Mechanism and kinetics study of sulfuric acid leaching of titanium from titanium-bearing electric furnace slag[J]. Journal of Materials Research and Technology. 2020, 9(2): 1750-1758.
- [10] NIE W L, WEN S M, LIU D, et al. Leaching behaviors of impurities in titanium-bearing electric furnace slag in sulfuric acid[J]. Processes, 2020, 8(1): 56.
- [11] ZHENG F Q, CHEN F, GUO Y F, et al. Kinetics of hydrochloric acid leaching of titanium from titanium-bearing electric furnace slag [J]. JOM, 2016, 68(5): 1476-1484.
- [12] 魏兰. 响应曲面法优化聚合硫生产工艺参数[J]. 无机盐工业, 2020, 52(9): 47-51.
WEI L. Response surface methodology for optimizing production process parameters of polysulfur[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(9): 47-51.
- [13] 王矿宾, 许胜霞, 王永勤. 响应曲面法优化双氟磺酰亚胺锂提纯工艺研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(9): 62-65.
WANG K B, XU S X, WANG Y Q. Research on purification process of lithium difluorosulfimide optimized by response surface method[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(9): 62-65.