

钛精矿酸解尾气中升华硫产生的机理分析

向泉锦^{1,2}, 全远霞², 全学军^{2*}, 李礼², 王海波¹, 陈新红³, 李平²

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川攀枝花 617000; 2. 重庆理工大学化学化工学院, 重庆 400054; 3. 攀钢集团重庆钛业有限公司, 重庆 400054)

摘要: 针对硫酸法钛白酸解过程中升华硫堵塞管道从而影响钛白粉连续生产的问题, 从钛精矿的结构组成分析出发, 结合其在酸解过程可能存在的主要化学反应和实际生产中具体的酸解工艺条件, 通过计算相关反应的吉布斯自由能变化, 绘制酸解反应条件下体系的电位-pH图, 探究了酸解尾气中升华硫产生的机理。结果表明, 酸解尾气中单质硫应该主要来源于钛精矿中的磁黄铁矿(FeS), 磁黄铁矿在酸解的高温(180~220℃)、高酸度(pH: -1.51~-1.47)复杂环境下被氧化生成单质硫, 待反应结束后冷却凝固形成升华硫。因此在生产中可以从具体工艺入手, 在不降低酸解率的情况下改变酸解环境(改变化学电位、降低环境pH值), 以此规避或减小升华硫的产生, 降低升华硫对硫酸法钛白的影响。

关键词: 钛精矿; 酸解; 尾气; 升华硫; 产生机理

中图分类号: TF823.X701

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)03-0100-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.03.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Mechanism analysis of the production of sublimated sulfur in the tail gas of acidolysis of titanium concentrate

Xiang Quanjin^{1,2}, Quan Yuanxia², Quan Xuejun^{2*}, Li Li², Wang Haibo¹, Chen Xinhong³, Li Ping²

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China; 3. Panzhihua Steel Group Chongqing Titanium Industry Co., Ltd., Chongqing 400054, China)

Abstract: In order to prevent the continuous production of titanium dioxide from being blocked by sublimated sulfur in the process of titanium dioxide acidolysis by sulfate process, this paper starts from the structural composition analysis of titanium concentrate, combined with the main chemical reactions that may exist in the acidolysis process and the specific acidolysis process conditions in actual production by calculating the change of Gibbs free energy of related reactions. The potention-pH diagram of the system under the condition of acid hydrolysis was drawn, and the mechanism of the occurrence of sublimated sulfur in the tail gas of acid hydrolysis was explored. The results show that the elemental sulfur in the tail gas of acidolysis mainly come from the pyrrhotite (FeS) in titanium concentrate. The pyrrhotite is oxidized in the complex environment of acid hydrolysis at high temperature (180~220℃) and high acidity (pH: -1.51~-1.47) to produce elemental sulfur, which is cooled and solidified to form sublimated sulfur after the reaction. Therefore we can start from the specific process, change the acid hydrolysis environment (change the chemical potential, reduce the environmental pH value) without reducing the

收稿日期: 2023-01-31

基金项目: 钒钛资源综合利用国家重点实验室开放基金课题(2022P4FZG10A)。

作者简介: 向泉锦, 1999年出生, 女, 四川阆中人, 硕士研究生, 研究方向为资源环境化工, E-mail: QJXiang@stu.cqut.edu.cn;

*通讯作者: 全学军, 教授, 博士生导师, 研究方向为资源环境化工, E-mail: hengjunq@cqut.edu.cn。

acid hydrolysis rate in order to avoid or reduce the occurrence of sublimation sulfur in production, reduce the effect of sublimation sulfur on the sulfate process titanium white.

Key words: titanium concentrate, acid hydrolysis, tail gas, sublimation sulfur, mechanism analysis

0 引言

二氧化钛是当前应用极为广泛的化工原料之一,它具有优越的光催化性、良好的光色散性和覆盖力以及较高的介电常数和电导率^[1-3],因此被广泛应用于油墨颜料、塑料、造纸、医药等多个行业中^[4-6]。

硫酸法和氯化法是当前生产二氧化钛产品的两种主流方法^[7],氯化法虽然具有产品质量高、环境污染较小的优势,但硫酸法对原矿适应性较强,且生产工艺和流程已经相对成熟,目前我国仍然占据钛白粉生产的主要地位^[8-9]。在硫酸法生产过程中,根据酸解温度、反应酸浓度和酸解后物料状态的不同分为液相法和固相法,其中固相法又可分为连续酸解与间歇酸解,两者虽然都是利用硫酸将钛精矿分解成可溶性硫酸盐,但在反应温度、反应酸浓度、酸矿比及实际操作等方面都存在差异^[10-11]。在硫酸法钛白的一系列生产工序中,酸解作为保证后续产品质量与产量的关键步骤,关于其反应酸矿比、反应酸浓度、浸出时间、浸出温度等工艺条件方面已有大量研究^[12-13]。作为硫酸法钛白生产的关键步骤,酸解在工业生产中会生成多种含硫气体。在硫酸法钛白实际工业生产中发现,这些含硫气体不仅给自然环境带来了一定的隐患,同时尾气中升华硫等物质还会凝结为固态硫附着在系统中,对后续管道排气系统设备造成堵塞,需要人工频繁清理,造成酸解系统不能连续稳定进行。影响了酸解过程的正常生产。王海波^[14]等人研究发现,硫元素在尾气中主要以 SO₂、SO₃、H₂S 及单质硫的形式存在,且由于酸解过程中反应温度较高,尾气中通常还伴随一定量的水蒸气和 H₂SO₄ 酸雾。但针对酸解过程中含硫尾气产生的机理研究少见报道,大多集中在尾气成

分确认和吸收处理等方面。

为了对酸解尾气中升华硫等含硫物质进行有效地控制,研究其产生的机理,对于提出高效的调控方法具有重要的指导作用。笔者在表征钛精矿的基础上,从热力学角度对酸解过程中可能发生的各种反应进行了分析,同时结合体系条件绘制了电位 E-pH 图,从酸解过程涉及到的氧化还原环境和酸性环境,分析了酸解过程中含硫尾气产生的原因及条件,比较系统地探讨了尾气中升华硫产生的机理。

1 钛精矿的结构与组成

1.1 钛精矿的物相组成和主要化学成分

为了探究酸解尾气中单质硫的来源,首先利用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线荧光光谱 (XRF) 对酸解原料钛精矿进行了物相及化学成分分析,结果如图 1、表 1 所示。由两者结果可知,钛精矿是一种物相成分较复杂的矿物,其中 FeTiO₃(钛铁矿)为其主要成分,同时还含有铁、钙、镁等金属元素的氧化物和少量的 S 元素。

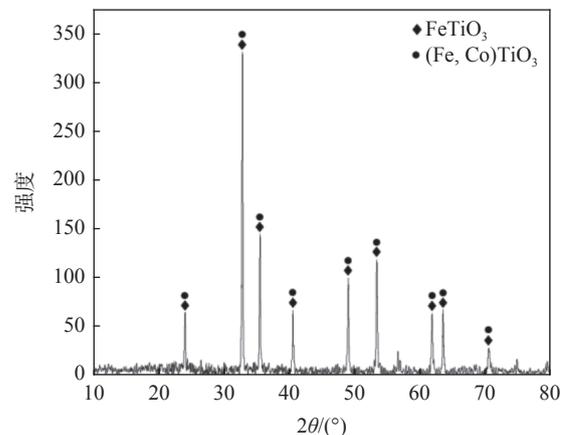


图 1 钛精矿的 XRD 分析结果
Fig. 1 XRD analysis results of titanium concentrate

表 1 钛精矿的主要化学成分
Table 1 Main chemical components of titanium concentrate

TiO ₂	TFe	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	V ₂ O ₅	S	MnO	%
46.14	19.65	0.79	1.277	0.06	0.84	0.08	0.14	0.26	

为了进一步了解钛精矿的组成,还对钛精矿进行了矿物组成的分析,具体情况如表 2 所示。

由表 2 可知,钛精矿的矿物组成十分丰富,其中主要的矿物组成为钛铁矿 (FeTiO₃),同时还含有一

定量的绿泥石、钛闪石、透辉石等多种硅酸盐矿物。

1.2 钛精矿中硫元素的赋存状态

为了明确硫元素在钛精矿中的存在形态,对钛精矿中几种主要元素做了元素赋存检测的同时对钛

精矿进行了SEM扫描,结果如图2、表3所示。结合两者结果可知:钛铁矿、磁铁矿、镁橄榄石等矿物在钛精矿中相互共生,而S元素只存在于磁黄铁矿与黄铁矿当中,因此可以得出结论:S元素只以FeS和FeS₂的形式存在于钛精矿中。

表2 钛精矿的矿物组成
Table 2 Mineral composition of titanium concentrate

钛铁矿	绿泥石	钛闪石	透辉石	楣石	磁铁矿	钛铁矿+绿泥石	钛铁矿+石灰	微斜长石	黄铁矿	磁黄铁矿	%
90.53	2.44	1.77	0.94	0.65	0.58	0.54	0.53	0.39	0.12	0.06	

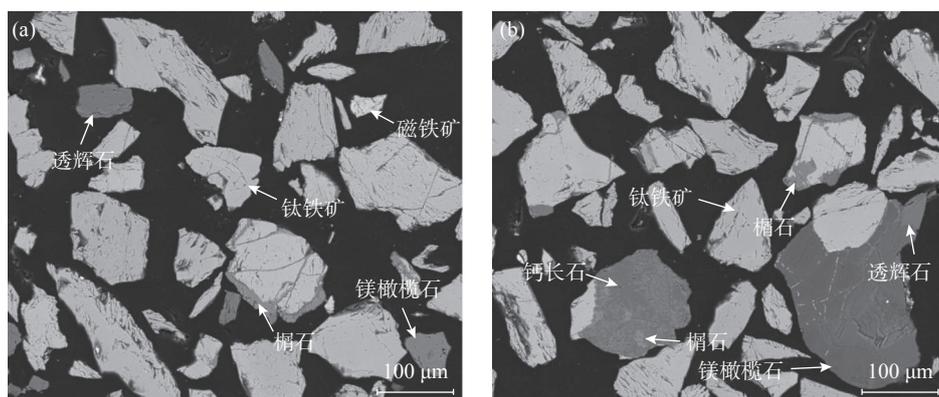


图2 钛精矿的SEM图像
Fig. 2 SEM image of titanium concentrate

表3 钛精矿中的元素赋存情况
Table 3 Occurrence of elements in titanium concentrate

矿物	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	S	Si	Ti	V	%
钛铁矿	12.22	11.42	94.94	82.98	79.47	0.00	29.14	97.45	97.48	
磁铁矿	3.02	0.00	1.05	0.48	0.00	0.00	0.00	0.14	0.61	
钛闪石	16.41	24.18	0.51	2.20	7.18	0.00	14.29	0.56	0.70	
绿泥石	37.30	1.42	1.44	6.78	0.00	0.00	19.30	0.15	0.02	
楣石	2.27	18.12	0.07	0.02	0.00	0.00	5.39	0.46	0.06	
钛铁矿+石灰	0.52	10.21	0.40	0.69	0.00	0.00	0.36	0.47	0.41	
微斜长石	9.76	4.11	0.01	0.00	0.00	0.00	5.06	0.00	0.00	
钛铁矿+绿泥石	3.06	7.04	0.34	0.00	8.74	0.00	3.44	0.50	0.35	
磁黄铁矿	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	24.86	0.00	0.00	0.00	
黄铁矿	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	69.52	0.00	0.01	0.00	

2 钛精矿酸解过程的电位-pH图分析

在钛精矿与浓硫酸的整个反应过程中存在四个氧化还原电对,分别是:TiO²⁺/Ti³⁺(E₀=0.10 V)、SO₄²⁻/SO₂(E₀=0.17 V)、S/S²⁻(E₀=-0.48 V)以及Fe³⁺/Fe²⁺(E₀=0.77 V),在标准状态下这四个电对的电位值分布在-0.48~0.77 V。同时由于酸解体系中反应酸浓度较高,整个反应环境的pH值根据具体的反应酸浓度不同保持在-1.51~-1.48(酸解反应的酸度大,环

境中氢离子的浓度大于1,故pH值为负)。结合四个氧化还原电对的电位值及环境pH值,利用HSC Chemistry 6.0软件分别计算了温度在180、200℃和220℃条件下的S-Fe-Ti-H₂O系相关电位及pH值,然后选取S元素为主元素,绘制了三个温度下的E-pH图(图3)。由图3可知,在氢线和氧线之间,酸解的高酸度条件下,根据具体电对电位的不同,S元素可以以H₂S、单质S和SO₂三种不同形式存在,但是具体的化学反应途径尚需要进一步的理论分析。

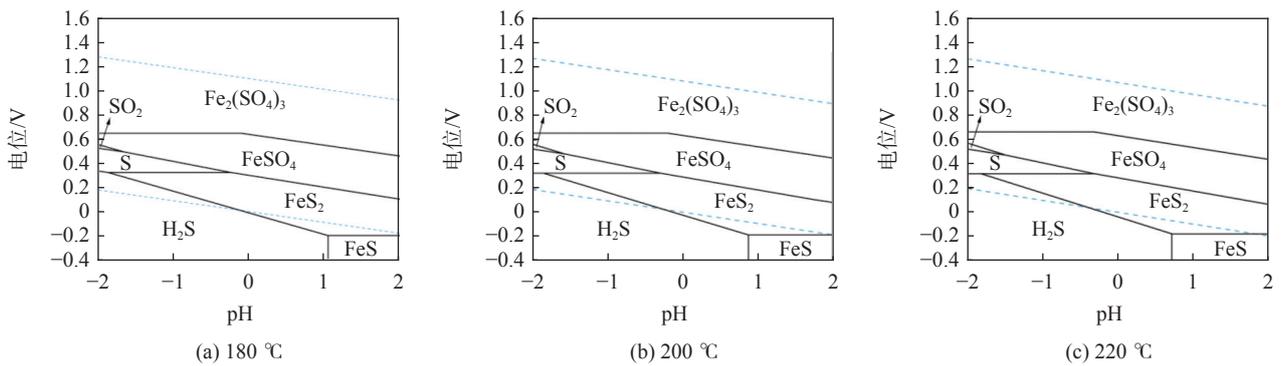
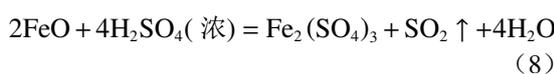
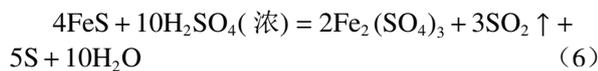
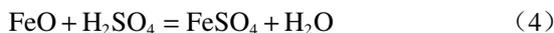


图 3 S-Fe-Ti-H₂O 体系中不同温度下 S 元素存在状态的 E-pH 关系
 Fig. 3 E-pH diagram of the presence of S element at 180 °C (a), 200 °C (b), and 220 °C (c) in S-Fe-Ti-H₂O system

3 钛精矿酸解热力学及升华硫产生机理分析

由钛精矿的成分分析可知, 钛精矿中含有多种化学成分, 因此会在酸解过程中与浓硫酸发生一系列复杂的化学反应。根据反应过程中是否涉及电子转移情况, 将系列反应分为非氧化还原反应(公式(1)~(5))和氧化还原反应(公式(6)~(10))。



根据公式(1)~(10)可以看出, 尾气中几种典型

含硫气体 (SO₂ 和 H₂S) 及单质硫均可能在反应中生成。这里从化学热力学角度出发, 计算上述反应中可以生成单质硫及含硫气体的方程式在不同温度下的吉布斯自由能, 用于判断它们在酸解环境中是否能自发进行, 各具体反应的吉布斯自由能变化如图 4 所示。由此可知, 六个反应的吉布斯自由能在酸解的温度环境下 (180 ~ 220 °C) 均小于零, 所以均能在酸解过程中自发生成含硫气体。其中, 矿物中 FeS、FeO 与硫酸发生非氧化还原反应生成硫酸亚铁、SO₂ 和 H₂S 的趋势最大, 其次, FeS 被硫酸氧化生成 SO₂ 和 S 的趋势也较大。然后, 体系中产生的 SO₂ 与 H₂S 之间, 以及它们和 S 又会与硫酸铁、硫酸发生氧化还原反应, 生成单质硫和 SO₂。因此, 酸解尾气中常常存在气态 S、H₂S 和 SO₂ 等成分, 但是由于 H₂S 能被 SO₂ 氧化为 S, 所以尾气中 H₂S 含量应该较低。由此看来, 尾气中升华硫的来源主要有直接与间接两种方式。直接方式是矿物中的 FeS 被浓硫酸氧化生成 S; 间接方式是矿物中的 FeS 与硫酸反应先生成 H₂S 气体, 然后它又被体系中存在的硫酸铁和 SO₂ 氧化生成 S, 而 SO₂ 主要是由硫酸被还原生成, 因此这里的 S 应该是来源于矿物中的 FeS 和部分硫酸。

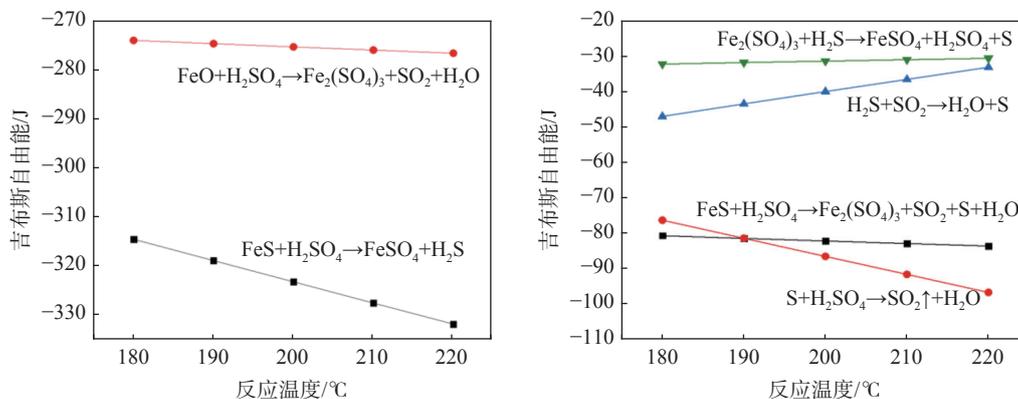


图 4 钛精矿酸解过程中主反应吉布斯自由能的变化
 Fig. 4 Change of Gibbs free energy of the main reaction during acid hydrolysis of titanium concentrate

4 结论

通过对攀枝花钛精矿的物相及化学成分分析,结合钛精矿酸解实际条件,采用电位-pH图与化学热力学方法,对酸解过程尾气中产生的升华硫及其他含硫气体产生的机理进行理论分析。结果表明,尾气中升华硫的来源主要有直接与间接两种方式。直接方式是矿物中的FeS被浓硫酸氧化生成S;间接方式是矿物中的FeS与硫酸反应先生成H₂S气

体,然后它又被体系中存在的硫酸铁和SO₂氧化生成S,而SO₂主要是由硫酸被还原生成,因此这里的S应该是来源于矿物中的FeS和部分硫酸。

当前已经明确升华硫的生成是钛精矿在特定生产环境下由于原料的特性而产生的。在后续工作中,笔者拟探究不同生产因素(反应温度、酸矿比、反应酸浓度等)对升华硫产生量的影响,进而进一步明确影响升华硫的具体因素。

参考文献

- [1] Lu Lu, Zhang Chuanlin, Mi Shaobo. Probing interface structure and cation segregation in (In, Nb) co-doped TiO₂ thin films[J]. *Materials Characterization*, 2022, 191: 112-164.
- [2] Jiang M, Zhang M H, Wang L Z, *et al.* Photocatalytic degradation of xanthate in flotation plant tailings by TiO₂/graphene nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134104.
- [3] Ji R, Xing L, Yang K X, *et al.* Defect and interface co-steering ultra-wide microwave absorption and superior thermal conductance of TiO₂/Fe/C nanocomposites[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 608: 155207.
- [4] Ziental Daniel, Czarczynska-Goslinska Beata, Mlynarczyk Dariusz T, *et al.* Titanium dioxide nanoparticles: Prospects and applications in medicine[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(2): 387.
- [5] Paolini R, Borroni D, Pedferri M, *et al.* Self-cleaning building materials: The multifaceted effects of titanium dioxide[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 182: 126-133.
- [6] Yu X, Jin X, Chen X Y, *et al.* A microorganism bred TiO₂/Au/TiO₂ heterostructure for whispering gallery mode resonance assisted plasmonic photocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2020, 14: 13876-13885.
- [7] Croce P S, Mousavi A. A sustainable sulfate process to produce TiO₂ pigments[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(4): 325-328.
- [8] Zhang L, Hu H P, Liao Z, *et al.* Hydrochloric acid leaching behavior of different treated Panxi ilmenite concentrations[J]. *Hydrometallurgy*, 2011: 40-47.
- [9] Nguyen T H, Lee M S. A review on the recovery of titanium dioxide from ilmenite ores by direct leaching technologies[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2019, 40(4): 231-247.
- [10] Luo Zhiqiang. Application of continuous acidolysis in TiO₂ production by sulfuric acid process[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2012, 44(3): 33-35.
(罗志强. 连续酸解技术在硫酸法钛白生产中的应用[J]. *无机盐工业*, 2012, 44(3): 33-35.)
- [11] Qu Yichen, Zhang Yingying. Study on continuous acidification technology of titanium dioxide by sulfuric acid method[J]. *Research and Development*, 2019, 45(7): 153-154.
(曲以臣, 张盈盈. 硫酸法钛白粉中连续酸解技术研究[J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(7): 153-154.)
- [12] Jia Linie, Liang Bin, Lü Li, *et al.* Beneficiation of titania by sulfuric acid pressure leaching of Panzhihua ilmenite[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 59: 92-98.
- [13] Li Zenghe, Wang Zhencui, Li Ge. Preparation of nano-titanium dioxide from ilmenite using sulfuric acid-decomposition by liquid phase method[J]. *Powder Technology*, 2016, 287: 256-263.
- [14] Wang Haibo, Luo Zhiqiang, Wu Xiaoping, *et al.* Study on the S content of titanium slag acid hydrolysis tail gas[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(4): 92-96.
(王海波, 罗志强, 吴小平, 等. 钛渣酸解尾气S含量研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(4): 92-96.)

编辑 杨冬梅