



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104928485 B

(45)授权公告日 2017.01.04

(21)申请号 201510334434.X

CN 103468962 A, 2013.12.25,

(22)申请日 2015.06.17

CN 103343174 A, 2013.10.09,

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 王敏

申请公布号 CN 104928485 A

(43)申请公布日 2015.09.23

(73)专利权人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路  
253号

(72)发明人 朱云 毛晓勇 施哲 愈小花

(51) Int. Cl.

*C22B 7/04*(2006.01)

*G22B 34/12*(2006.01)

(56)对比文件

US 4304758 A, 1981.12.08, 全文.

CN 103342387 A, 2013.10.09,

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法

(57)摘要

本发明涉及一种含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法,属于冶金工业复杂资源回收与综合利用技术领域。本发明具体涉及一种利用水热法使含钛炉渣(以TiO<sub>2</sub>记含量为24~42wt%)再结晶,形成新的钛铁矿相和非含钛矿相;过滤出剩余硫酸铁水溶,补充硫酸高铁后循环水热法再晶体使用;对再结晶后过滤出的固相物质,进行重选分离出富含钛的钛铁矿(重相)和含钛很低的弃渣(轻相)。本发明反应温度低,反应时间短,工艺流程简单,易于操作,能够大批量处理含钛炉渣,解决了含钛炉渣堆积难以利用的问题。

1. 一种含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法,其特征在于具体步骤如下:

(1) 首先将粒度为140~230目的含钛炉渣按液固比为3:1~6:1mL/g加入到 $\text{FeSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中,在温度为 $110^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 、机械搅拌转速为200~600r/min条件下保温1~4h进行水热再结晶反应,液固分离后得到滤液和滤渣,滤液中补充硫酸亚铁和硫酸高铁后作为后续含钛炉渣水热再结晶反应的溶液;

(2) 将步骤(1)得到的滤渣进行重选,得到含 $\text{TiO}_2$ 50wt%以上的钛精矿重相、中矿和含Ti较低的弃渣轻相;

所述步骤(1) $\text{FeSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中 $\text{FeSO}_4$ 为60~200g/L, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为15~120g/L,pH为0.5~3.5。

2. 根据权利要求1所述的含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法,其特征在于:所述步骤(1)中的含钛炉渣主要物相为钛透辉石和攀钛透辉石矿,主要成分为: $\text{TiO}_2$ 24~42wt%、CaO7~25wt%、 $\text{MgO}$ 2~9wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 7~14wt%、 $\text{SiO}_2$ 18~25wt%和Fe2~12wt%。

## 一种含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法,属于冶金工业复杂资源回收与综合利用技术领域。

### 背景技术

[0002] 我国钛资源丰富,约占全球钛总量的48%。其中以钒钛磁铁矿为主,主要分布在四川攀西地区和河北承德地区。攀西地区钛资源储量约6.01亿t( $\text{TiO}_2$ 计),占全国钛总量的90.54%。目前,开采出的钛矿原矿在进行选矿时,获得含 $\text{TiO}_2$ 高于50%的钛铁矿精矿、含 $\text{TiO}_2$ 约10%却含铁50%的铁精矿和尾矿。钛铁矿精矿已经在生产上用于提取金属钛或氧化钛,尾矿抛去,含 $\text{TiO}_2$ 约10%却含铁50%的铁精矿用于炼铁。在炼铁过程中,钛富集于炉渣中,产出含 $\text{TiO}_2$ 约24~42%却含钙镁硅很高的钛渣。这种含钛较高的炉渣,不能像无钛的炉渣那样送往水泥厂制水泥,堆存占用尾渣库。

[0003] 对于这一问题,前人已有采用含钛炉渣生产二氧化钛、制备合金和光催化剂等的研究报告。现简述如下:

[0004] (a)生产二氧化钛

[0005] 中国专利申请86108511公开了用含钛炼铁高炉渣制取钛白粉的方法。该方法含钛炼铁高炉渣经磨矿、硫酸分解、浸出后液固分离。含钛溶液加晶种热水解、过滤、洗涤、烘干、高温焙解,制得钛白粉。中国专利申请201010576206.0公开了一种利用含钛高炉渣生产二氧化钛的方法。该技术将含钛高炉渣经破碎、球磨和筛分后,置于含有 $\text{NaOH}$ 和 $\text{NaNO}_3$ 的熔盐体系中,在温度为200~700℃条件下反应3小时,获得主要成分为钛酸钠、硅酸钠及偏铝酸钠的中间产物。然后将中间产物在60~75℃的水中洗涤、过滤,可溶的硅酸钠及偏铝酸钠进入含有 $\text{NaOH}$ 和 $\text{NaNO}_3$ 的碱液,固相钛酸钠形成水洗料。碱液经除杂、浓缩后返回所述的熔盐体系中。水洗料用无机酸进行溶解后,加入还原剂进行还原反应后过滤。滤液经水解、过滤,得到偏钛酸产品,煅烧得二氧化钛粉。中国专利申请201110359370.0公开了一种利用含钛高炉渣生产人造金红石的方法。该方法将含钛高炉渣、高钛电炉渣和二氧化硅混合,然后在1500℃~1600℃,空气或氧气气氛下保温0.5h~1h,充分熔融,随后冷却结晶,得到金红石晶体。硫酸法制钛白所用硫酸浓度高,产生大量的废酸,难以处理,环境保护难达到国家标准;亚熔盐法制钛白所用碱量大,生产成本高,碱的循环利用过程复杂。这些方法从经济和环保方面都难以在生产上实现,仍然未解决“含钙镁硅很高的钛渣”利用难题。

[0006] (b)制备合金

[0007] 中国专利申请201310475662.X公开了一种熔融含钛高炉渣综合利用的方法。该方法用熔融含钛高炉渣、铝锭和 $\text{CaO}$ 按一定质量比放入真空炉,真空炉通一定量氩气搅拌进行铝热预还原,预还原完成后,向真空炉内加入一定量的钙粒进行终还原,终还原后的金属液浇铸成硅钛合金铸锭,液态熔渣缓冷磨细形成干渣粉,干渣粉用于浸出 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。中国专利申请201310134315.0公开了一种含钛高炉渣铝热法提钛工艺。该工艺用经破碎磨细预处理后的含钛高炉渣与铝粉为原料,以 $\text{CaO}$ 为助熔剂,混好的配料放入氧化铝坩埚。在常压下,将氧化

铝坩埚放进在氩气保护气氛下的炉温已升至1550℃~1750℃的管式电炉中,保温10~30min。保温结束后,在1600℃下取出,直接放入水中冷却,再放入干燥箱干燥。最后,机械分离渣和合金,分别得到高铝渣和硅钛合金。上述方法生产成本高,处理量小,仍然未解决“含钙镁硅很高的钛渣”利用难题。

[0008] (c)制备光催化剂

[0009] 中国专利200810228930.7公开了一种具有可见光催化活性的改性含钛高炉渣催化剂的制备方法。该方法用硫酸铵与含钛高炉渣微粒混合,球磨后,在300~700℃温度下焙烧1~4小时,冷却至室温,获得具有可见光催化活性的改性含钛高炉渣催化剂。中国专利201210366833.0公开了一种具有可见光催化活性氮有机改性含钛高炉渣催化剂的制备方法。该方法将含钛高炉渣破碎、筛选后,与工业用尿素混合研磨,在混合粉末中加入无水乙醇超声分散,得到混合浆料。然后,混合浆料经搅拌,干燥,球磨,压成片状后焙烧,冷却,再研磨至0.5~50um,获得具有可见光催化活性氮有机改性含钛高炉渣催化剂。上述方法仍然未解决“含钙镁硅很高的钛渣”利用难题。

[0010] 含钛炉渣中的钛在多种矿物中弥散分布,TiO<sub>2</sub>含量均匀。含钙镁硅很高的钛渣经过“缓慢冷却,再选矿”的方法不能将含钛组分与钙镁硅组分相分离,TiO<sub>2</sub>含量仍然均匀于各种颗粒内。目前尚无经济有效的方法回收其中的钛,造成大量含钛炉渣的堆积,不仅占用土地,而且也造成了极大的资源的浪费。“含钙镁硅很高的钛渣利用”问题一直到现在还没有解决。

## 发明内容

[0011] 针对上述现有技术存在的问题及不足,本发明提供一种含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法。该方法包括“含钛炉渣水热再结晶”和“重选”两个主要过程,(1)“含钛炉渣水热再结晶”过程:利用硫酸亚铁-硫酸高铁水溶为介质进行水热法再结晶,使含钛炉渣中的含钛矿物与氧化钙、氧化硅组分重新结合,再结晶形成新的钛铁矿相和非含钛矿相;(2)“重选”过程:对含钛炉渣经过结晶后过滤出的固相物质,根据钛铁矿颗粒与含氧化钙、氧化硅组分颗粒的密度差异,进行重选分离出富含钛的钛铁矿(重相)和含钛很低的弃渣(轻相),本发明通过以下技术方案实现。

[0012] 一种含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法,其具体步骤如下:

[0013] (1)首先将粒度为140~230目的含钛炉渣按液固比为3:1~6:1ml/g加入到FeSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中,在温度为110℃~200℃、机械搅拌转速为200~600r/min条件下保温1~4h进行水热再结晶反应,液固分离后得到滤液和滤渣,滤液中补充硫酸亚铁和硫酸高铁后作为后续含钛炉渣水热再结晶的反应溶液;

[0014] (2)将步骤(1)得到的滤渣进行重选,得到含TiO<sub>2</sub>50wt%以上的钛精矿重相、中矿(比重中等相)和含Ti较低的弃渣轻相。

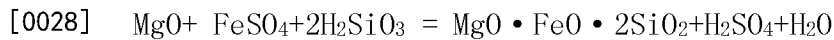
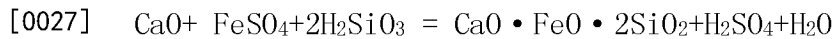
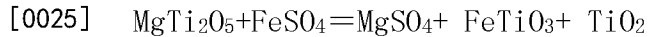
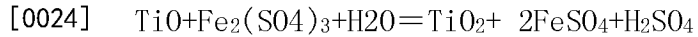
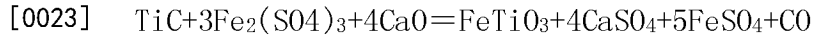
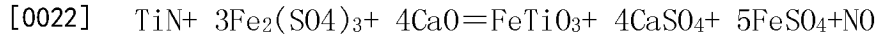
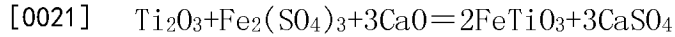
[0015] 所述步骤(1)中的含钛炉渣主要物相为钛透辉石和攀钛透辉石矿,主要成分为:TiO<sub>2</sub>24~42wt%、CaO7~25wt%、MgO2~9wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7~14wt%、SiO<sub>2</sub>18~25wt%和Fe2~12wt%。

[0016] 所述步骤(1)FeSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中FeSO<sub>4</sub>为60~200g/L,Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>为15~120g/L,pH为0.5~3.5。

[0017] 上述中矿返回步骤(1)中作为进行水热反应的结晶中心。

[0018] 本发明的发明原理为：

[0019] “含钛炉渣水热再结晶”过程中以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为氧化剂，可使含钛炉渣中赋存在富钛透辉石、攀钛透辉石中的部分低价钛氧化成 $\text{Ti}^{4+}$ ，破坏原有的化学结构，水热法再结晶。发生化学式：



[0029] 通过上述系列冶金反应，形成富含钛的颗粒群与富含氧化钙、氧化硅的颗粒全体。富含钛的颗粒群与富含氧化钙、氧化硅的颗粒全体存在比重差，用普通重选方法进行分离。

[0030] 本发明的有益效果是：

[0031] (1)在水热反应过程中，含钛炉渣在以 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 为介质和活化剂的条件下与溶液中的硫酸亚铁和硫酸铁发生相互作用，促使炉渣矿相晶体解离。在晶体解离的同时，发生重结晶反应，形成富含钛的颗粒群与富含氧化钙、氧化硅的颗粒，实现了矿相重构。原钛在多种矿物中均匀分布的含钛炉渣，经过水热再结晶， $\text{TiO}_2$ 含量在比重大的颗粒中富集。重选可以获得 $\text{TiO}_2$ 含量 $\geq 50\%$ 的钛铁矿精矿，并产出含 $\text{TiO}_2$ 含量 $\leq 15\%$ 的无害弃渣。回收了钛资源。

[0032] (2)水热再结晶-重选回收钛资源的成本低。水热再结晶-重选回收钛资源，仅消耗硫酸亚铁和硫酸高铁，水蒸气和未反应完的硫酸亚铁和硫酸高铁水溶液循环使用，从原材料消耗上大幅度降低了回收成本。

[0033] (3)水热再结晶-重选回收钛资源的环境友好性。反应过程产出富含氧化钙、氧化硅的颗粒全体，成分与普通高炉渣相近，可以作为水泥厂的原料开路。本发明以稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 作为反应介质和活化剂，所用硫酸浓度低，而且可循环使用，不存在废酸和污染环境等问题。

[0034] (4)本发明反应温度低，反应时间短，工艺流程简单，易于操作。能够大批量处理含钛炉渣，解决了含钛炉渣堆积难以利用的问题。

[0035] (5)本发明产品为高品位的钛铁矿精矿，可直接用于生产高钛渣，具有很高的工业应用前景。

## 具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施方式，对本发明作进一步说明。

[0037] 实施例1

[0038] 该含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法，其具体步骤如下：

[0039] (1)首先将粒度为200~230目的100g含钛炉渣按液固比为3:1ml/g加入到300mL  $\text{FeSO}_4$ - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中，在温度为150℃、机械搅拌转速为200r/min条件下保温3h进行水热再结晶反应，液固分离后得到127.9g滤渣和滤液，滤液中补充硫酸亚铁和硫酸高

铁后作为后续含钛炉渣水热再结晶反应的浸出剂;其中含钛炉渣物相为富钛透辉石和攀钛透辉石矿,主要成分为:TiO<sub>2</sub>41.92wt%、CaO7.24wt%、MgO2.44wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7.24wt%、SiO<sub>2</sub>19.92wt%、Fe11.85wt%和14wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;FeSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中FeSO<sub>4</sub>为200g/L,Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>为20g/L,pH为2;

[0040] (2)将步骤(1)得到的127.9g滤渣进行重选。用耐磨螺旋溜进行重选,螺旋溜倾角3°,矿浆浓度250g/L至350g/L,每平方米截面矿浆流速0.80~2.20m/s,得到54.5g钛精矿重相(含TiO<sub>2</sub>50.13wt%),29g中矿(含TiO<sub>2</sub>32.41wt%)和44.4g的弃渣轻相(含TiO<sub>2</sub>13.92wt%),钛的回收率为87.59%。

[0041] 实施例2

[0042] 该含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法,其具体步骤如下:

[0043] (1)首先将粒度为140~170目的100g含钛炉渣按液固比为6:1ml/g加入到600mL FeSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中,在温度为200℃、机械搅拌转速为300r/min条件下保温3h进行水热再结晶反应,液固分离后得到112.7g滤渣和滤液,滤液中补充硫酸亚铁和硫酸高铁后作为后续含钛炉渣水热再结晶反应的浸出剂;其中含钛炉渣物相为钛透辉石和攀钛透辉石矿,主要成分为:TiO<sub>2</sub>41.92wt%、CaO7.24wt%、MgO2.44wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7.24wt%、SiO<sub>2</sub>19.92wt%、Fe11.85wt%和14wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;FeSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中FeSO<sub>4</sub>为200g/L,Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>为120g/L,pH为3.5;

[0044] (2)将步骤(1)得到的112.7g滤渣进行重选。用耐磨螺旋溜进行重选,螺旋溜倾角3°,矿浆浓度250g/L至350g/L,每平方米截面矿浆流速0.80~2.20m/s,得到45.1g钛精矿重相(含TiO<sub>2</sub>51.27wt%),29.8g中矿(含TiO<sub>2</sub>47.17wt%)和37.8g的弃渣轻相(含TiO<sub>2</sub>12.47wt%),钛的回收率为88.69%。

[0045] 实施例3

[0046] 该含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法,其具体步骤如下:

[0047] (1)首先将粒度为170~200目的100g含钛炉渣按液固比为5:1ml/g加入到500mL FeSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中,在温度为175℃、机械搅拌转速为600r/min条件下保温3h进行水热再结晶反应,液固分离后得到115.8g滤渣和滤液,滤液中补充硫酸高铁后作为后续含钛炉渣水热再结晶反应的浸出剂;其中含钛炉渣物相为钛透辉石和攀钛透辉石矿,主要成分为:TiO<sub>2</sub>41.92wt%、CaO7.24wt%、MgO2.44wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7.24wt%、SiO<sub>2</sub>19.92wt%、Fe11.85wt%和14wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;FeSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中FeSO<sub>4</sub>为60g/L,Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>为20g/L,pH为0.5;

[0048] (2)将步骤(1)得到的115.8g滤渣进行重选。用耐磨螺旋溜进行重选,螺旋溜倾角3°,矿浆浓度250g/L至350g/L,每平方米截面矿浆流速0.80~2.20m/s,得到46.6g钛精矿重相(含TiO<sub>2</sub>50.87wt%),28.3g中矿(含TiO<sub>2</sub>46.39wt%)和40.9g的弃渣轻相(含TiO<sub>2</sub>12.02wt%),钛的回收率为87.87%。

[0049] 实施例4

[0050] 该含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法,其具体步骤如下:

[0051] (1)首先将粒度为200~230目的100g含钛炉渣按液固比为4:1ml/g加入到400mL FeSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中,在温度为150℃、机械搅拌转速为300r/min条件下保温1h进行水热再结晶反应,液固分离后得到112.7g滤渣和滤液,滤液中补充硫酸高铁后作为后

续含钛炉渣水热再结晶反应的浸出剂;其中含钛炉渣物相为钛透辉石和攀钛透辉石矿,主要成分为: $\text{TiO}_2$ 28.26wt%、CaO18.24wt%、MgO8.99wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 13.56wt%、 $\text{SiO}_2$ 18wt%和Fe2.21wt%; $\text{FeSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中 $\text{FeSO}_4$ 为60g/L, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为80g/L,pH为2;

[0052] (2)将步骤(1)得到的112.7 g滤渣进行重选。用耐磨螺旋溜进行重选,螺旋溜倾角 $3^\circ$ ,矿浆浓度250g/L至350g/L,每平方米截面矿浆流速0.80~2.20m/s,得到32.3g钛精矿重相(含 $\text{TiO}_2$ 50.11wt%),23.9g中矿(含 $\text{TiO}_2$ 17.03wt%)和56.5g的弃渣轻相(含 $\text{TiO}_2$ 14.13wt%),钛的回收率为71.68%。

[0053] 实施例5

[0054] 该含钛炉渣再结晶-重选回收钛的方法,其具体步骤如下:

[0055] (1)首先将粒度为200~230目的100g含钛炉渣按液固比为4:1ml/g加入到400mL  $\text{FeSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中,在温度为 $110^\circ\text{C}$ 、机械搅拌转速为600r/min条件下保温4h进行水热再结晶反应,液固分离后得到112.7g滤渣和滤液,滤液中补充硫酸高铁后作为后续含钛炉渣水热再结晶反应的浸出剂;其中含钛炉渣物相为钛透辉石和攀钛透辉石矿,主要成分为: $\text{TiO}_2$ 28.26wt%、CaO18.24wt%、MgO8.99wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 13.56wt%、 $\text{SiO}_2$ 18wt%和Fe2.21wt%; $\text{FeSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中 $\text{FeSO}_4$ 为200g/L, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为120g/L,pH为3.5;

[0056] (2)将步骤(1)得到的112.7g滤渣进行重选。用耐磨螺旋溜进行重选,螺旋溜倾角 $3^\circ$ ,矿浆浓度250g/L至350g/L,每平方米截面矿浆流速0.80~2.20m/s,得到30.1g钛精矿重相(含 $\text{TiO}_2$ 50.61wt%),29.8g中矿(含 $\text{TiO}_2$ 20.25wt%)和52.8g的弃渣轻相(含 $\text{TiO}_2$ 13.17wt%),钛的回收率为75.26%。

[0057] 以上对本发明的具体实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。