



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119372485 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 28

(21) 申请号 202411497826.3

C22B 7/04 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.16

C22B 26/20 (2006.01)

(30) 优先权数据

C22B 21/00 (2006.01)

749209 2018.12.14 NZ

C22B 26/22 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

C01G 23/053 (2006.01)

201980082871.3 2019.12.16

C01F 5/40 (2006.01)

C01F 11/46 (2006.01)

(71) 申请人 阿瓦塔纳有限公司

地址 新西兰奥克兰

(72) 发明人 C·S·麦克尼科 M·S·阿里

J·T·赫罗尔德 D·J·哈塞尔

(74) 专利代理机构 北京市路盛律师事务所

11326

专利代理师 魏望羊 李宓

(51) Int. Cl.

C22B 34/12 (2006.01)

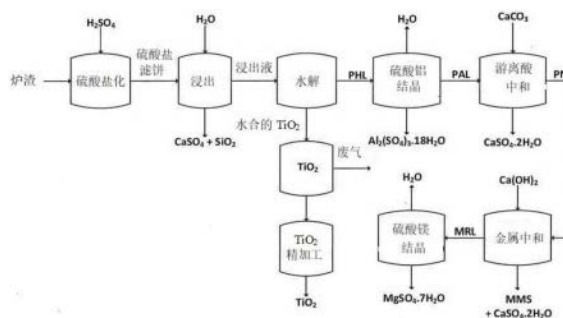
权利要求书3页 说明书39页 附图3页

(54) 发明名称

从含钛材料中提取产品的方法

(57) 摘要

本发明涉及从含钛材料或在生产二氧化钛的方法中产生的组合物提取产品的方法,更具体地但非唯一地,本发明涉及从炼铁炉渣中提取二氧化钛和/或一种或多种其他产品的方法。



1. 一种用于从包含钙钛矿的含钛材料中回收一种或多种产品的方法,所述方法包括:
 - a) 使所述含钛材料与硫酸接触以形成至少包含硫酸氧钛的滤饼;
 - b) 使所述滤饼与水和/或稀硫酸接触以形成至少包含硫酸氧钛的硫酸化的悬浮液;
 - c) 从所述硫酸化的悬浮液中的液体中分离固体以产生至少包含硫酸氧钛的第一渗透物(LL)和至少包含硫酸钙和二氧化硅的第一渗余物;和
 - d) 水解在所述第一渗透物中的硫酸氧钛以产生包含二氧化钛水合物的第一液体;
 - e) 从所述第一液体中分离二氧化钛水合物以产生二氧化钛水合物和至少包含硫酸铝的第二液体(PHL);
 - f) 从所述第二液体(PHL)中分离出硫酸铝以产生硫酸铝和包含混合的金属硫酸盐的第三液体(PAL);或
 - d') 从所述第一渗透物(LL)中分离硫酸铝以产生硫酸铝和至少包含硫酸氧钛的第一液体;
 - e') 水解在所述第一液体中的硫酸氧钛以产生包含二氧化钛水合物的第二液体(PHL);
 - f') 从所述第二液体(PHL)中分离二氧化钛水合物以产生二氧化钛水合物和包含混合的金属硫酸盐的第三液体(PAL),其中进行步骤d)、e)和f)或步骤d')、e')和f'),
其中使所述含钛材料与硫酸以约0.75:1至约2:1的质量比接触。
2. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括以下步骤:
 - g) 将碳酸钙和所述第三液体组合以产生第一组合物,所述第一组合物包括含有硫酸钙的混合的金属硫酸盐。
3. 根据权利要求2所述的方法,所述方法还包括以下步骤:
 - h) 从所述第一组合物中分离硫酸钙以产生硫酸钙和包含混合的金属硫酸盐的第四液体。
4. 根据权利要求3所述的方法,所述方法还包括以下步骤:
 - i) 从所述第四液体中分离硫酸镁以产生硫酸镁和包含混合的金属硫酸盐的第五液体(PML)。
5. 根据权利要求4所述的方法,所述方法还包括以下步骤:
 - j) 将氢氧化钙和所述第五液体组合以产生包含混合的金属氢氧化物和/或氧化物和硫酸钙的第二组合物,或者将氢氧化镁和第五液体组合以产生包含混合的金属氢氧化物和/或氧化物的第二组合物。
6. 根据权利要求5所述的方法,所述方法还包括以下步骤:
 - k) 从所述第二组合物中回收所述混合的金属氧化物和/或氢氧化物或者回收所述混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙以产生混合的金属固体。
7. 根据权利要求3所述的方法,所述方法还包括以下步骤:
 - i) 将氢氧化钙和所述第四液体组合以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物、硫酸钙和硫酸镁的第二组合物,或者将氢氧化镁和所述第四液体组合以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸镁的第二组合物。
8. 根据权利要求7所述的方法,所述方法还包括以下步骤:
 - j) 从所述第二组合物中分离所述混合的金属氧化物和/或氢氧化物或者分离所述混合

的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙,以产生混合的金属固体或者混合的金属固体和硫酸钙以及包含硫酸镁的第五液体。

9. 根据权利要求8所述的方法,所述方法还包括以下步骤:

k) 从所述第五液体中回收硫酸镁以产生硫酸镁。

10. 根据权利要求2所述的方法,其中步骤g) 中的条件为使得钛为 Ti^{4+} 的形式且铁为 Fe^{2+} 的形式以产生包含硫酸钙和一种或多种钛的氧化物和/或氢氧化物的第一组合物,并且然后可选地从所述第一组合物中分离硫酸钙和一种或多种钛的氧化物和/或氢氧化物,以产生硫酸钙和一种或多种钛的氧化物和/或氢氧化物,以及包含混合的金属硫酸盐的第四液体。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述方法还包括煅烧所述水合二氧化钛以产生二氧化钛的步骤。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述含钛材料选自包括以下的组:炼铁炉渣、熔炉渣、高炉炉渣、钒钛磁铁矿、钒钛磁铁矿炉渣或它们的两种或更多种的组合。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中,进行步骤a),使得所述组合的含钛材料和硫酸达到约 $130^{\circ}C$ 至约 $250^{\circ}C$ 的温度。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所使用的硫酸的浓度为至少约60%。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤a) 进行约30分钟至约4小时的时间。

16. 一种用于从由生产二氧化钛的硫酸化工艺得到的组合物中回收一种或多种产品的方法,所述方法至少包括以下步骤:

a) 将碳酸钙和所述组合物组合以产生包含硫酸钙的组合物(A);和

b) 从所述第二组合物(A)中分离硫酸钙以产生硫酸钙和包含混合的金属硫酸盐的组合物(B),所述金属硫酸盐包含硫酸镁,

其中将碳酸钙和所述组合物组合,使得pH为约1至约4,并且其中氧化还原电位(ORP)为约200mV至约300mV。

17. 根据权利要求16所述的方法,所述方法还包括以下步骤:

c) 从组合物(B)中分离硫酸镁以产生硫酸镁和包含混合的金属硫酸盐的组合物(C)。

18. 根据权利要求17所述的方法,所述方法还包括以下步骤:

d) 将氢氧化钙和所述组合物(C)组合以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙的组合物(D);或

d1) 将氢氧化镁与所述组合物(C)组合以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物的组合物(D)。

19. 根据权利要求18所述的方法,所述方法还包括以下步骤:

e) 从所述组合物(D)中回收混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙,或回收混合的金属氧化物和/或氢氧化物,以产生混合的金属固体或包含硫酸钙的混合的金属固体。

20. 根据权利要求16所述的方法,所述方法还包括以下步骤:

c) 将氢氧化钙与所述组合物(B)组合以产生包含硫酸镁、混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙的组合物(C');或者

c1) 将氢氧化镁与所述组合物(B)组合以产生包含硫酸镁和混合的金属氧化物和/或氢氧化物的组合物(C')。

21. 根据权利要求20所述的方法,所述方法还包括以下步骤:

d) 从所述组合物(C')中分离所述混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙,或分离所述混合的金属氧化物和/或氢氧化物,以产生包含硫酸钙的混合的金属固体或者混合的金属固体以及包含硫酸镁的组合物(D')。

22. 根据权利要求21所述的方法,所述方法还包括以下步骤:

e) 从组合物(D')中回收硫酸镁以产生硫酸镁。

23. 根据权利要求16所述的方法,其中,所述条件为使得钛为 Ti^{4+} 形式且铁为 Fe^{2+} 形式以产生包含硫酸钙和一种或多种钛的氧化物和/或氢氧化物的组合物(A)。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述方法还包括从组合物(A)中分离硫酸钙和一种或多种钛的氧化物和/或氢氧化物以产生硫酸钙和一种或多种钛的氧化物和/或氢氧化物以及包含混合的金属硫酸盐组合物(B)。

从含钛材料中提取产品的方法

[0001] 本申请是申请日为2019年12月16日,国际申请号PCT/NZ2019/050159,国家申请号为201980082871.3,发明名称为“从含钛材料中提取产品的方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及从含钛材料或在生产二氧化钛的工艺中产生的组合物提取产品的工艺,更具体地但非唯一地,本发明涉及从炼铁炉渣(iron making slag)中提取二氧化钛和/或一种或多种其他产品的工艺。

背景技术

[0003] 目前无法通过经济上可行的和/或对环境友好的手段从大量的矿物储备中回收有价值的成分。原因之一是矿物储备中此类成分的等级太低,导致高的废液或副产物产生率。另一个问题可能是矿物结构中此类成分的难熔特性,使其难以回收。另外,从矿物储备中回收有价值成分的传统方法通常需要大量的能量和大量有害化学物质的使用,从而导致需要处理大量废料和潜在的有毒产物。

[0004] 熔炉炉渣是在铁和钢制造过程中产生的副产物,是一种含有低等级的商业上有价值的成分(包括钛、铝和镁)的矿物。在生产熔融生铁时,杂质会作为熔炉炉渣去除。对于某些沉积物,炉渣主要是钙钛矿(钛酸钙),且可能含有20%至40%的二氧化钛。

[0005] 已知的熔炉炉渣提取工艺集中在钛的提取上,这是因为钛在炉渣中具有最高的浓度和最高的价值。钛是一种有价值的颜料,用于许多商业应用中,例如生产油漆、纸张、水泥和聚合物。在熔炉炉渣中,钛以钙钛矿的形式存在,钙钛矿是难以回收的钛-钙氧化物晶体结构。钛还以钙钛矿的形式存在于许多天然存在的矿石中。

[0006] 从钙钛矿中提取钛的已知方法的实例包括在电炉中使钙钛矿与碳在高温下反应以生产碳化钛。然后将碳化钛氯化以生产四氯化钛。遗憾的是,该方法是能源密集型的并且所产生的碳化物具有极高的熔点,这带来了炉中的处置问题。

[0007] 从钙钛矿中提取钛的另一种方法是在CA1,052,581中公开的方法。在这种方法中,钙钛矿通过在硫化氢气体中于1200°C焙烧来处理。随后浸出以去除钙和铁的硫化物,留下氧化钛形式的钛。该工艺的缺点是高温和使用高毒性气体。

[0008] 从矿物中回收钛的其他方法包括称为“硫酸化工艺”和“氯化工艺”的工艺。在硫酸化工艺中,矿物原料用浓硫酸(H_2SO_4)处理,然后有选择地萃取硫酸氧钛($TiOSO_4$)并转化为二氧化钛。在氯化工艺中,原料中的二氧化钛被碳还原,然后再次被氯氧化。蒸馏出液态 $TiCl_4$,然后在纯氧火焰中或在1200-1700°C的温度下的等离子体中将其转化回 TiO_2 。氯化工艺要求较纯净的矿石或金红石作为原料,而这种原料比其他原料要少得多。原料必须至少含有70%的金红石。

[0009] 硫酸化工艺和氯化工艺通常是对钛铁矿实施的,钛铁矿是理想化的分子式为 $FeTiO_3$ 的钛铁氧化物矿物,从该矿物中可以更容易地回收钛。已经提出了硫酸盐工艺用于从钙钛矿中提取钛。

[0010] 即使对从矿物中提取可销售产品的工艺进行很小的改进也会对这种工艺的效率,尤其是商业可行性产生重大影响。

[0011] 目的

[0012] 本发明的目的是提供一种从包含钙钛矿的含钛材料或在生产二氧化钛的工艺中产生的组合物中回收一种或多种产品的改进的方法,或至少向公众提供一种有用的选择。

发明内容

[0013] 在第一方面,本发明提供了一种用于从包含钙钛矿的含钛材料中回收一种或多种产品的方法,所述方法包括:

[0014] a) 使所述含钛材料与硫酸接触以形成至少包含硫酸氧钛的滤饼

[0015] b) 使所述滤饼与水 and/或稀硫酸接触以形成至少包含硫酸氧钛的硫酸化的悬浮液

[0016] c) 从所述硫酸化的悬浮液的液体中分离固体以产生至少包含硫酸氧钛的第一渗透物(LL)和至少包含硫酸钙和二氧化硅的第一渗余物

[0017] d) 水解在所述第一渗透物中的硫酸氧钛以产生包含二氧化钛水合物的第一液体

[0018] e) 从所述第一液体中分离二氧化钛水合物以产生二氧化钛水合物和至少包含硫酸铝的第二液体(PHL)

[0019] f) 从所述第二液体(PHL)中分离出硫酸铝以产生硫酸铝和包含混合的金属硫酸盐的第三液体(PAL)。

[0020] 在第一方面的一个实施方案中,所述方法还包括以下步骤:

[0021] g) 将碳酸钙和所述第三液体(PAL)组合以产生第一组合物(PAL'),所述第一组合物包括含有硫酸钙的混合的金属硫酸盐。

[0022] 在第一方面的另一个实施方案中,所述方法还包括以下步骤:

[0023] h) 从所述第一组合物(PAL')中分离硫酸钙以产生硫酸钙和包含混合的金属硫酸盐的第四液体(PNL)。

[0024] 在第一方面的另一个实施方案中,所述方法还包括以下步骤:

[0025] i) 从所述第四液体(PNL)中分离硫酸镁以产生硫酸镁和包含混合的金属硫酸盐的第五液体(PML)。

[0026] 在第一方面的另一个实施方案中,所述方法还包括以下步骤:

[0027] j) 将氢氧化钙和所述第五液体(PML)组合以产生包含混合的金属氢氧化物和/或氧化物和硫酸钙的第二组合物(PML'),或者将氢氧化镁和第五液体(PML)组合以产生包含混合的金属氢氧化物和/或氧化物的第二组合物(PML')。

[0028] 在第一方面的另一个实施方案中,该方法还包括以下步骤:

[0029] k) 从所述第二组合物(PML')中回收所述混合的金属氧化物和/或氢氧化物,或者回收所述混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙以产生混合的金属固体。

[0030] 在第一方面的另一个实施方案中,该方法包括以下替代步骤i):

[0031] i) 将氢氧化钙和所述第四液体(PNL)组合以产生包含混合的金属氧化物和/或氧化物、硫酸钙和硫酸镁的第二组合物(PNL'),或将氢氧化镁和第四液体(PNL)组合以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸镁的第二组合物(PNL')。

[0032] 在紧接在前的段落中描述的第一方面的另一个实施方案中,该方法还包括以下替

代步骤j)：

[0033] j) 从所述第二组合物(PNL')中分离所述混合的金属氧化物和/或氢氧化物或者分离所述混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙,以产生混合的金属固体或者包含硫酸钙的混合的金属固体以及包含硫酸镁的第五液体(MRL)。

[0034] 在紧接在前的段落中描述的第一方面的另一个实施方案中,该方法还包括以下替代步骤k)：

[0035] k) 从所述第五液体(MRL)中回收硫酸镁以产生硫酸镁。

[0036] 在第二方面,本发明提供了一种用于从包含钙钛矿的含钛材料中回收一种或多种产品的方法,该方法包括：

[0037] a) 使所述含钛材料与硫酸接触以形成至少包含硫酸氧钛的滤饼

[0038] b) 使所述滤饼与水 and/或稀硫酸接触以形成至少包含硫酸氧钛的硫酸化的悬浮液

[0039] c) 从所述硫酸化的悬浮液中的液体中分离固体以产生至少包含硫酸氧钛的第一渗透物(LL)和至少包含硫酸钙和二氧化硅的第一渗余物

[0040] d) 从所述第一渗透物(LL)中分离硫酸铝以产生硫酸铝和至少包含硫酸氧钛的第一液体

[0041] e) 水解所述第一液体中的硫酸氧钛以产生包含二氧化钛水合物的第二液体(PHL)

[0042] f) 从所述第二液体(PHL)中分离二氧化钛水合物以产生二氧化钛水合物和包含混合的金属硫酸盐的第三液体(PAL)。

[0043] 在第二方面的一个实施方案中,该方法还包括以下步骤：

[0044] g) 将碳酸钙和所述第三液体(PAL)组合以产生包括含有硫酸钙的混合的金属硫酸盐的第一组合物(PAL')。

[0045] 在第二方面的另一个实施方案中,该方法还包括以下步骤：

[0046] h) 从所述第一组合物(PAL')中分离硫酸钙以产生硫酸钙和包含混合的金属硫酸盐的第四液体(PNL)。

[0047] 在第二方面的另一个实施方案中,该方法还包括以下步骤：

[0048] i) 从所述第四液体(PNL)中分离硫酸镁以产生硫酸镁和包含混合的金属硫酸盐的第五液体(PML)。

[0049] 在第二方面的另一个实施方案中,该方法还包括以下步骤：

[0050] j) 将氢氧化钙和所述第五液体(PML)组合以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙的第二组合物(PML'),或者将氢氧化镁和所述第五液体(PML)组合以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物的第二组合物(PML')。

[0051] 在第二方面的另一个实施方案中,该方法还包括以下步骤：

[0052] k) 从所述第二组合物(PML')中回收所述混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙,或者回收所述混合的金属氧化物和/或氢氧化物,以产生混合的金属固体或包含硫酸钙的混合的金属固体。

[0053] 在第二方面的另一个实施方案中,该方法还包括以下替代步骤i)：

[0054] i) 将氢氧化钙与所述第四液体(PNL)组合以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物、硫酸钙和硫酸镁的第二组合物(PNL'),或将氢氧化镁和所述第四液体(PNL)组合以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸镁的第二组合物(PNL')。

[0055] 在紧接在前的段落中描述的第二方面的另一个实施方案中,该方法还包括以下替代步骤j):

[0056] j) 从所述第二组合物(PNL')中分离混合的金属氧化物和/或氢氧化物,或者分离混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙,以产生混合的金属固体,或包含硫酸钙的混合的金属固体和包含硫酸镁的第五液体(MRL)。

[0057] 在紧接在前的段落中描述的第二方面的另一个实施方案中,该方法还包括以下替代步骤k):

[0058] k) 从所述第五液体(MRL)中回收硫酸镁以产生硫酸镁。

[0059] 在第一或第二方面的一个实施方案中,组合碳酸钙和第三液体(PAL)以产生第一组合物(PAL')的步骤是在以下条件下进行的:钛处于 Ti^{4+} 态而铁处于 Fe^{2+} 以产生包含硫酸钙、一种或多种钛氧化物和/或氢氧化物以及混合的金属硫酸盐的第一组合物。在一个实施方案中,第一组合物还包含一种或多种氧化铝和/或氢氧化物。在该实施方案中,该方法可以进一步包括以下步骤:从组合物中分离出硫酸钙、一种或多种铝和/或钛的氧化物和/或氢氧化物以产生硫酸钙、以及一种或多种铝和/或钛的氧化物和/或氢氧化物和包含混合的金属硫酸盐的第四液体(PNL)。在一个实施方案中,该步骤在约270mV的ORP下进行。

[0060] 在第一或第二方面的一个实施方案中,一种或多种产品选自由二氧化钛、第一渗余物、硫酸钙、二氧化硅、硫酸铝、硫酸镁,以及混合的金属固体组成的组。在另一个实施方案中,一种或多种产品进一步选自在本发明的第一或第二方面的方法中产生的或在本文进一步描述的方法中产生的一种或多种液体或组合物。

[0061] 在第一方面或第二方面的一个实施方案中,在该工艺中回收两种、三种、四种、五种、六种或七种产品的组合。在一个实施方案中,回收二氧化钛和硫酸铝的组合。在另一个实施方案中,回收二氧化钛和硫酸镁的组合。在另一个实施方案中,回收二氧化钛、硫酸镁和硫酸铝的组合。在一个实施方案中,回收二氧化钛、硫酸镁、硫酸铝和硫酸钙的组合。在优选的实施方案中,在本发明的方法中回收二氧化钛、硫酸钙、二氧化硅、硫酸铝、硫酸镁和混合的金属固体的组合。在优选的实施方案中,在本发明的方法中回收二氧化钛、第一渗余物、硫酸钙、硫酸铝、硫酸镁和混合的金属固体的组合。

[0062] 在一个实施方案中,以水合二氧化钛的形式回收二氧化钛。在某些实施方案中,在方法的一个或多个步骤中以 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的形式(例如,从第一或第二组合物)回收 $CaSO_4$ 。在某些实施方案中,以 $Al_2(SO_4)_3 \cdot XH_2O$ 的形式回收硫酸铝(例如,从第二液体(PHL)或第一渗透物(LL)中),其中X为14至18。在某些实施方案中,硫酸镁以 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 或 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 或 $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ 的形式回收(例如,从第四液体(PNL)或第五液体(MRL)中)。

[0063] 在第一或第二方面的一个实施方案中,从组合物或液体中分离出的二氧化钛水合物、硫酸钙、二氧化硅、硫酸铝、硫酸镁或混合的金属氧化物和/或氢氧化物为沉淀形式。在某些实施方案中,分离二氧化钛水合物、硫酸钙、二氧化硅、第一渗余物、硫酸铝、硫酸镁或混合的金属氧化物和/或氢氧化物中的一种或多种的步骤包括过滤、离心、蒸发、沉降和/或水力旋流分离中的一种或多种。在某些实施方案中,使用连续分离方法。

[0064] 在第一或第二方面的一个实施方案中,从硫酸化的悬浮液的液体中分离固体的步骤包括过滤硫酸化的悬浮液。

[0065] 在第一或第二方面的一个实施方案中,从液体中分离出二氧化钛水合物的步骤包

括从液体中过滤出二氧化钛水合物的步骤。

[0066] 在第一或第二方面的一个实施方案中,从第一组合物中分离出 CaSO_4 的步骤包括过滤第一组合物。

[0067] 在第一或第二方面的一个实施方案中,从第二组合物(PNL'或PML')中分离出混合的金属氢氧化物和/或氧化物或混合的金属氢氧化物和/或氧化物和硫酸钙的步骤包括蒸发和/或过滤第二组合物。

[0068] 在第一或第二方面的一个实施方案中,以约0.75:1至约2:1的硫酸与含钛材料的比使含钛材料和硫酸接触。在优选的实施方案中,硫酸与含钛材料的比为约1.3:1至约1.7:1。

[0069] 在第一或第二方面的一个实施方案中,所采用的硫酸的浓度优选为至少约60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或至少约98%。在优选的实施方案中,所采用的硫酸的浓度为约75%至约98%,更优选约80%至约95%或约80%至约90%。

[0070] 在第一或第二方面的另一个实施方案中,进行步骤a),使得组合的含钛材料和硫酸达到约130°C至约250°C的温度。在优选的实施方案中,温度是约130°C至约220°C。在另一个优选的实施方案中,温度为约170°C或约180至约210°C。

[0071] 在第一或第二方面的一个实施方案中,进行步骤a)(即,将混合物保持在温度下),或将硫酸化的混合物包含在反应器内,持续约30分钟至约4小时的时间。在一个优选的实施方案中,反应进行长达约3小时的时间。在另一个优选的实施方案中,反应进行长达约2小时。

[0072] 在第一方面或第二方面的一个实施方案中,含钛材料包括一定水平的二氧化钛,如本文的详细描述中所述的。在另一个实施方案中,该材料包含一定水平的氧化钙,如本文的详细描述中所述的。在另一个实施方案中,该材料包含氧化铝、氧化镁和二氧化硅中的至少一种或多种,其含量如本文详细描述中所述的。

[0073] 在第一或第二方面的一个实施方案中,含钛材料具有二氧化钛与氧化钙,二氧化钛与氧化铝和/或二氧化钛与氧化镁的如本文的详细描述中所述的比。

[0074] 在第一或第二方面的一个实施方案中,该方法进一步包括煅烧回收的二氧化钛水合物以形成煅烧的二氧化钛的步骤。在一个优选的实施方案中,将煅烧的二氧化钛研磨、涂覆、洗涤、干燥和/或微粉化。在一个实施方案中,二氧化钛是颜料级的。

[0075] 在第一或第二方面的一个实施方案中,从本发明的方法回收的二氧化钛(水合物或其他)适合用作二氧化钛颜料制造工艺的原料。

[0076] 在第一或第二方面的一个实施方案中,包含钙钛矿的含钛材料选自由炉渣(slag)、矿石(ore)、富集渣(upgraded slag)和精矿(concentrate)组成的组。在一个特定的实施方案中,包含钙钛矿的含钛材料是炼铁炉渣(iron making slag)。在一个实施方案中,炼铁炉渣是熔炉炉渣(iron making slag)或高炉炉渣(blast furnace slag)。在另一个实施方案中,所述矿石是钒钛磁铁矿(vanadium titano-magnetite ore)。在另一个实施方案中,炉渣是钒钛磁铁矿炉渣(vanadium titano-magnetite slag)。在其他实施方式中,包含钙钛矿的含钛材料包括两种或更多种不同来源的含钛材料的组合。

[0077] 在特定的实施方案中,含钛材料呈平均粒径小于180 μm 的粒状材料的形式。在优选的实施方案中,粒状材料的平均粒径为10 μm 至180 μm ,或40 μm 至110 μm 。在特定的实施方案

中,粒状材料的平均粒径为约30 μm 、45 μm 、60 μm 、70 μm 、80 μm 、90 μm 或100 μm 。

[0078] 在某些实施方案中,本发明的方法还包括在第一至第四方面的工艺的步骤a)之前研磨含钛材料的步骤。

[0079] 在第一或第二方面的一个实施方案中,在连续反应器中使含钛材料与硫酸接触。在一个实施方案中,硫酸盐化步骤a)在适合于连续混合硫酸、含钛材料和包含硫酸氧钛的滤饼的连续反应器中进行。

[0080] 在优选的实施方案中,本发明的第一或第二方面的方法的一个或多个另外的步骤以连续的方式进行。在第一至第四方面的优选实施方案中,整个方法以连续的方式进行。

[0081] 在第三方面,本发明提供了通过本发明的第一或第二方面的方法生产的一种或多种产品,所述一种或多种产品选自二氧化钛、硫酸镁、第一渗余物、硫酸钙、二氧化硅、硫酸铝、混合的金属固体组成的组。

[0082] 在某些实施方案中,硫酸镁呈 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ 的形式。在某些实施方案中,硫酸铝呈 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 的形式,其中X为14至18。在某些实施方案中,硫酸钙呈 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式。

[0083] 在第四方面,本发明提供了通过第一或第二方面的方法生产的一种或多种液体或组合物。在一个实施方案中,液体或组合物是第一渗透物、第一液体、第二液体、第三液体、第四液体、第五液体、第一组合物或第二组合物。

[0084] 在第五方面,本发明提供了通过本发明的第一或第二方面的方法生产的第一渗透物在生产或回收二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体中的用途。

[0085] 在相关的方面,本发明提供了一种用于从通过第一或第二方面的方法生产的第一渗透物中回收二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体的方法,该方法包括以任何顺序从渗透物或衍生的组合物中分离出二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体。

[0086] 在第六方面,本发明提供了通过本发明的第一或第二方面的方法生产的第一液体在生产或回收二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体中的用途。

[0087] 在相关方面,本发明提供了一种用于从通过第一或第二方面的方法生产的第一液体中回收二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体的方法,该方法包括以任何顺序从液体或衍生的组合物中分离出二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体。

[0088] 在第七方面,本发明提供了通过本发明的第一或第二方面的方法生产的第二液体在生产或回收二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体中的用途。

[0089] 在相关方面,本发明提供了一种用于从通过第一或第二方面的方法生产的第二液体中回收二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体的方法,该方法包括以任何顺序从液体或衍生的组合物中分离出二氧化钛,硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体。

[0090] 在第八方面,本发明提供了通过本发明的第一或第二方面的方法生产的第三液体在生产或回收硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体中的用途。

[0091] 在一个相关方面,本发明提供了一种从通过第一或第二方面的方法生产的第三液体中回收硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体的方法,该方法包括以任何顺序从液体或衍

生的组合物中分离出硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体。

[0092] 在第九方面,本发明提供了通过本发明的第一或第二方面的方法生产的第四液体在生产或回收硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体中的用途。

[0093] 在相关方面,本发明提供了一种用于从通过第一或第二方面的方法生产的第四液体中回收硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体的方法,该方法包括以任何顺序从液体或衍生的组合物中分离出硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体。

[0094] 在第十方面,本发明提供了通过本发明的第一或第二方面的方法生产的第五液体在生产或回收硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体中的用途。

[0095] 在相关方面,本发明提供了一种从通过第一或第二方面的方法生产的第五液体中回收硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体的方法,该方法包括以任何顺序从液体或衍生的组合物中分离出硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体。

[0096] 在第十一方面,本发明提供了通过本发明的第一或第二方面的方法生产的第一组合物在生产或回收硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体中的用途。

[0097] 在相关方面,本发明提供了一种用于从通过第一或第二方面的方法生产的第一组合物中回收硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体的方法,该方法包括以任何顺序从组合物或衍生的组合物中分离出硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体。

[0098] 在第十二方面,本发明提供了通过本发明的第一或第二方面的方法生产的第二组合物在生产或回收二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体中的用途。

[0099] 在一个相关方面,本发明提供了一种用于从通过第一或第二方面的方法生产的第二组合物中回收二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体的方法,该方法包括以任何顺序连续地从液体或衍生的组合物中分离出二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、硫酸镁和/或混合的金属固体。

[0100] 在第十三方面,本发明提供了通过本发明的第一或第二方面的方法生产的滤饼或硫酸化的悬浮液在生产或回收二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、二氧化硅、第一渗余物、硫酸镁和/或混合的金属固体中的用途。

[0101] 在相关方面,本发明提供了一种用于从通过第一或第二方面的方法生产的第一渗透物中回收二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、二氧化硅、第一渗余物、硫酸镁和/或混合的金属固体的方法,该方法包括以任何顺序从滤饼或硫酸化的悬浮液或衍生的组合物中分离出二氧化钛、硫酸铝、硫酸钙、二氧化硅、第一渗余物、硫酸镁和/或混合的金属固体。

[0102] 在第十四方面,本发明提供了一种从在生产二氧化钛的工艺中生产的组合物中回收一种或多种产品的方法,该方法至少包括以下步骤:

[0103] a) 组合碳酸钙和组合物以产生包含硫酸钙的组合物(A);和

[0104] b) 从组合物(A)中分离出硫酸钙以产生硫酸钙和包含混合的金属硫酸盐的组合物(B)。

[0105] 在一个实施方案中,该方法还包括以下步骤:

[0106] c) 从组合物(B)中分离出硫酸镁以产生硫酸镁和包含混合的金属硫酸盐的组合物(C)。

[0107] 在另一个实施方案中,该方法还包括以下步骤:

[0108] d) 组合氢氧化钙和组合物(C)以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫

酸钙的组合物(D);或

[0109] d1) 组合氢氧化镁和组合物(C)以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物的组合物(D)。

[0110] 在另一个实施方案中,该方法还包括以下步骤:

[0111] e) 从组合物(D)中回收混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙,或混合的金属氧化物和/或氢氧化物,以产生混合的金属固体或包含硫酸钙的混合的金属固体。

[0112] 在第十五方面,本发明提供了一种用于从在生产二氧化钛的工艺中产生的组合物中回收一种或多种产品形式的方法,该方法至少包括以下步骤:

[0113] a) 组合碳酸钙和组合物以产生包含硫酸钙的组合物(A);和

[0114] b) 从组合物(A)中分离出硫酸钙以产生硫酸钙和包含混合的金属硫酸盐的组合物(B)。

[0115] 在一个实施方案中,该方法还包括以下步骤:

[0116] c) 组合氢氧化钙和组合物(B)以产生包含硫酸镁、混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙的组合物(C');或者

[0117] c1) 组合氢氧化镁和组合物(B)以产生包含硫酸镁和混合的金属氧化物和/或氢氧化物的组合物(C')。

[0118] 在一个实施方案中,该方法还包括以下步骤:

[0119] d) 从组合物(C')中分离出混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙,或混合的金属氧化物和/或氢氧化物,以产生包含硫酸钙的混合的金属固体或混合的金属固体和包含硫酸镁的组合物(D')。

[0120] 在一个实施方案中,该方法还包括以下步骤:

[0121] e) 从组合物(D')中回收硫酸镁以产生硫酸镁。

[0122] 在第十四或第十五方面的一个实施方案中,步骤a)在钛处于 Ti^{4+} 态并且铁处于 Fe^{2+} 态的条件下进行,以产生包含硫酸钙和一种或多种钛的氧化物和/或氢氧化物。在一个实施方案中,第一组合物还包含一种或多种铝的氧化物和/或氢氧化物。在该实施方案中,步骤b)可包括从组合物(A)中分离出硫酸钙和一种或多种铝和/或钛的氧化物和/或氢氧化物以产生硫酸钙,以及一种或多种铝和/或钛的氧化物和/或氢氧化物和包含混合的金属硫酸盐的组合物(B)。在一个实施方案中,步骤a)在约270mV的ORP下进行。

[0123] 在一个实施方案中,在生产二氧化钛的工艺中生产的组合物是酸性废物组合物。在一个实施方案中,该组合物是在生产二氧化钛的工艺中回收二氧化钛之后产生的酸性组合物。在一个实施方案中,该组合物是在生产二氧化钛的工艺中回收二氧化钛和铝之后产生的酸性组合物。

[0124] 在第十六方面,本发明提供了一种生产用于二氧化钛颜料制造工艺的二氧化钛原料的方法,该方法包括以下一种:

[0125] -第一方面的步骤a)至e);

[0126] -第二方面的步骤a)至f)。

[0127] 在一个实施方案中,该方法还包括煅烧在该方法中回收的水合二氧化钛。

[0128] 在另一方面,本发明提供了通过本文所述的本发明的方法回收的二氧化钛作为二氧化钛颜料制造工艺中的二氧化钛原料的用途。

[0129] 在一个实施方案中,二氧化钛颜料的制造工艺是氯化工艺。

[0130] 本发明还包括在本申请说明书中单独地指代或指示的部分、要素和特征,或以两个或更多个所述部分、要素或特征的任一或全部组合共同指代或指示的部分、要素和特征,并且如果本文提到的特定的整体具有在与本发明有关的领域中的已知等同物,则这些已知等同物被视为结合在本文中,就如同它们被单独阐述一样。

[0131] 本发明的其他方面应该在其所有新颖方面中被考虑,在阅读以下描述之后,本发明的其他方面对于本领域技术人员而言将变得明显。

附图说明

[0132] 本发明的实施方案将在说明书中仅通过举例的方式并参考附图来描述,在附图中:

[0133] 图1示出了描绘本发明的一个实施方案的工艺流程图。

[0134] 图2示出了描述本发明的优选实施方案的工艺流程图。

[0135] 图3示出了描绘根据本发明的一方面的工艺的两个替代实施方案的工艺流程图。

具体实施方式

[0136] 发明人先前已经证明了用于从熔炉炉渣中商业上可行地提取多种产品的新颖的方法和设备。这些产品可以至少包括二氧化钛、硫酸铝和硫酸镁。在持续的研究中,发明人已经发现了许多改进,这些改进为这种工艺的效率和经济性以及降低其对环境的影响提供了显著的优点。尽管发明人的研究集中在用于从熔炉炉渣中回收有价值产品的工艺,但是他们认为这些工艺对于从其他含钛材料(包括,如天然存在的矿石、精矿、其他炉渣、富集渣、赤泥)以及在生产二氧化钛的工艺中产生的组合物回收这样的产品将是同样有用的。

[0137] 定义

[0138] 除非另有定义,否则本说明书中使用的下列术语定义如下:

[0139] 在整个说明书和随后的任何权利要求中,除非上下文另外要求,否则词语“包括(comprise)”以及诸如“包括(comprises)”和“包括(comprising)”以及类似词语等变体应以包括性含义而不是排他性含义来解释,也就是说,以“包括但不限于”的意义。

[0140] 如本文所用的,除非上下文另外要求,否则“含钛材料”是包含钙钛矿形式的二氧化钛的任何合适的材料。在优选的实施方案中,含钛材料还包括氧化镁、氧化铝、氧化钙、二氧化硅、氧化铁、氧化钒中的一种或多种。在某些实施方案中,该材料还包括氧化锰和氧化铬。在一个实施方案中,材料包括二氧化钛、氧化镁和氧化铝。在另一个实施方案中,该材料包括二氧化钛、氧化镁、氧化铝和氧化钙。在某些实施方案中,含钛材料包括炉渣、富集渣、矿石、精矿。在某些实施方案中,炉渣是炼铁炉渣或钒钛磁铁矿(VTM)炉渣。在一个实施方案中,炼铁炉渣是熔炉炉渣或高炉炉渣。在另一个实施方案中,含钛材料是赤泥。在某些实施方案中,含钛材料包括两种或更多种不同形式的含钛材料的组合。

[0141] “炉渣(slag)”是指在矿石熔炼或精炼中从金属分离的任何废物。在某些实施方案中,炉渣是炼铁炉渣或钒钛磁铁矿炉渣。

[0142] “炼铁炉渣(iron making slag)”是由钢或铁制造工艺中产生的炉渣。在某些实施方案中,炼铁炉渣是熔炉(或熔炼炉)炉渣或高炉炉渣。

[0143] “富集渣 (upgraded slag)”是通过使用例如火法冶金技术通过分离和去除一种或多种其他金属物质而使目标金属氧化物的浓度增加的材料。

[0144] “VTM炉渣”是在含VTM的材料(例如含VTM的矿石)的产品(例如钢和铁)的加工或制造过程中获得的炉渣。

[0145] “精矿 (concentrate)”是通过使用诸如重力分离、浮选或磁分离的富集形式分离和去除一种或多种其他金属物质而使目标金属氧化物的浓度增加的材料。

[0146] “矿石 (ore)”是天然存在的固体材料,可以从中提取金属或矿物。在一个实施方案中,矿石是钒钛磁铁矿。

[0147] 术语“滤饼 (cake)”在本文中用于指包含由于含钛材料的硫酸盐化而产生的硫酸氧钛的固体材料,并且包括关于在该工艺中可能形成的颗粒或粉末形式的滤饼。

[0148] 说明书中可以使用术语“Ca1Si”。该术语指本发明工艺的第一渗余物。Ca1Si包含硫酸钙和二氧化硅。在特定的实施方案中,残余物可以进一步包含未反应的金属氧化物。

[0149] 术语“游离酸”或“游离酸度”是指组合物或液体的硫酸含量。

[0150] 术语“反应器”包括由一个或多个容器和/或塔或管道布置组成的任何装置,在其中能对本发明的材料进行加工、混合和/或加热。本发明的反应器的实例包括连续或间歇注入反应器。在一个优选的实施方案中,一个或多个反应器适于运行连续工艺。在一个优选的实施方案中,在本发明的各个方面的硫酸盐化步骤中使用的反应器适于将在该步骤中形成的滤饼状滤饼粉碎成粉末或颗粒形式。

[0151] “钙钛矿 (perovskite)”是指由钛酸钙 CaTiO_3 组成的钛-钙氧化物矿物。钙钛矿通常具有立方晶体结构,尽管本文使用该术语的意图是指任何形式的钛酸钙。术语钙钛矿和钛酸钙可以互换使用。

[0152] 术语“水”在本文中是指例如实现所述工艺的溶解物或反应物。本领域技术人员将理解,术语水并不意味着使用纯净水;水可以是含有一种或多种其他成分的水溶液。

[0153] 在提到元素的浓度或百分比(例如铁)的情况下,本领域技术人员将理解,该元素很可能与其他种类结合,例如在离子盐如硫酸铁中。但是,分析技术可以表达样品中元素的总量。在这些情况下,被引用,结合或未结合的是样品中元素的总量。

[0154] “煅烧”是指将物质加热至高温但低于熔点或熔融点,导致水分损失,还原或氧化以及碳酸盐和其他化合物分解的工艺。

[0155] “产品”是能够在本发明的工艺中回收的任何化合物或化合物的混合物;作为非限制性实例,二氧化钛、硫酸镁、硫酸铝、硫酸钙、第一渗余物、混合的金属固体。在某些实施方案中,“产品”可以是在本发明的工艺中生产的一种或多种液体或组合物。

[0156] 在提到“回收”一种或多种化学化合物(例如,在一个实施方案中,本发明的一种或多种产品)的情况下,不应认为是指以100%的纯度回收了该产品。同样,在提到“纯化”(或类似术语,例如净化)特定化合物时,不应认为是指以100%的纯度回收了该化合物。应当理解的是,化合物可能会被其他化合物在某种程度上污染并被容忍。类似地,当提到从组合物或液体或彼此“分离”化学化合物(在一个实施方案中,例如,本发明的一种或多种产品)时,不应认为是指一种或多种化合物是从彼此、液体或组合物完全分离。将理解的是,可能存在并容忍某种程度的彼此污染。

[0157] 当提到从液体中分离固体时,可以使用任何合适的手段,包括例如过滤、离心、沉

积、沉降、浮选分离等。在某些实施方案中,连续分离方法是优选的。这样的方法可以利用例如篮式离心机或锥形板式离心机。

[0158] 在本文中使用时,对任何化学化合物的提及,例如特定化学元素(例如钛、镁、铝、钙、硅和混合的金属)的氧化物、氢氧化物和硫酸盐,应该被认为包括提及任何水合态或无水状态的化合物,除非上下文另外要求。

[0159] 本文可引用回收、分离和/或生产“用于二氧化钛颜料制造工艺的二氧化钛原料”。这旨在涵盖从本发明的工艺中回收的任何合适的组合物,其包含二氧化钛并且可以进料到二氧化钛颜料的制造工艺中。本发明涉及的本领域技术人员将从本发明的方法中容易地理解合适的二氧化钛原料,其可以用于二氧化钛颜料的制造工艺中。然而,举例来说,原料可包括从本发明的工艺中回收的二氧化钛水合物或煅烧的二氧化钛。另外,技术人员将容易地理解到相关的二氧化钛颜料制造工艺。但是,举例来说,通过本发明的方法生产的二氧化钛原料可以用于称为“氯化工艺”的工艺中。

[0160] 本文所用的“二氧化钛水合物”或类似短语旨在涵盖同时包含二氧化钛和二氧化钛水合物的组合物。本领域技术人员将理解,硫酸氧钛的水解产品将是二氧化钛和二氧化钛水合物的混合物。除非上下文另外要求,否则在本文中使用时术语水合二氧化钛时,应理解也可以存在二氧化钛。对于本文所指的其他化合物,应理解相同的含义。

[0161] 当提及原料中二氧化钛的比例、比或百分比时,本领域技术人员将理解,二氧化钛的实际形式可能不是适合纯化的形式。例如,在钙钛矿中,二氧化钛的形式主要为钛酸钙(CaTiO_3)。在提供提及二氧化钛的分析结果或文字的情况下,应将这些分析结果或文字旨在理解为可能与其他元素(例如钛酸钙)结合的二氧化钛的量。对于本文所指的其他金属氧化物,应理解相同。

[0162] 短语“生产金红石型二氧化钛”或类似措辞不应被解释为形成了纯的100%金红石型二氧化钛的意思。本领域技术人员将认识到,尽管存在的主要物质将是金红石型二氧化钛,但是将存在某种程度的污染物的污染或其他形式的二氧化钛。

[0163] “掺杂剂(dopant)”是通常以相对少量添加到物质中以改变其晶体生长特性和形态变化特性的杂质。

[0164] 如本文所指,“硫酸(sulphuric acid)”可以具有任何浓度,并且被称为水溶液中的重量对重量百分数(%w/w)浓度。其他命名法可以包括m%或仅包括%。这些旨在互换使用,并且本领域技术人员将理解为是这样。

[0165] 如本文所用,“混合的金属固体(mixed metal solids)”是指在本发明的方法中去除目标金属物质之后存在的金属物质的平衡。混合的金属固体可以包括例如一种或多种(在一种实施方式中,两种或多种的混合物)金属氧化物和/或金属氢氧化物。在一个实施方案中,混合的金属固体还包含硫酸钙。在某些实施方案中,混合的金属固体可包含钛、铝、镁、铁、锰、钒、铬、铌和锆中的一种或多种的氧化物和/或氢氧化物。

[0166] 本文使用的“沉淀”、“沉淀物”和类似术语是指其中化合物以固体形式从溶液中沉淀的过程。这些术语应被认为包括涉及化合物的结晶(crystallising)或结晶(crystallisation)以及来自水解反应的不溶产品。提及化合物的“沉淀物”是指由这种沉淀过程产生的固体,并且应理解为包括提及化合物的结晶形式。

[0167] “组合物”应广义地包括两种或更多种化合物的混合物。组合物可以是水性、悬浮

液或一种或多种固体和/或液体的混合物的任何其他形式。例如,在本发明的某些实施方案中,组合物X(例如液体)可以是水性形式,并且添加中和剂以形成另一种组合物Y。组合物Y可包含一种或多种固体和液体,因为中和剂的存在可能会使原始组合物X中包含的某些化合物沉淀出来。在将沉淀物与存在的液体分离之前,认为它形成了组合物Y的一部分。

[0168] 本文可提及从组合物或液体或衍生物组合物中分离或回收产品。“衍生物组合物”是特定组合物(包括提及液体)下游的组合物(包括提及液体)。例如,在本发明的某些实施方案中,使第三液体经受形成包含硫酸钙的第一组合物的步骤。从第一组合物中分离出硫酸钙以产生包含混合的金属硫酸盐的第四液体。然后从第四液体中回收硫酸镁以产生硫酸镁和包含混合的金属硫酸盐的第五液体。在该实例中,第一组合物、第四液体和第五液体是第三液体的衍生物组合物,第四和第五液体是第一组合物的衍生物组合物以及第五液体是第四液体的衍生物。

[0169] 所指的酸与原料的比是基于重量对重量的;即用于与给定重量的原料(例如矿石或炉渣)反应的酸的重量。

[0170] LL是指浸出液。PHL是指后水解液。PAL表示后铝液。PNL表示后中和液。PML表示后镁液。MRL是指富镁液。对本发明的工艺的各种组合物的这种描述在本文中用于帮助读者理解本发明,并且除非上下文明确地另外要求,否则不应将其视为以任何方式限制本发明的范围。

[0171] 该说明书可以包括单词“硫(sulfur)”、“硫酸盐化(sulfation)”,“硫酸盐(sulfate)”等的替代拼写;例如,如“硫(sulphur)”、“硫酸盐化(sulphation)”和“硫酸盐(sulphate)”。

[0172] 方法

[0173] 经过广泛的分析,发明人设计了用于从包含钙钛矿的含钛材料中回收一种或多种产品的改进方法,或从二氧化钛生产工艺中生产的组合物中回收产品的方法。这些产品包括以下物质的一种或多种、两种或更多种、三种或更多种、四种或更多种、五种或更多种、六种或全部:二氧化钛、硫酸铝、硫酸镁、硫酸钙、二氧化硅、包含硫酸钙和二氧化硅(例如第一渗余物)的组合物,以及混合的金属固体。在一个实施方案中,产品是用于二氧化钛颜料制造工艺的原料。

[0174] 在设计本发明的工艺时,发明人不得不克服许多问题并且经常竞争要求,包括例如:钙钛矿的耐火性质、环境影响、产品回收效率、成本、能量要求、不同产品的相对回收率、不同产品的回收时间。例如,如果为回收一种产品而优化了方法,则可能会损害例如其他产品的回收率和工艺效率。另外,产生的废物量可能是不希望的。发明人相信,本发明工艺中使用的步骤和/或试剂的新颖组合以商业上可行的方式提供了以期望的收率对产品的有效回收。

[0175] 发明人已经发现,在本发明的方法中使用的步骤的顺序和/或试剂的组合是优化最有价值的材料的收率的重要因素。例如,尽管在本发明的上下文中从硫酸氧钛水解之前的工艺中回收硫酸铝是可行的,但是本发明人已经发现如果在硫酸钛氧钛水解之后回收硫酸铝,效率更高并且二氧化钛收率更高收率。因此,在一个实施方案中,后者是优选的。

[0176] 另外,尽管在本发明的背景下从回收混合的金属固体之前的工艺中回收硫酸镁是可行的,但是发明人已经发现如果首先回收混合的金属固体,则硫酸镁的效率更高、收率更

高并且纯度更高。在某些实施方案中,其允许从硫酸镁产品中降低或消除锰和/或铁的含量。另外,发明人已经发现,如果首先回收混合的金属硫酸盐,则硫酸镁晶体为更理想的形式;例如,晶体更容易过滤,并改善了除液效果。

[0177] 另外,在回收硫酸铝和回收二氧化钛之后进行硫酸镁沉淀和回收的步骤。如果在回收硫酸铝或二氧化钛之前进行硫酸镁沉淀,则这些组分与硫酸镁的共沉淀将降低该方法的经济可行性并降低产品可获得的纯度。

[0178] 发明人还发现,在本发明方法的相关步骤中使用两步中和工艺是有利的,该两步中和工艺使用 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为中和剂。使用 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可逐步提高pH值,这为回收硫酸钙、混合的金属固体和硫酸镁提供了最佳条件,同时使任何废水的酸度降至最低。这还可以提高产品质量,同时最大程度地减少产生的废物。发明人设想这些步骤形成独立的方法,该方法可以从由生产二氧化钛的工艺衍生的组合物中有效回收此类产品。这可能具有增加这种组合物的利用的益处,所述组合物传统上被认为是需要处置的废物,从而允许从这种方法中提取更多的价值并减少其对环境的影响。

[0179] 在此之前,在“发明内容”部分中描述了本发明的工艺。下面提供了方法的各个方面,实施方案和步骤的进一步描述。

[0180] 本发明的工艺或本发明的工艺的一个或多个单独步骤可以分批方式或连续方式进行。在一个优选的实施方案中,一个或多个步骤以连续的方式进行。技术人员将容易理解可以用于运行连续步骤或工艺的方法和设备。在一个实施方案中,所有步骤均以连续方式进行。在另一个实施方案中,浸出步骤和/或水解步骤是分批进行的。

[0181] 原料(Feedstock)

[0182] 一方面,在本发明的工艺中使用的原料可以是任何包含钙钛矿的含钛材料。但是,在某些实施方案中,含钛材料选自炉渣、富集渣、矿石、精矿。在一个优选的实施方案中,炉渣是炼铁炉渣。在一个特定的实施方案中,炼铁炉渣是获自新西兰钢铁公司的熔炉炉渣。在其他实施方案中,炼铁炉渣是从南非获得的熔炉炉渣或从中国或俄罗斯获得的高炉炉渣。在另一个实施方案中,该材料是矿石。在某些实施方案中,矿石是在北美或南美发现的天然储藏。

[0183] 在某些实施方案中,包含钙钛矿的含钛材料可以包含两种或更多种不同材料的组合。例如,它可以包括天然矿石和炉渣的组合。

[0184] 在某些实施方案中,除了钙钛矿以外,用于本发明方法中的含钛材料将优选还包含氧化铝和氧化镁中的一种或多种。在某些实施方案中,材料还包括氧化铁和氧化钒中的一种或多种。在其他实施方案中,该材料还可包括氧化铬和/或氧化锰。

[0185] 在一个实施方案中,含钛材料包含至少约5%到至少约65% w/w的二氧化钛。在某些实施方案中,含钛材料包括至少约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%或65% w/w二氧化钛。在某些实施方案中,含钛材料包含约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%或65% w/w二氧化钛。在某些实施方案中,含钛材料包含约15%至约60%的二氧化钛或至约65%的二氧化钛。在某些实施方案中,含钛材料包含约30%至约40%的二氧化钛。在一个实施方案中,含钛材料包含约30%至约35% w/w的二氧化钛。在另一个实施方案中,含钛材料包含约25%至约45%的二氧化钛。在一个实施方案中,含钛材料包含约5%至约25%的二氧化钛。

[0186] 在一个实施方案中,含钛材料是炼铁炉渣,并且包含至少约5%到至少约40%w/w的二氧化钛。在某些实施方案中,含钛材料包含至少约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%或40%w/w的二氧化钛。在某些实施方案中,炼铁炉渣包含约5%至约65%,约5%至约60%,约5%至约55%,约5%至约50%、约5%至约45%、约5%至约40%、约5%至约35%、约5%至约30%w/w二氧化钛。在某些实施方案中,材料包含约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%或65%w/w的钛二氧化碳。在某些实施方案中,炼铁炉渣包含约15%至约40%w/w的二氧化钛,约15%至约35%,或约15%至约30%w/w的二氧化钛。在某些实施方案中,炼铁炉渣占约20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%或35%的二氧化钛。在其他实施方案中,炼铁炉渣包含约36%、37%、38%、39%或40%的二氧化钛。

[0187] 在另一个实施方案中,含钛材料是矿石,并且包含至少约15%到至少约60%w/w的二氧化钛。在某些实施方案中,矿石包含至少约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%或60%w/w的二氧化钛。在某些实施方案中,矿石包含约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%或60%w/w的二氧化钛。

[0188] 在另一个实施方案中,所述含钛材料是矿石精矿,并且包含至少约15%到至少约45%或至少约25%到至少约45%w/w的二氧化钛。在某些实施方案中,所述矿石精矿包含至少约15%、20%、25%、30%、35%、40%或45%w/w的二氧化钛。在某些实施方案中,所述矿石精矿包含约15%、20%、25%、30%、35%、40%或45%w/w的二氧化钛。

[0189] 在另一个实施方案中,该含钛材料是赤泥,并且包含至少约5%到至少约25%w/w的二氧化钛。在一个实施方案中,赤泥包含约5%至约35%的二氧化钛。在某些实施方案中,赤泥包含约5%、10%、15%、20%或25%的二氧化钛。

[0190] 在一个实施方案中,该含钛材料包含至少约2%到至少约60%w/w的氧化钙。在一个实施方案中,其包含约2%至约60%的氧化钙。在一个实施方案中,含钛材料包含约5%至约60%的氧化钙。在一个实施方案中,该材料包含约5%至约25%w/w的氧化钙。在一个特定的实施方案中,含钛材料包含约10%至约20%w/w的氧化钙。在另一个实施方案中,含钛材料包含约25%至约40%w/w的氧化钙。在另一个实施方案中,含钛材料包含约10%至约60%的氧化钙。在另一个实施方案中,该材料包含约2%至约10%的氧化钙。在某些实施方案中,所述含钛材料包含约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%或60%w/w氧化钙。

[0191] 在一个实施方案中,含钛材料是炼铁炉渣,并且包含至少约5%到至少约40%w/w的氧化钙。在一个实施方案中,炉渣包含约5%至约40%,约5%至约35%,约5%至约30%或约5%至约25%w/w的氧化钙。在某些实施方案中,炉渣包含约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%或45%w/w的氧化钙。在一个特定的实施方案中,炉渣包含约10%至约30%w/w的氧化钙。在一个实施方案中,炉渣包括约10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%或35%氧化钙。

[0192] 在另一个实施方案中,含钛材料是矿石,并且包含至少约10%到至少约60%w/w的氧化钙。在一个实施方案中,矿石包含约10%至约60%w/w的氧化钙。在某些实施方案中,矿石包含约10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%或60%w/w的氧化钙。

[0193] 在另一个实施方案中,含钛材料是矿石精矿,并且包含至少约15%到至少约40% w/w的氧化钙。在其他实施方案中,其包含约15%至约40%、约20%至约40%或约25%至约40% w/w的氧化钙。在某些实施方案中,所述矿石精矿包含约15%、20%、25%、30%、35%或40% w/w的氧化钙。

[0194] 在另一个实施方案中,含钛材料是赤泥(red mud),并且包含至少约2%到至少约10% w/w的氧化钙。在一个实施方案中,赤泥包含约2%至约10% w/w的氧化钙。在某些实施方案中,赤泥包含约2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%的氧化钙。

[0195] 在一个实施方案中,含钛材料包含至少约1%到至少约50% w/w的二氧化硅。在一个实施方案中,含钛材料包含约1%至约50% w/w的二氧化硅。在一个实施方案中,该材料包含约1%至约40%的二氧化硅。在另一个实施方案中,该材料包含约3%至约50%的二氧化硅。在某些实施方案中,含钛材料包含约5%至约25% w/w的二氧化硅。在一个特定的实施方案中,含钛材料包含约10%至约20% w/w的二氧化硅。在另一个实施方案中,含钛材料包含约1%至约40%的二氧化硅。在另一个实施方案中,含钛材料包含约10%至约35%的二氧化硅。在某些实施方案中,所述含钛材料包含约1%、2%、3%、4%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%或40% w/w二氧化硅。

[0196] 在一个实施方案中,含钛材料是炼铁炉渣,并且包含至少约5%到至少约30% w/w的二氧化硅。在一个实施方案中,炉渣包含约5%至约30% w/w的二氧化硅。在某些实施方案中,炉渣包含约5%、10%、15%、20%、25%、30% w/w的二氧化硅。在一个特定的实施方案中,炉渣包含约10%至约20% w/w的二氧化硅。在一个实施方案中,炉渣包括约10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%或30%的二氧化硅。

[0197] 在另一个实施方案中,含钛材料是矿石,并且包含至少约1%到至少约40% w/w的二氧化硅。在一个实施方案中,含钛材料是矿石,并且包含约1%至约40% w/w的二氧化硅。在某些实施方案中,含钛材料是矿石,并且包含约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%或40% w/w的二氧化硅。

[0198] 在另一个实施方案中,含钛材料是矿石精矿,并且包含至少约10%到至少约35% w/w的二氧化硅。在一个实施方案中,含钛材料是矿石精矿,并且包含约10%至约35% w/w的二氧化硅。在某些实施方案中,所述含钛材料是矿石精矿,并且包含约10%、15%、20%、25%、30%或35% w/w的二氧化硅。

[0199] 在另一个实施方案中,含钛材料是赤泥,并且包含至少约3%到至少约50% w/w的二氧化硅。在一个实施方案中,赤泥包含约3%至约50% w/w的二氧化硅。在某些实施方案中,赤泥包含约3%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、40%、45%或50% w/w的二氧化硅。

[0200] 在一个实施方案中,含钛材料包含至少约0%到至少约20% w/w的氧化镁。在一个实施方案中,含钛材料包含约0%至约20% w/w的氧化镁。在一个实施方案中,含钛材料包含约1%至约20%或5%至约20%的氧化镁。在另一个实施方案中,该材料包含约10%至约15%的氧化镁。在另一个实施方案中,该材料包含约1%至约5%的氧化镁。在某些实施方案中,含钛材料包含约1%、2%、3%、4%、5%、10%、15%或20% w/w的氧化镁。

[0201] 在一个实施方案中,所述含钛材料是炼铁炉渣,并且包含至少约5%至约20% w/w的氧化镁。在某些实施方案中,含钛材料包含约5%、10%、15%或20% w/w的氧化镁。在一个

特定的实施方案中,含钛材料包含约10%至约15%w/w的氧化镁。在一个实施方案中,含钛材料包含约10%、11%、12%、13%、14%或15%的氧化镁。

[0202] 在另一个实施方案中,含钛材料是矿石,并且包含至少约0%到至少约5%的氧化镁。在一个实施方案中,矿石包含约0%至约5%的氧化镁。在一个实施方案中,矿石包含至少约1%到至少约5%的氧化镁。在一个实施方案中,矿石包含约1%至约5%的氧化镁。在某些实施方案中,矿石包含约1%、2%、3%、4%或5%w/w的氧化镁。

[0203] 在另一个实施方案中,含钛材料是矿石精矿,并且包含至少约1%到至少约5%的氧化镁。在一个实施方案中,矿石精矿包含约1%至约5%的氧化镁。在某些实施方案中,矿石包含约1%、2%、3%、4%或5%w/w的氧化镁。在一个实施方案中,矿石精矿占约2%至约3%,例如2.5%。

[0204] 在一个实施方案中,含钛材料包含至少约0%到至少约至少约25%w/w的氧化铝。在一个实施方案中,该材料包含约0%至约25%的氧化铝。在一个实施方案中,该材料包含约10%至约25%w/w的氧化铝。在一个特定的实施方案中,该材料包含约15%至约20%w/w的氧化铝。在另一个实施方案中,该材料包含约10%至约20%w/w的氧化铝。在另一个实施方案中,该材料包含约0%至约15%的氧化铝。在一个实施方案中,该材料包含约1%至约15%的氧化铝。在另一个实施方案中,该材料包含约1%至约10%的氧化铝。在某些实施方案中,材料包括约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%或25%的氧化铝。

[0205] 在一个实施方案中,该含钛材料是炼铁炉渣,并且包含至少约10%到至少约25%w/w的氧化铝。在一个实施方案中,炉渣包含约10%至约25%w/w的氧化铝。在某些实施方案中,炉渣包含约10%、15%、20%、25%w/w氧化铝。在一个特定的实施方案中,炉渣包含约10%至约20%w/w的氧化铝。在一个实施方案中,炉渣包含约10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%或20%的氧化铝。

[0206] 在另一个实施方案中,含钛材料是矿石,并且包含至少约0% (或至少约1%) 到至少约15%的氧化铝。在一个实施方案中,矿石包含约0% (或约1%) 至约15%的氧化铝。在一个实施方案中,矿石包含至少约1%到至少约10%的氧化铝。在一个实施方案中,矿石包含约1%至约10%的氧化铝。在某些实施方案中,矿石包含约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%w/w的氧化铝。

[0207] 在另一个实施方案中,含钛材料是矿石精矿,并且包含至少约1%到至少约10%的氧化铝。在一个实施方案中,所述精矿包含约1%至约10%的氧化铝。在某些实施方案中,矿石包含约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%w/w的氧化铝。在一个实施方案中,精矿包含约5%至约8%的氧化铝。

[0208] 在一个实施方案中,该含钛材料是赤泥,并包含至少约10%到至少约20%的氧化铝。在一个实施方案中,赤泥包含约10%至约20%的氧化铝。在某些实施方案中,赤泥包含约10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%或20%的氧化铝。

[0209] 在一个实施方案中,含钛材料包含至少约0%到至少约60%w/w的氧化铁。在一个实施方案中,含钛材料包含约0%至约60%w/w的氧化铁。在一个实施方案中,该材料包含约30%至约60%w/w的氧化铁。在一个实施方案中,含钛材料包含约0%至约10%w/w的氧化铁。在一个实施方案中,含钛材料包含约1%至约5%w/w的氧化铁。在某些实施方案中,含钛

材料包含约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%w/w的氧化铁。在其他实施方案中,材料包括约30%、35%、40%、45%、50%、55%或60%的氧化铁。

[0210] 在一个实施方案中,含钛材料是炼铁炉渣,并且包含至少约0%到至少约10%w/w的氧化铁。在一个实施方案中,炉渣包含约0%至约10%的氧化铁。在一个实施方案中,炉渣包含至少约1%到至少约5%的氧化铁。在一个实施方案中,炉渣包含约1%至约5%的氧化铁。在某些实施方案中,炉渣包含约1%、2%、3%、4%、5%或6%的氧化铁。

[0211] 在另一个实施方案中,含钛材料是矿石或矿石精矿,并且包含至少约0%到至少约10%w/w的氧化铁。在一个实施方案中,矿石或精矿包含约0%至约10%,或约0%至约5%的氧化铁。在某些实施方案中,所述矿石或矿石精矿包含约0%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%的氧化铁。

[0212] 在一个实施方案中,该含钛材料是赤泥,并包含至少约30%到至少约60%的氧化铁。在一个实施方案中,赤泥包含约30%至约60%的氧化铁。在某些实施方案中,赤泥包含约30%、35%、40%、45%、50%、55%或60%w/w的氧化铁。

[0213] 在其他实施方案中,含钛材料还包含氧化钒。在某些实施方案中,该材料包含至少约0%到至少约2%的氧化钒。在一个实施方案中,该材料包含约0%至约2%的氧化钒。在某些实施方案中,该材料是炼铁炉渣、矿石或矿石精矿,并且包含约0%至约1%,或约0%至约0.5%,或约0.25%至0.5%的氧化钒。在某些实施方案中,炉渣、矿石或矿石精矿包含约0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%或1%的氧化钒。

[0214] 在一个实施方案中,含钛材料原料是由于铁或钢的制造过程中产生的炼铁炉渣。下表1中提供了炼铁炉渣成分的示例,其中详细描述了在新西兰由新西兰钢铁公司(NZ Steel)的钢铁生产工艺产生的熔炉炉渣的成分。使用X射线荧光分析技术确定了各值。

[0215] 表1:NZ钢熔炉炉渣(NZ Steel Melter Slag)

成分	m%
TiO ₂	32.1-33.3
Al ₂ O ₃	17.8-19
MgO	13.2-13.3
CaO	15.5-15.9
SiO ₂	12.8-15.2
Fe ₂ O ₃	2.34-3.9
V ₂ O ₅	0.2

[0217] 在本文的“实施例”部分的表14中提供了炼铁炉渣成分的其他实施例。

[0218] 在一个优选的实施方案中,含钛材料是炉渣,并且包含约15%至约65%的二氧化钛、约5%至约40%的氧化钙、约5%至约20%的氧化镁以及约10%至约25%的氧化铝。在一个实施方案中,炉渣还包含约5%至约30%的二氧化硅。

[0219] 在一个实施方案中,在含钛材料中二氧化钛与氧化钙的比(TiO₂:CaO)为约0.2至约3。在某些实施方案中,该比为约0.2至约2.5或约0.2至约2。

[0220] 在一个实施方案中,在含钛材料中二氧化钛与氧化镁的比(TiO₂:MgO)为约0.5至约25。在另一个实施方案中,该比为约0.5至约18。在一个实施方案中,该比为约0.5到约10。在某些实施方案中,该比为约0.7或约0.8到约3或约4,或者约4到约10。

[0221] 在一个实施方案中,在含钛材料中二氧化钛与氧化铝的比($\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$)为约0.2至约21。在另一个实施方案中,该比为约0.2至约6。在另一个实施方案中,该比为约0.2至约2.6。在一个实施方案中,该比是约0.5到约2.5。在另一个实施方案中,该比是约1到约5。

[0222] 在优选的实施方案中,含钛材料是炉渣,并且包含约0.5至约2.5的比的二氧化钛与氧化铝,约0.2至约2.5的比的二氧化钛与氧化钙以及约0.7至约4的比的二氧化钛与氧化镁。在优选的实施方案中,含钛材料是炉渣(例如炼铁炉渣或VTM炉渣)。

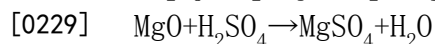
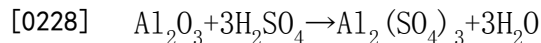
[0223] 用于本发明方法的含钛材料原料可以以任何合适的形式使用,和/或可以在送入本发明方法之前以一种或多种方式从其原始状态进行加工,这将被本领域技术人员所理解。本领域普通技术人员。仅作为示例,可以对含钛材料进行选矿工艺以除去或减少污垢或粘土或一种或多种不想要的化合物,例如,在将其送入本发明方法之前浓缩或加工成颗粒形式。在一个优选的实施方案中,含钛材料为颗粒形式。可以根据已知方法例如研磨来制备粒状材料。

[0224] 在特定的实施方案中,该材料为粒状材料的形式,该粒状材料具有足以允许硫酸与含钛材料内的每种金属氧化物接触的粒径,该金属氧化物将通过本发明的方法回收为产品。在一个实施方案中,特定材料的平均粒径小于 $180\mu\text{m}$ 。在优选的实施方案中,粒状材料的平均粒径为10至 $180\mu\text{m}$,或40至 $110\mu\text{m}$ 。在特定的实施方案中,粒状材料的平均粒径为约 $30\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $80\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 或 $100\mu\text{m}$ 。在一个实施方案中,将含钛材料加工成具有D 90的目标尺寸,该目标尺寸约为 <250 微米。

[0225] 在某些实施方案中,本发明的方法还包括在第一或第二方面的方法的步骤a)之前研磨含钛材料的步骤。本领域普通技术人员将容易理解研磨含钛材料并测量粒径的方法。然而,例如,可以使用球磨机进行研磨和/或使用激光衍射来测量粒径。

[0226] 金属硫酸盐化(Metal sulphation)

[0227] 在一个实施方案中,将含钛材料和所需量的硫酸组合以在硫酸盐化反应中形成硫酸化的混合物。例如,将该材料引入合适的反应器中,在其中与硫酸混合。这些条件可以在以下反应中将原料中存在的氧化物转化为硫酸盐,例如:



[0233] 存在的任何Si均不反应

[0234] 在一个实施方案中,添加水以引发放热反应,并且在添加水时,反应器中的温度升高至约 100°C 或更高。在一个实施方案中,也可以施加外部加热。可以使用任何已知的方式施加外部加热。然而,例如,通过添加加热的空气或蒸汽,使用带有加热的热流体的夹套反应器或带有蒸汽的夹套反应器,间接红外加热或接触电伴热。

[0235] 在另一个实施方案中,例如在硫酸盐化步骤连续进行的情况下,将含钛材料与所需量的硫酸预混合,并将混合物进料至反应器中。在一个实施方案中,将材料与所需量的硫酸预混合,并添加水,然后将混合物进料至反应器中。在一个实施方案中,反应器被预热。可以使用任何已知的方式加热反应器,包括在紧接的上段中举例说明的方式。在一个实施方

案中,将反应器预热至约100°C。在另一个实施方案中,例如在过程是连续或半连续的情况下,反应器在所需的硫酸盐化温度下操作。

[0236] 尽管在本发明方法的这一步骤中可以使用多种硫酸盐化条件将含钛材料中存在的氧化物转化为硫酸盐,但发明人发现,使用本文概述的特定条件,特别是这些条件的组合,允许从含钛原料中有效地回收二氧化钛,特别是颜料级二氧化钛。特别地,发明人认为这些条件具有的优点是改善在浸出步骤中产生的浸出液的质量的优点,并且因此提高了随后的二氧化钛水解步骤的效率。发明人认为这些条件特别适合于二氧化钛含量可能低的原料,例如炉渣。

[0237] 该反应优选在大气压下进行并且施加外部热量以使硫酸化的混合物达到约130°C至约250°C的温度。在一个实施方案中,该温度为约130°C至约220°C。在一个优选的实施方案中,温度为约170或约180至约210°C。在一个优选的实施方案中,温度为约210°C以下。

[0238] 使反应持续足以将原料中存在的所需量的氧化物转化成硫酸盐的时间。在一个实施方案中,反应进行足够长的时间,以使炉渣中至少约70%,75%,80%或至少约85%或约90%的氧化物转化为硫酸盐。

[0239] 在一个实施方案中,进行反应(即保持温度的混合物),或将硫酸化的混合物包含在反应器内,持续约30分钟至约4小时的时间。在特定的实施方案中,反应进行约30分钟至约4小时的时间。在一个优选的实施方案中,反应进行长达约3小时的时间,例如约30分钟至约3小时。在另一个优选的实施方案中,反应进行长达约2小时,例如约30分钟至约2小时,约30分钟至约90分钟,或约30分钟至约1小时。在另一个优选的实施方案中,反应进行少于约2小时。在某些优选的实施方案中,反应时间为约30分钟、约45分钟、约60分钟、约75分钟、约90分钟、约105分钟或约2小时。在另一个实施方案中,反应时间为约3小时或约4小时。

[0240] 在本发明的特别优选的实施方案中,反应器是连续反应器。在本发明中可以使用任何合适的连续反应器。然而,当反应完成时,硫酸盐在反应器中固化,因此连续反应器优选适于将固体反应产品转化为可在反应器中移动的颗粒状或粉末状的硫酸盐滤饼。在一个优选的实施方案中,可以使用适于连续混合的练泥机(pug mill)或反应器。在一个优选的实施方案中,将进料连续地添加到反应器中,并且还以允许适当的反应时间的速率连续地除去反应的滤饼。在一个实施方案中,反应时间如在上一段所述的时间,优选长达三个小时的时间,更优选长达约2小时或少于两个小时。

[0241] 用于硫酸盐化反应的硫酸的浓度优选为至少约60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或至少约98%。在优选的实施方案中,所用硫酸的浓度为约75%至约98%,更优选约80%至约95%或约80%至约90%。

[0242] 硫酸盐化反应中使用的硫酸与含钛材料的比优选为约0.75:1至约2:1。在一个实施方案中,该比大于约1.3:1。在优选的实施方案中,硫酸与含钛材料的比为约1.3:1至约1.7:1,例如约1.3:1、约1.4:1、约1.5:1、约1.6:1至约1.7:1。

[0243] 在优选的实施方案中,反应是在约170至约210摄氏度的温度下,使用约75%至约98%(优选约80%至约95%或约80%至约90%,例如75%、80%、85%、90%或95%)的硫酸。该反应优选进行至多约3小时(或至多或小于约2小时,例如,约30、约45、约60、约75、约90、约105)的时间。所使用的硫酸与含钛材料的比优选为约0.75:1至2:1(更优选高于约1.3:1、或约1.3:1至1.7:1,例如1.4:1、1.5:1、1.6:1或1.7:1)。在这些优选的实施方案中,所用的

反应器优选是适于将固体反应产品转化为颗粒状或粉末状硫酸盐滤饼的反应器。在一个优选的实施方案中,含钛材料是炉渣,更优选是炼铁炉渣或VTM炉渣。

[0244] 在某些实施方案中,在本发明的方法中使用的硫酸的至少一部分是由硫燃烧器产生的,该硫燃烧器共位在进行本发明的工艺的位置。例如,可以捕获从本发明的工艺的硫酸盐化步骤产生的任何硫废气并将其进料到硫燃烧器中以产生硫酸,所述硫酸可以被进料回到硫酸盐化步骤。硫燃烧器还将产生热量和能量,这些热量和能量也可用于本发明工艺的一个或多个步骤中,以减少外部能量需求。另外,所产生的蒸汽可用于本发明的工艺中的加热需求或用于在本发明的工艺中回收的二氧化钛的喷射研磨中。以这些方式中的一种或多种集成硫燃烧器可有助于减少整个工艺的碳足迹。

[0245] 浸出

[0246] 将来自硫酸盐化反应的粉末状硫酸盐滤饼进行浸出步骤,以从滤饼中提取至少硫酸盐物质。

[0247] 在一个实施方案中,浸出步骤包括将滤饼与水混合以形成硫酸化的悬浮液。在一个优选的实施方案中,该步骤还可以涉及向水:滤饼状混合物中添加一些硫酸以避免 TiO_2 的过早水解。因此,在替代实施方案中,该步骤包括将滤饼与稀硫酸混合以形成硫酸化的悬浮液。

[0248] 在一个实施方案中,将诸如铁或铝的试剂添加到混合物中以降低液体中的氧化还原电位(ORP)。在一个实施方案中,ORP降低至约-50mV至约-250mV,例如约-100mV。在另一个实施方案中,ORP从正值减小到零或以下。在另一个实施方案中,在与具有焦炉的设施(例如炼铁或钢铁制造厂)共位的地点进行本发明的工艺的情况下,可以将来自焦炉的还原性气体进料到浸出液中,并鼓泡通过浸出混合物,代替或除了使用铁或铝之类试剂的还原剂。以这种方式集成焦炉可以帮助减少整个工艺的碳足迹。

[0249] 浸出步骤可以在任何合适的温度下进行。然而,在一个优选的实施方案中,它是在约30°C至约95°C下进行的。在一个实施方案中,它是在约30°C至约80°C下进行的。在某些实施方案中,它是在约35°C、40°C、45°C、50°C、55°C、60°C、65°C、70°C、75°C、80°C、85°C、90°C或95°C下进行的。

[0250] 水优选以约0.75:1至约2:1,例如约1:1的比与滤饼混合。如果使用稀硫酸,则其浓度约为浸出滤饼的液体的0.05%或约0.1%至约15%。在一个实施方案中,以用于浸出滤饼的液体的约0.1%至约15%的浓度使用硫酸。在其他实施方案中,使用约0.5%至约15%,约5%至约15%或约5%至约10%的浓度。在一个实施方案中,在使用稀硫酸的情况下,用于浸出滤饼的液体的pH为约2或更低。

[0251] 浸出步骤进行足够的时间以允许从滤饼中提取所需水平的硫酸盐物质。在一个实施方案中,进行浸出足够的时间以允许从滤饼中提取至少约70%、75%、80%、85%、90%或95%的硫酸盐物质。在一个优选的实施方案中,提取至少约90%的硫酸盐物质。在某些实施方案中,浸出进行约30分钟至约4小时的时间。在一个实施方案中,浸出进行约30分钟、1小时、2小时、3小时或4小时。

[0252] 如本领域技术人员将容易理解的,可以在任何合适的容器中进行浸出。

[0253] 含钛材料中存在的硫酸盐物质(包括,如硫酸氧钛、硫酸镁、硫酸铝)在浸出过程中会溶解,除了 $CaSO_4$ 、 SiO_2 和任何其他未反应的氧化物。

[0254] 在一个实施方案中,由本发明的方法的浸出步骤产生的渗透物(例如液体)包含约120g或更少的二氧化钛/L渗透物的钛当量,例如约30至约120g的二氧化钛/L渗透物,约40至约110g的二氧化钛/L渗透物,或约50到约100g的二氧化钛/L渗透物。在其他实施方案中,组合物包含约100g或更少的二氧化钛/L渗透物,例如约95、90、85、80、75、70、65或60g/L或更少的二氧化钛/L渗透物。在一个实施方案中,在这些实施方案中使用的原料是炉渣,优选炼铁炉渣或VTM炉渣。

[0255] 分离第一渗透物(permeate)和第一渗余物(retentate)

[0256] 使硫酸化的悬浮液经历分离步骤,以从不溶解的化合物中分离溶解的硫酸盐物质(例如,硫酸氧钛、硫酸镁、硫酸铝)(即从液体中分离固体)。过滤是优选的,但是可以使用其他方法。分离产生至少包含硫酸氧钛(并且优选硫酸镁和硫酸铝)的第一渗透物和至少包含 CaSO_4 和 SiO_2 的第一渗余物。由于被耐火材料包封或由于进料的不完全反应,第一渗余物可包含其他未反应的氧化物(例如硅酸盐)。

[0257] 如本领域技术人员所知,可以使用任何合适的过滤手段来过滤硫酸化的混合物。然而,举例来说,过滤装置可包括过滤器和压滤机。在一个实施方案中,过滤单元由过滤器上的压差梯度辅助。优选地,压差为至少1巴。在特定的实施方案中,使混合物循环通过允许液体通过的过滤单元,同时将固体收集在过滤器的表面上。在特定实施方案中,过滤器上的压差为2至10巴。优选地,压差为约6巴。在其他示例中,过滤可包括:增稠,然后进行鼓式过滤;离心和真空带过滤。助滤剂,例如珍珠岩,可以用于促进过滤。

[0258] 进行分离步骤足够的时间以使第一渗透物和第一渗余物充分分离。然而,在某些实施方案中,分离步骤进行约15分钟至约3小时的时间,例如约15分钟、30分钟、45分钟、1小时、2小时或3小时。

[0259] 分离步骤在高于液体中金属盐的凝固点的温度下进行。

[0260] 硫酸钙/二氧化硅回收

[0261] 作为本发明方法的原料的含钛材料含有钙钛矿。这样的原料包括一定量的二氧化硅和氧化钙。这些组分的价值相对较低,通常被视为有问题的废物,污染了包含高价值材料(例如二氧化钛)的组合物。然而,通过广泛的试验,发明人发现这些组分可以以二氧化硅和分别为硫酸钙的形式提取。这两种产品在工业中都有用途。发明人发现,在硫酸钛水解之前,氧化钙的硫酸盐化和作为不溶性残余物的去除提供了回收这些组分的特别有效和成本有效的方法。另外,在随后的任何方法步骤中,除去包含二氧化硅和硫酸钙的不溶残余物可以提高回收的二氧化钛以及存在的任何硫酸铝和硫酸镁的纯度。总体而言,这些步骤及其顺序有助于提供一种创造性的,成本效益高且工业上有效的方法,以最少的浪费来回收所述产品。

[0262] 在本发明的方法中,可以将第一渗余物以该形式(即二氧化硅和硫酸钙以及可能存在的任何其他化合物的组合)回收以备将来使用。例如,在一个实施方案中,优选用水和化合物的混合物洗涤包含硫酸钙和二氧化硅的第一渗余物,所述化合物能至少部分并且优选基本上中和存在的任何酸。在一个实施方案中,该化合物是 CaO 或 Ca(OH)_2 。然后进行第二过滤步骤以形成富含 $\text{CaSO}_4:\text{SiO}$ 的固体。

[0263] 在另一个实施方案中,可以使用一个或多个其他处理步骤从第一渗余物或富含 $\text{CaSO}_4:\text{SiO}$ 的固体中分别回收硫酸钙和/或二氧化硅。

[0264] 回收后,考虑到其预期用途,可以使用标准方法进一步处理第一渗余物、硫酸钙和/或二氧化硅。但是,举例来说,可以将产品洗涤或重新制浆(或再制浆)并再过滤。作为进一步的实施例,它可以被干燥。

[0265] 硫酸氧钛水解

[0266] 存在于第一渗透物(或第一液体)中的硫酸氧钛的水解通过以下反应发生: $TiOSO_4 + H_2O \rightarrow TiO_2 + H_2SO_4$ 。然后将钛的氧化物形式与它所驻留的组合物中存在的其他物质(例如第一渗透物(本发明的第一方面)或液体(本发明的第二方面)分开。

[0267] 如本领域技术人员所知,水解可以通过梅克伦堡(Mecklenburg)工艺或布鲁门菲尔德(Blumenfeld)工艺发生。然而,通过示例的方式,该方法分别描述在US1758528和US1795467中。

[0268] 在一个实施方案中,使用布鲁曼菲尔德方法,使包含硫酸氧钛的组合物(例如,第一渗透物(本发明的第一方面)或液体(本发明的第二方面))与水接触以形成另一种包含二氧化钛水合物的组合物(例如,第一液体(本发明的第一方面)或第二液体(本发明的第二方面))。在该实施方案中,可以以任何合适的体积使用水以允许发生期望的或足够量的水解。

[0269] 在一个优选的实施方案中,使用梅克伦堡工艺,并且水解反应通过使第一渗透物或第一液体与 TiO_2 核接触而发生。二氧化钛颗粒充当结晶的成核位点,从而实现均匀的颗粒形成。本领域技术人员将容易地理解本发明中使用的核及生产它们的方法,特别是考虑到本文所指的梅克伦堡工艺。然而,在一个实施方案中, TiO_2 核可以是锐钛矿或金红石。在另一个实施方案中,存在锐钛矿和金红石晶种的混合物。优选地, TiO_2 核的粒径为2nm至10nm,更优选3至6nm或约5nm。

[0270] 在一个优选的实施方案中,将 TiO_2 核悬浮在水中,并使核和水的混合物与包含硫酸氧钛(例如第一渗透物(本发明的第一方面)或第一液体(本发明的第二方面))的组合物接触。如本领域技术人员将理解的, TiO_2 核:水混合物可包含任何合适浓度的 TiO_2 核。

[0271] 添加到包含硫酸氧钛(例如第一渗透物(本发明的第一方面)或第一液体(本发明的第二方面))的组合物中的 TiO_2 核和/或水的体积可以变化,但是,在一个实施方案中,使用的体积为根据水解反应产生的 TiO_2 的预测量计算。

[0272] 水解反应优选在升高的温度和大气压下进行。在某些实施方案中,将第一液体加热至约75至约120°C,约80至约120°C,约85至约110°C,约90至约110°C,约90摄氏度到约105°C的水解反应温度。

[0273] 将反应温度保持足够长的时间以允许形成所需的 TiO_2 收率。在一个特定的实施方案中,反应将温度保持一段时间以允许从 $TiOSO_4$ 产生至少约70%、至少约80%、至少约85%、至少约90%或至少约95%的 TiO_2 收率。在一个实施方案中,将温度保持一段时间以允许 $TiOSO_4$ 基本上完全水解成 TiO_2 。在其他实施方案中,将温度保持足以允许约70%、75%、80%、85%、90%或95%水解的时间。本领域技术人员将能够使用标准程序确定 TiO_2 的收率。在某些实施方案中,反应温度优选维持约60分钟至约3小时,约90分钟至约3小时,约90分钟至约2小时,约60分钟,约100分钟,约2小时或约3小时的时间。

[0274] 水解反应可以在本领域技术人员已知的任何合适的容器中进行。但是,举例来说,它是一个罐。举例来说,将第一渗透物(本发明的第一方面)或第一液体(本发明的第二方面)从浸出步骤进料到水解罐中。然后将第一渗透物或第一液体的温度升高至所需温度,将

TiO₂核、水和/或TiO₂核:水混合物添加至第一渗透物(本发明的第一方面)或第一液体(本发明第二方面)中以(分别)形成第一液体或第二液体,然后将温度升高至水解温度,并将该温度在该温度下保持足够长的时间,以使所需量的硫酸氧钛硫酸盐转化为水合TiO₂。

[0275] 在一个实施方案中,在本发明的方法的该步骤中使用的组合物(浸出液,例如第一渗透物或第一液)包含的钛当量为约120g或更少的二氧化钛/L组合物,用于例如,约30至约120g二氧化钛/L组合物,约40至约110g二氧化钛/L组合物,或约50至约100g二氧化钛/L组合物。在其他实施方案中,组合物包含约100g或更少的二氧化钛/L组合物,例如约95、90、85、80、75、70、65或60g/L或更少的二氧化钛/L组合物。在一个实施方案中,在这些实施方案中使用的原料是炉渣,优选炼铁炉渣或VTM炉渣。

[0276] 从液体中分离出水合二氧化钛

[0277] 可通过本领域技术人员已知的多种方法中的任何一种来实现将水合二氧化钛与它所驻留的组合物(例如,第一液体)分离。在特定的实施方案中,在适合于接收组合物(例如,第一液体,或者在其他实施方案中,第二液体)的分离单元中进行分离并分离二氧化钛水合物。

[0278] 在特定的实施方案中,分离单元包括适于接收液体并产生包含二氧化钛水合物的渗余物和包含硫酸铝、硫酸镁和其他金属硫酸盐中的一种或多种的渗透物的过滤单元。在替代实施方案中,分离单元包括适于分离二氧化钛水合物的离心单元。

[0279] 在某些实施方案中,然后可以在进一步加工之前洗涤分离的水合二氧化钛。发明人设想,洗涤步骤从TiO₂·H₂O·H₂SO₄物质中去除任何可溶物质和过量的未结合酸。

[0280] 在本发明的一个实施方案中,分离的水合二氧化钛可以任选地得到漂白。如本领域技术人员所知,这可以在任何合适的容器中发生。漂白后,可将TiO₂水合物过滤并用水洗涤。

[0281] 在本发明的方法中生产的TiO₂水合物可以用作二氧化钛颜料制造工艺的原料。

[0282] TiO₂煅烧

[0283] 从水解反应中回收的二氧化钛可以在氧化环境中煅烧(加热),该氧化环境除去任何残留的硫酸和水。

[0284] 如本领域技术人员已知的,煅烧可以在任何合适的设备中进行。通常,煅烧将涉及使加热的空气通过相关产品中的产品。

[0285] 温度和加热时间可以是足以从水合的TiO₂中除去所需水平的硫酸和水的任何量和时间。在优选的实施方案中,在适当的反应器中,将二氧化钛加热至约800至约1100°C,约800至约1050°C,约850至约1050°C、约900至约1000°C或约800至约900°C的温度。在某些实施方案中,温度为约800、810、820、830、840、850、860、870、880或900°C。在某些实施方案中,加热时间为约30分钟至约4小时。在优选的实施方案中,加热时间为约30分钟至约2小时,约45分钟至约1小时45分钟,约1小时至约1小时30分钟。

[0286] 在某些实施方案中,在一种或多种掺杂剂的存在下煅烧TiO₂水合物。在一个实施方案中,在TiO₂通过煅烧床时进行掺杂。可以使用任何一种或多种适当的掺杂剂。然而,在某些实施方案中,可以使用镁、磷、锌、铝和/或钾。

[0287] 煅烧后,可以将二氧化钛产品进一步加工或精加工至所需的规格以达到其预期的最终用途。本发明所属领域的技术人员将容易理解这样的精加工步骤。然而,举例来说,可

以将煅烧的二氧化钛进行研磨、涂覆和洗涤。在某些实施方案中,使用本领域已知的标准设备对产品进行精加工(finishing)将包括干磨、湿磨、涂层处理、过滤、干燥和微粉化。

[0288] 在本发明的方法中生产的煅烧二氧化钛可以用作二氧化钛颜料制造工艺的原料。

[0289] 硫酸铝回收

[0290] 在适当的阶段从本发明的方法中回收硫酸铝。在一个实施方案中,在将硫酸氧钛水解为 TiO_2 水合物之后,将硫酸铝沉淀并从第二液体(或后钛水解液体(PHL))分离。在另一个实施方案中,在将硫酸氧钛水解为 TiO_2 水合物之前,将硫酸铝沉淀并从第一渗透物中分离。

[0291] 发明人发现,通过在水解和去除二氧化钛之后进行硫酸铝沉淀可以实现更高的二氧化钛收率。据信,如果在水解之前进行硫酸铝沉淀,则硫酸铝会损失一些硫酸氧钛,从而降低了 TiO_2 的收率,尽管在本发明的上下文中这仍然是可行的选择。另外,发明人发现钛水解后的后水解液(PHL)中增加的酸度有助于硫酸铝的回收。如果首先回收硫酸铝,则可能具有工艺优势,例如不必由于较高的金属盐含量而使浸出液保持加热以防止液体冻结。

[0292] 可以使用本领域将理解的任何合适的方法从本发明的方法中回收硫酸铝。然而,例如,可以将其沉淀,然后从其存留于其中的液体中分离出来(例如,在一个实施方案中,后铝液(PAL),或者在另一个实施方案中,第一液)。在某些实施方案中,可通过冷却至硫酸铝沉淀的温度来发生沉淀。在一个实施方案中,将包含硫酸铝的组合物加热至硫酸铝可溶解的温度,然后冷却以沉淀并回收组合物中的硫酸铝。举例来说,可通过冷却至约 $4^{\circ}C$ 至约 $10^{\circ}C$,优选约 $5^{\circ}C$ 来使其沉淀。在另一个实施方案中,在环境温度下发生沉淀(例如,约 $15^{\circ}C$ 至约 $30^{\circ}C$,例如约 $25^{\circ}C$)。在一个实施方案中,温度随时间逐渐降低至所选温度(例如 $25^{\circ}C$)以沉淀硫酸铝。在另一个实施方案中,可以采用蒸发结晶;例如,使用真空浓缩。在一个实施方案中,可以采用液体的浓缩和通过冷却的沉淀的组合;例如,如本文档的“实施例”部分中所述。

[0293] 在某些实施方案中,该步骤可以用硫酸铝晶种播种。这可有助于所得浆液的过滤性,并因此有助于沉淀的硫酸铝的分离。技术人员将容易理解在本发明中使用的硫酸铝晶种。然而,举例来说,晶种可以是最初从纯硫酸铝和硫酸溶液中结晶的硫酸铝,或者是在本发明的工艺中获得并循环回到该步骤的硫酸铝。在优选的实施方案中,反应以预期的硫酸铝产量约2%至约20%的播种。

[0294] 沉淀的硫酸铝的分离可以通过许多已知方法中的任何一种进行。但是,举例来说,它可以包括过滤、离心、沉降和/或沉积。在一个优选的实施方案中,使用过滤。例如,带式过滤。

[0295] 在某些实施方案中,在本发明的方法中至少约70%、75%、80%、85%、90%或95%的硫酸铝从组合物(例如,硫酸氧钛水解为 TiO_2 水合物后的第二液(或后钛水解液(PHL)),或在将硫酸氧钛水解为 TiO_2 水合物之前的第一渗透物)中回收。

[0296] 回收后,考虑到其预期用途,可使用标准方法对硫酸铝进行进一步处理。然而,举例来说,它可以被洗涤和/或干燥。

[0297] 在某些实施方案中,在该步骤中形成的硫酸铝包含 $Al_2(SO_4)_3 \cdot XH_2O$ (其中X为约14至18,优选为18)。

[0298] 游离酸中和以及硫酸钙回收

[0299] 在本发明的一个实施方案中,将碳酸钙(CaCO_3)与第三液体(PAL)组合以产生包含硫酸钙和其他金属硫酸盐(包括硫酸镁)的第一组合物(PAL')。

[0300] 碳酸钙优选以足以提高液体中的pH值的任何量添加至液体中,以至少部分中和存在的任何硫酸。在一个优选的实施方案中,添加碳酸钙以将pH提高至约1至约4的pH。在某些实施方案中,添加碳酸钙以将pH提高至约1、约2、约3或约4。在该步骤中形成的硫酸钙优选为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0301] 如本领域技术人员将理解的,中和步骤可以进行任何合适的时间或温度以实现期望的中和。但是,在一个实施方案中,温度保持在组合物(例如,第三液体(PAL))的沸点以下。在某些实施方案中,在中和期间,温度可以保持在约85°C或以下,或在约80°C或以下,在约60°C或以下或在约40°C或以下。在一个实施方案中,中和步骤在室温或环境温度(例如,约15至约30°C,例如约25°C)下进行。

[0302] 如本领域将理解的,可以使用任何合适的方法从第一组合物中回收硫酸钙。向液体中加入碳酸钙并且得到的pH将导致硫酸钙沉淀物,该硫酸钙沉淀物随后能被从其存留在其中的组合物中分离出来。沉淀物的分离可以通过许多已知方法中的任何一种来进行。但是,举例来说,它可以包括过滤、离心、沉降和/或沉积。在优选的实施方式中,使用过滤,例如带式过滤或使用压滤机的过滤。

[0303] 回收后,考虑到其预期用途,可使用标准方法进一步处理硫酸钙。然而,举例来说,它可以被洗涤和/或干燥。

[0304] 在本发明的优选实施方案中,该步骤在一定条件下进行,以使得钛将处于 Ti^{4+} 态而铁将处于 Fe^{2+} 态。在一个实施方案中,该步骤的ORP被控制或调整。在一个实施方案中,ORP为约200mV至约300mV,例如约270mV。该实施方案将有助于增加在游离酸中和步骤中用硫酸钙生产的第一组合物中存在的任何钛的回收率,并且有助于确保存在的任何铁报告给在本发明的方法中回收的混合的金属固体。它还可以提高从第一组合物中与硫酸钙一起存在的任何铝的回收水平,并减少报告给任何后续回收步骤的铝的量。技术人员将很容易理解确定ORP的方法。在该实施方案中,钛和/或铝将与硫酸钙以一种或多种钛和铝的氧化物和/或氢氧化物的形式回收。该实施方案在图3中示出(选项1)。

[0305] 尽管可以在不进行测试、调节和/或控制条件的情况下执行本发明的方法以确保钛处于 Ti^{4+} 态而铁处于 Fe^{2+} 态(例如通过调节或控制ORP),但发明人注意,实施根据该实施方案的方法是有利的,因为它可以减少浪费并提高通过该方法生产的产品的利用率以及该工艺的总体经济效率。例如,通过这种方式可以减少产生的混合的金属固体的总量,这被认为是相对于本发明方法产生的其他产品而言较低价值的产品。尽管硫酸钙包含一定量的铝和钛,但其含量足够低,因此仍可以作为其他石膏来源的替代品出售(例如,出售给建筑业)。

[0306] 游离酸中和步骤的该实施方案(调节或控制条件以使钛处于 Ti^{4+} 态而铁处于 Fe^{2+} 态)优选与随后的金属中和步骤的实施方案结合使用,该实施方案使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 而不是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,但是可以与任何一种一起使用。

[0307] 在一个实施方案中,调节或控制游离酸中和步骤的条件以达到所需的ORP。本领域技术人员将容易理解实现此目的的方法。然而,举例来说,在一个实施方案中,该步骤在氧化条件下进行。“氧化条件”可包括使用在与第三液体(PAL)结合之前已被氧化的碳酸钙

(CaCO₃) 组合物,或在使用在与碳酸钙结合之前或一旦碳酸钙与第三液体组合就被氧化之前已经被氧化的第三液体。氧化可以通过任何合适的方式发生,例如通过使空气鼓泡通过组合物或液体以达到相关的氧化电位。氧化可以在任何合适的温度下进行,然而,举例来说,其可以在环境温度下(例如,约15至约30℃)进行,或加热至约45或约50℃。

[0308] 硫酸钙(包括钛和铝)可以使用本文前面所述的任何合适的方法从第一组合物中回收。类似地,可以使用本文之前描述的标准方法进一步处理硫酸钙(包括钛和铝)。

[0309] 硫酸镁回收

[0310] 在适当的阶段从本发明的方法中回收硫酸镁。发明人发现,优选至少在回收二氧化钛和铝之后回收硫酸镁,因为如果以此顺序进行,则所得的硫酸镁沉淀物的纯度提高。这是因为在适于沉淀硫酸镁的条件下,硫酸铝和硫酸氧钛也将共沉淀,并且随后必须分离基本上纯的化合物将是困难且不经济的。二氧化钛和硫酸铝的收率可能会受到影响。

[0311] 在一个实施方案中,在本发明的工艺中回收混合的金属固体之前,在本发明的方法中回收硫酸镁(例如,从第四液体(或第一方面的后中和液体(post neutralization liquor, PNL)中)。发明人已发现按此顺序进行步骤具有经济优势。在一个特别优选的实施方案中,在该工艺中回收混合的金属固体之后,回收硫酸镁(例如,从第二方面的第五液体(或后混合金属的液体))。发明人已发现,通过在MMS之后回收硫酸镁,可以实现更高纯度的硫酸镁,同时其价值也随之增加。例如,在某些实施方案中,原本可能存在于从这种工艺中回收的硫酸镁中的污染物,例如锰,被减少或基本消除了,这可能具有改善回收的硫酸镁在农用工业中的潜在效用的好处,尤其是所用原料中锰含量高的地方。

[0312] 可以使用本领域将理解的任何合适的方法从本发明的工艺中回收硫酸镁。但是,例如,可以将其沉淀,然后从其存留在其中的液体或组合物中分离出来(例如,在一个实施方案中,第五液体(或MRL),在另一个实施方案中,第四液体(PML))。在一个实施方案中,可通过冷却至硫酸镁沉淀的温度来发生沉淀。举例来说,它可以通过冷却至约4℃或更低,或约0℃至约4℃,优选约3℃而沉淀。在一个优选的实施方案中,采用蒸发结晶;例如,使用真空浓缩。在一个实施方案中,在小于约50摄氏度的温度下进行蒸发结晶。

[0313] 硫酸镁的分离或回收可以通过许多已知方法中的任何一种进行。但是,举例来说,它可以包括过滤、离心、沉积和/或沉降。在优选的实施方案中,使用过滤,例如带式过滤分离出硫酸镁。

[0314] 在某些实施方案中,从进料到本发明方法的该步骤的组合物或液体中回收至少约75%、80%、85%、90%或95%的硫酸镁。

[0315] 回收后,考虑到其预期用途,可以使用标准方法进一步处理硫酸镁。然而,举例来说,它可以被洗涤和/或干燥。

[0316] 在该步骤中回收的硫酸镁优选为MgSO₄·7H₂O、MgSO₄·6H₂O和/或MgSO₄·1H₂O(水镁矾);和举例来说,可以回收MgSO₄·7H₂O或.6H₂O,然后干燥以回收MgSO₄·1H₂O。

[0317] 在本发明的其中在硫酸镁之前回收混合的金属固体的一个实施方案中,在所述方法中分离或回收的硫酸镁的纯度为至少约75%至约90%,优选为至少约90%。

[0318] 金属中和以及混合的金属固体和硫酸钙的回收

[0319] 在一个实施方案中,将氢氧化钙(Ca(OH)₂)添加到相关的组合物中以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙的组合物。在一个实施方案中,将氢氧化钙添加到

第五液体 (PML) 中以产生第二组合物 (PML'), 该第二组合物包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙。在一个优选的实施方案中, 该步骤在本发明的工艺中的硫酸镁的回收步骤之前进行; 例如, 将氢氧化钙添加到第四液体 (PNL) 中, 以生产包含硫酸镁、混合的金属氧化物和/或氢氧化物以及硫酸钙的第二组合物 (PNL')。

[0320] 氢氧化钙优选以足以提高组合物中的pH以至少部分中和组合物中存在的任何 H_2SO_4 的任何量添加至相关组合物中。在一个优选的实施方案中, 添加氢氧化钙以将pH提高至约7至约10的pH。在某些实施方案中, 添加氢氧化钙以将pH提高至约7, 约8, 约9或约10。在该步骤中形成的硫酸钙优选为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 。

[0321] 如本领域技术人员将理解的, 该步骤可以进行任何合适的时间或温度以实现期望的中和。但是, 举例来说, 温度保持在组合物的沸点以下。在某些实施方案中, 在中和期间, 温度可以保持在或低于约85°C, 或者温度可以保持在或低于约80°C, 在约60°C或低于约60°C或者在约40°C或低于约40°C。在一个实施方案中, 中和步骤在室温或环境温度(例如, 约15至约30°C, 例如约25°C)下进行。

[0322] 混合的金属固体和/或硫酸钙可以使用本领域将理解的任何合适的方法从组合物(例如液体PNL'和PML')中回收。将氢氧化钙添加到液体中并且得到的pH值将导致混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙沉淀, 随后可将其作为固体从它们存留于其中的组合物中分离出来。沉淀物的分离可以通过许多已知方法中的任何一种来进行。但是, 举例来说, 它可以包括过滤、离心、沉积和/或沉降。在优选的实施方案中, 使用过滤。在优选的实施方案中, 使用压滤机或带式过滤机。

[0323] 在一个优选的实施方案中, 将混合的金属固体和硫酸钙作为混合物回收。在其他实施方案中, 混合的金属固体和硫酸钙可以分开回收。在一个实施方案中, 该方法可以包括从混合的金属固体中分离出硫酸钙。技术人员将理解执行此操作的适当方法。

[0324] 在回收之后, 考虑到其预期用途, 使用标准方法进一步处理混合的金属固体和/或硫酸钙。然而, 举例来说, 它可以被洗涤和/或干燥。

[0325] 金属中和以及混合的金属固体回收

[0326] 在一个实施方案中, 将氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$) 添加到相关的组合物中以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物的组合物。在一个实施方案中, 将氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$) 添加到第五液体 (PML) 中以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物的第二组合物 (PML')。在优选的实施方案中, 该步骤在本发明的工艺中的硫酸镁的回收步骤之前进行; 例如, 将氢氧化镁添加到第四液体 (PNL) 中, 以产生包含硫酸镁、混合的金属氧化物和/或氢氧化物的第二组合物 (PNL')。

[0327] 氢氧化镁优选以足以提高组合物中的pH以至少部分中和组合物中存在的任何 H_2SO_4 的任何量添加至相关组合物中。在优选的实施方案中, 添加氢氧化镁以将pH提高至约7至约10的pH。在某些实施方案中, 添加氢氧化镁以将pH提高至约7, 约8, 约9或约10。

[0328] 如本领域技术人员将理解的, 该步骤可以进行任何合适的时间或温度以实现期望的中和。但是, 举例来说, 温度保持在组合物的沸点以下。在某些实施方案中, 在中和期间, 温度可以保持在或低于约85°C, 或者温度可以保持在或低于约80°C, 在约60°C或低于约60°C或者在约40°C或低于约40°C。在一个实施方案中, 中和步骤在室温或环境温度(例如, 约15至约30°C, 例如约25°C)下进行)。

[0329] 可以使用本领域将理解的任何适当方法从组合物(例如,液体PNL'和PML')中回收混合的金属固体。将氢氧化镁添加到液体中并得到pH值将导致混合的金属氧化物和/或氢氧化物沉淀,随后可将其作为固体从它们存留于其中的组合物中分离出来。沉淀物的分离可以通过许多已知方法中的任何一种来进行。但是,举例来说,它可以包括过滤、离心、沉积和/或沉降。在优选的实施方案中,使用过滤。在优选的实施方案中,使用压滤机或带式过滤机。

[0330] 回收后,考虑到其预期用途,可以使用标准方法进一步处理混合的金属固体。但是,举例来说,可以洗涤和/或干燥混合的金属固体产品。

[0331] 尽管发明人已经确定在本发明的工艺(例如从含钛材料中或在生产二氧化钛的工艺中生产的组合物中回收一种产品或多种产品的组合的方法)中包括金属中和步骤和在该步骤中使用Ca(OH)₂与从这些材料中回收此类产品的现有方法相比,具有明显的优势,他们已经确定在金属中和步骤中使用Mg(OH)₂作为试剂提供了以前无法认识的优势。例如,使用Mg(OH)₂具有避免或至少降低可能产生并报告到混合的金属固体产品中的红色石膏的量的优点。在某些实施方案中,氢氧化铁是混合的金属固体的主要组分。在一个实施方案中,可以将氢氧化铁从混合的金属固体中的其他组分分离并作为单独的产品出售。

[0332] 在含钛材料、在生产二氧化钛的工艺中生产的组合物或本文所述的任何其他组合物(例如,第四液体(PNL)或第五液体(PML))包含相对较高或不期望的铁水平的情况下,发明人认为本发明的该实施方案比使用Ca(OH)₂的实施方案更合适。。发明人认为,使用Ca(OH)₂的实施方案可能更适合于含钛材料、在生产二氧化钛的工艺中生产的组合物或本文所述的任何其他组合物(例如,第四液体(PNL)或第五液体(PML))包含相对较低或可接受水平的铁的情况。

[0333] 废水处理

[0334] 发明人预期离开本发明方法的任何废水具有最小的环境风险。但是,可以选择对它进行任何数量的已知水处理工艺,以最大程度地降低其被视为环境危害的风险。在一个实施方案中,可以将在本发明的方法中,例如在一个或多个洗涤步骤中产生的废水进料到零液体排放(ZLD)工艺中,以将水再循环回到该工艺中。可以对废水进行处理,以去除可能存在的任何溶质。例如,可以通过蒸发处理废水以产生水蒸气和固体残余物。可以捕获和冷凝水蒸气,然后将其再循环回到工艺中。可以回收固体残余物,并与从本发明的方法的浸出步骤回收的包含硫酸钙和二氧化硅的渗余物组合,以形成组合的产品。

[0335] 从在生产二氧化钛的工艺中产生的组合物中回收产品

[0336] 本发明人已经开发了从组合物中回收硫酸钙、混合的金属固体和/或硫酸镁的工艺,所述组合物是在从含钛材料(例如本文之前所述的那些或任何其他含钛材料,所述含钛材料包含任何形式的二氧化钛,例如钛铁矿)生产二氧化钛的的硫酸化工艺中产生的。该工艺令人惊奇地有效地从这样的废物组合物中以被认为是可销售产品的形式回收相对低浓度的金属值(钙、混合的金属和/或镁)。因此,发明人开发的工艺的益处在于改进了从原料中回收二氧化钛的传统方法的经济性或提供了替代性的收益流。它们还具有将必须处理的废物减至最少的优点,并因此降低了此类工艺对环境的影响。

[0337] 一方面,本发明提供了从在用于生产二氧化钛的硫酸化工艺中生产的组合物中回收一种或多种硫酸钙、混合的金属固体和/或硫酸镁的方法。在某些实施方案中,从所述方

法回收a) 硫酸钙, b) 硫酸钙和混合的金属固体, c) 硫酸钙、混合的金属固体和硫酸镁, 或d) 硫酸钙和硫酸镁。在某些实施方案中, 例如, 回收的硫酸钙可以用作替代石膏源, 并且硫酸镁可以例如用于植物肥料应用中。

[0338] 技术人员将容易理解使用硫酸化法生产或回收二氧化钛的方法。然而, 例如, 使用硫酸将包含二氧化钛(例如包含钛铁矿或钙钛矿)的原料硫酸化, 并且在某些方法中在浸出步骤之后分离固相和液相。然后使包含硫酸化钛盐的相(例如, 硫酸氧钛)进行水解反应以产生水合二氧化钛。通常将水合的二氧化钛与它存留在其中的组合物中的其他组分分离, 然后煅烧以生产二氧化钛。本文所述的方法提供了生产二氧化钛的方法的更多详细实例。

[0339] 在此类生产二氧化钛的工艺中, 可能会产生组合物-例如回收二氧化钛后剩下的组合物。技术人员将容易理解可以在本发明中使用的在二氧化钛生产工艺中生产的其他组合物。在一个实施方案中, 用于生产或回收二氧化钛的由硫酸化方法衍生的组合物可以是在硫酸化方法中生产或回收的任何酸性组合物。在一个实施方案中, 该组合物至少包含镁。在一个实施方案中, 该组合物还包含铁和/或铝和/或钛和/或钙。镁、铁、钛和铝通常以硫酸盐的形式存在, 例如硫酸镁、硫酸铁、硫酸氧钛和硫酸铝。在一个优选的实施方案中, 该组合物被认为是用于生产或回收二氧化钛的硫酸化方法的废物。在一个实施方案中, 该组合物是在用于生产二氧化钛的硫酸化方法期间水解和回收水合二氧化钛之后生产或回收的酸性组合物。仅作为示例, 在本文所述的其他方法的上下文中, 它可以是后水解液(PHL)。在另一个实施方案中, 该组合物是在用于生产二氧化钛的硫酸化方法中回收铝之后生产或回收的酸性组合物。在一个实施方案中, 组合物是在用于生产二氧化钛的硫酸化方法中水解和回收水合二氧化钛以及回收铝之后生产或回收的酸性组合物。作为进一步的实例, 在本发明的第一方面的步骤e)中分离二氧化钛水合物产生第二液体(PHL), 而在本发明的第二方面的步骤f)中分离二氧化钛水合物产生第三液体(PAL), 并且这些液体中的每一种可用作本发明该方面的起始组合物。

[0340] 在一个实施方案中, 本发明这一方面的方法至少包括以下步骤: 添加碳酸钙和在生产二氧化钛的工艺中生产的组合物, 以生产包含硫酸钙和一种或多种其他金属硫酸盐(包括硫酸镁)的组合物(A)。然后将硫酸钙从组合物(A)分离以产生硫酸钙和包含硫酸镁和一种或多种其他金属硫酸盐的第二组合物(B)。然后如果需要, 可以将硫酸镁从组合物(B)分离, 以生产硫酸镁和包含混合的金属硫酸盐的第三组合物(C)。然后将氢氧化钙或氢氧化镁与第三组合物(C)混合以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙(在使用氢氧化钙的情况下)或混合的金属氧化物和/或氢氧化物(在使用氢氧化镁的情况下)的第四组合物(D)。然后, 在需要时, 可以从第四组合物(D)中分离出混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙, 或混合的金属氧化物和/或氢氧化物。

[0341] 在优选的替代实施方案中, 在回收硫酸镁之前, 回收混合的金属固体。使用该顺序可以提高回收的硫酸镁的纯度。在该实施方案中, 所述方法包括以下步骤: 将碳酸钙添加到用于生产二氧化钛的硫酸化工艺中生产的组合物中, 以生产包含硫酸钙和一种或多种其他金属硫酸盐(包括硫酸镁)的组合物(A)。然后将硫酸钙从组合物(A)分离以产生硫酸钙和包含硫酸镁和一种或多种其他金属硫酸盐的第二组合物(B)。然后将氢氧化钙或氢氧化镁与第二组合物(B)混合以产生包含混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙(在使用氢氧化钙的情况下), 混合的金属氧化物和/或氢氧化物(在使用氢氧化镁的情况下)的第三组

合物(C')。然后,在需要时,从第三组合物(C')中分离出混合的金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙,或混合的金属氧化物和/或氢氧化物以产生包含硫酸钙的混合的金属固体,或混合的金属固体,以及包含硫酸镁的第四组合物(D')。然后可以将硫酸镁从第四组合物(D')分离以产生硫酸镁。根据本发明的该实施方案的方法在图3中示出(选项2)。

[0342] 在本发明这个方面的一个实施方案中,在将碳酸钙和组合物结合的第一步中,条件使得钛将处于 Ti^{4+} 状态而铁将处于 Fe^{2+} 状态,从而产生包含硫酸钙和一种或多种氧化钛和/或氢氧化物组合物(A)。在一个优选的实施方案中,以此方式控制条件,组合物(A)将包含一种或多种氧化铝和/或氢氧化物。在该实施方案中,下一步骤可以包括从组合物(A)中分离出硫酸钙和一种或多种铝和/或钛的氧化物和/或氢氧化物以产生硫酸钙,以及一种或多种铝和/或钛的氧化物和/或氢氧化物和包含混合的金属硫酸盐(包括硫酸镁)的组合物(B)。根据本发明的该实施方案的优选方法在图3中示出(选项1)。

[0343] 本发明该方面的方法的步骤可以使用如本文之前所描述的以及在以下实施例中举例说明的本发明其他方面的方法的等同步骤来进行。在本文参考具体的液体或组合物描述方法的情况下,应理解,可以参考本发明该方面的相关组合物代替那些参考。

[0344] 在本发明该方面的某些实施方案中,可以在方法的第一步(即,将组合物与碳酸钙组合)之前处理或加工在用于生产二氧化钛的工艺中生产的组合物。

[0345] 实施例

[0346] 实施例1

[0347] 如图1所示,该实施例描述了本发明方法的一个实施方案。通过研磨至所需粒径(particle size)制备炉渣。将炉渣和硫酸进料到适合于炉渣、硫酸和形成的硫酸滤饼的连续混合的连续反应器中。将炉渣和硫酸混合并以足以实现钛、镁、铝和钙以及炉渣原料中存在的其他少数物质的硫酸盐化的速率进料到反应器中。硫酸化的滤饼离开反应器,并进料至浸出步骤,在其中将其与水或稀酸接触以产生固相和液相,将固相和液相分离,优选通过过滤将其分离。固相为硫酸钙和二氧化硅得到回收,并将液体浸出液相进料至钛水解步骤。在水解步骤中,使 TiO_2 核与液体浸出液在适当的容器中,以足以将硫酸氧钛水解为水合的二氧化钛的适当的温度和适当时间接触。然后将水合的二氧化钛从其包含于其中的液相分离,优选通过过滤分离。然后将水合的二氧化钛送入煅烧步骤,并将液相(PHL)送入硫酸铝回收步骤。煅烧在煅烧设备中在足以产生 TiO_2 的适当温度和适当时间下发生。可以进一步加工二氧化钛,以满足不同行业的个性化要求;例如,生产颜料级的 TiO_2 产品。将液体PHL相进料到硫酸铝结晶步骤,优选蒸发结晶,以回收 $Al_2(SO_4)_3 \cdot XH_2O$ (其中X为约14至18,优选为18)。然后将由该步骤得到的液相(PAL)送入中和步骤,在其中用 $CaCO_3$ 进行部分中和以生成固相和液相。固相和液相(PNL)分离,优选通过过滤进行分离,并回收固体白色 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 石膏产品。将液态PNL相进料到另一个中和步骤,在其中使用 $Ca(OH)_2$ 中和以沉淀并回收金属氧化物和/或氢氧化物和硫酸钙(MMS)。将MMS从液相(MRL)分离,优选通过过滤分离。将液态MRL相进料至结晶步骤,以生成 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 。 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 优选通过蒸发结晶而结晶。然后从其存在于其中的液相中分离并回收 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$,优选通过过滤。然后任选地使用水处理工艺处理剩余的液体。

[0348] 实施例2

[0349] 该实施方案描述了本发明优选方法的一个实施方案,如图2所示。通过研磨至所需

的粒度制备炉渣。炉渣和硫酸被送入连续反应器,该反应器适用于炉渣、硫酸和形成的硫酸盐化滤饼的连续混合。将炉渣和硫酸混混合并以足以实现钛、镁、铝和钙以及炉渣原料中存在的其他少数物质的硫酸盐化的速率进料通过反应器。硫酸化的滤饼离开反应器,并进料至浸出步骤,在其中将其与水或稀酸接触以产生固相和液相,将固相和液相分离,优选通过过滤分离。固相为硫酸钙和二氧化硅得到回收,并将液体浸出液相进料至钛水解步骤。在水解步骤中,使TiO₂核与液体浸出液在适当的容器中,以足以将硫酸氧钛水解为水合的二氧化钛的适当的温度和适当的时间接触。然后将水合的二氧化钛从其包含于其中液相分离,优选通过过滤分离。然后将水合的二氧化钛送入煅烧步骤,并将液相 (PHL) 送入硫酸铝回收步骤。煅烧在煅烧设备中在足以产生TiO₂的适当温度和适当时间下发生。可以进一步加工二氧化钛,以满足不同行业的个性化要求;例如,生产颜料级的TiO₂产品。将液体PHL相进料到硫酸铝结晶步骤,优选蒸发结晶,以回收Al₂(SO₄)₃·XH₂O(其中X为约14至18,优选为18)。然后将由该步骤得到的液相 (PAL) 送入中和步骤,在其中用CaCO₃进行部分中和以生成固相和液相。分离固相和液相 (PNL), 优选通过过滤分离,并回收固体白色CaSO₄·2H₂O石膏产品。将液态PNL相送入另一个中和步骤,在其中使用Mg(OH)₂中和以沉淀并回收金属氧化物或氢氧化物(MMS)的混合物。将MMS从液相 (MRL) 分离,优选通过过滤分离。将液态MRL相进料至结晶步骤,以生成MgSO₄·7H₂O。MgSO₄·7H₂O优选通过蒸发结晶而结晶。然后从其存在于其中的液相中分离并回收MgSO₄·7H₂O,优选通过过滤。

[0350] 在下面的实施例中,当提及任何组成/液体中的任何化合物%时,已使用以下公式根据测得的元素%浓度进行计算:

[0351]
$$\frac{\text{测得的元素}\%}{\text{元素的原子量}} \times \text{假设化合物的分子量}$$

[0352] 实施例3-新西兰钢渣 (New Zealand Steel Slag)

[0353] 实施例3A-原料

[0354] 原料是源自新西兰钢铁公司的含有GAP 5 (<5mm粒径)的钙钛矿VTM炉渣。将炉渣研磨至D90<250微米的目标尺寸,并干燥至<2%wt的游离水分含量 (free moisture level)。用XRF分析炉渣。表2报告了关键元素的含量的结果。

[0355] 表2-新西兰钢渣的XRF分析

[0356]

元素	符号	NZS
镁	Mg	7.51%
铝	Al	8.10%
硅	Si	6.71%
硫	S	0.269%
钙	Ca	12.7%
钛	Ti	19.7%
钒	V	0.177%
铬	Cr	0.006%
锰	Mn	0.777%
铁	Fe	3.22%

[0357] 实施例3B-硫酸盐化 (Sulfation)

[0358] 将浓度为89%的硫酸和NZS炉渣在环境温度下以1.4:1的酸矿比在预混合容器中混合。然后将混合物添加到100℃的预热反应器中,并升高温度直到达到反应放热温度的峰值并保持1h,在此期间将混合物连续混合。一旦硫酸盐化完成,就将混合的混合物(硫酸盐滤饼)从反应器中排出并收集以添加到浸出罐(leach tank)中。

[0359] 实施例3C-浸出液和残余物的浸出和分离

[0360] 根据实施例3B中描述的方法制备的硫酸盐滤饼从连续反应器中回收并转移到加热的浸出罐中,在其中将其以液体与滤饼的质量比为1:1溶于pH 2的稀硫酸中,然后通过添加铁将溶液中的氧化还原电位(Oxidation-Reduction Potential, ORP)降至-78mV。将滤饼在65℃下浸出60分钟,然后通过压滤机过滤30分钟,随后通过增泽过滤器(polishing filter)从浸出液中分离出残余物。使残余物经受洗涤工艺,并将浸出液报告至水解罐,并通过XRF取样以进行分析,并滴定以获得游离酸度。

[0361] 残余物(Ca1Si)以水与残余物的比为10:1的水通过浆化30分钟来洗涤。然后过滤混合物,并回收固体,并在100℃的烘箱中干燥2小时。汇集来自分开的硫酸盐化反应(如实施例3B中所述进行)的残余物,并使用XRF进行分析。表3和表4报告了关键元素水平的结果。

[0362] 表3:浸出液XRF分析

TiO ₂ *	61.523g/kg
Fe	12.208g/kg
Ca	0.152g/kg
Ti	36.852g/kg
Al	14.772g/kg
Mg	15.212g/kg
Mn	1.604g/kg
Cr	0.088g/kg
游离酸度	8.18%

[0364] *TiO₂由元素Ti计算。

[0365] 表4:Ca1Si XRF分析(DS103)

Fe	0.916%
Ca	15.15%
Si	6.437%
Al	4.234%
Mg	3.947%
Mn	0.330%
Cr	0.017%
Ti	5.215%

[0367] 实施例3D-TiO₂的水解、分离和煅烧

[0368] 将根据实施例3C的方法获得的浸出液转移至保持在40℃的水解罐中,然后添加1.35wt%的TiO₂晶种/核(6nm)。然后将混合物以约1℃/min在大气压下加热至92℃的水解温度,并保持在该温度下直至水解反应完成(即TiO₂收率稳定,通过采样和XRF测试)。然后使反应的混合物通过压滤机以从废水解液(spent hydrolysis liquor, SHL)中分离出TiO₂

滤饼,并通过XRF分析SHL并滴定以确定游离酸度。关键元素含量的结果报告在表5中。 TiO_2 滤饼先用温的10%的含 Ti^{3+} 的 H_2SO_4 溶液洗涤,然后用温水洗涤以除去过量的酸。通过添加 MgO 、 K_2O 、 P_2O_5 掺杂从水解中回收的水合 TiO_2 ,并在旋转炉中于 900°C 加热1h,然后研磨以生产 TiO_2 。分析煅烧的二氧化钛,并且发现其为颜料级。所用的 TiO_2 晶种/核是使用梅克伦堡工艺(Mecklenberg process)生产的。

[0369] 表5:废水解液的XRF分析

[0370]	Mg	19.056g/kg
	Mn	1.576g/kg
	Al	13.820g/kg
	Ca	0.120g/kg
	Ti	3.736g/kg
	Cr	0.084g/kg
	Mn	1.576g/kg
	Fe	10.796g/kg
	游离酸度	14.4%
	ORP	-85mV
	密度	1.316kg/

[0371] 表5A:NZS水合 TiO_2 的XRF分析

[0372]	Mg	0.032cps
	Al	0.027cps
	Si	0.001cps
	Ca	0.003cps
	Mn	0cps
	Ti	99.633cps
	Cr/V	0.002cps
	Fe	0cps

[0373] cps-每秒计数(counts per second)

[0374] 铬和钒报告为一个组合峰,因为所使用的校准方法无法区分它们的发射峰。

[0375] 实施例3E-硫酸铝的回收

[0376] 通过蒸发浓缩根据实施例3D的方法制备的后水解液(post hydrolysis liquor, PHL),直到溶液中的硫酸铝在 $60-65^\circ\text{C}$ 之间可溶。然后将液体冷却至低于硫酸铝溶解温度的 3°C ,并用最初从纯硫酸铝和25%硫酸溶液中结晶的硫酸铝晶种进行播种。通过添加预期硫酸铝产量的10%wt进行播种。然后将播种的液体以 4°C/hr 冷却超过8小时至 25°C ,同时保持充分搅拌的混合物。然后将浆液通过真空过滤进行过滤,以从后铝液(post-aluminium liquor)中分离出硫酸铝晶体。通过XRF分析硫酸铝晶体和后铝液。表6和表7中报告了关键元素含量的结果。硫酸铝的纯度约为99%。

[0377] 表6:硫酸铝晶体的XRF结果

[0378]	Al	72811mg/kg
--------	----	------------

Ca	115mg/kg
Cr	28mg/kg
Fe	115mg/kg
Mg	671mg/kg
Mn	6mg/kg
Ti	43mg/kg
V	22mg/kg

[0379] 表7:后铝液(Post Aluminium Liquor)的XRF分析

[0380] Al	6.29g/kg
Ca	0.08g/kg
Cr	0.12g/kg
Fe	14.23g/kg
Mg	19.52g/kg
Mn	2.26g/kg
Ti	4.04g/kg
游离酸度	21.96%

[0381] 实施例3F-游离酸中和和硫酸钙回收

[0382] 将CaCO₃的水性浆液以1:1的水与固体比逐渐添加到根据实施例3E中所述的方法制备的后铝液(post aluminium liquor, PAL)中,并在25°C下混合超过12小时以将游离酸中和至pH 2。过滤残余物和后中和液体(PNL),并将残余物用水浆化30分钟,过滤,然后用新鲜水塞洗(plug washed)。收集固体,并在70°C的烘箱(oven)中干燥4小时。通过XRF和XRD分析回收的固体,并通过XRF分析PNL。固体和PNL中关键元素的XRF含量结果报告在表8和9中。使用XRD,该固体显示~99.99%的二水合硫酸钙。

[0383] 表8:N108后中和液的XRF和pH分析

[0384] Mg	15.736g/Kg
Al	7.528g/Kg
S	134.392g/Kg
Ca	0.528g/Kg
Ti	1.552g/Kg
Cr	0.084g/Kg
Mn	2.032g/Kg
Fe	11.18g/Kg
pH	1.23

[0385] 表9:CaSO₄·2H₂O(固体)的XRF分析

[0386] 化合物	
Mg	0.691%
Al	0.44%
Si	0.171%

S	19.13%
Fe	低于检测限值
Ca	22.464%
Ti	0.136%
Cr	低于检测限值

[0387] 实施例3G-用Ti和Al进行游离酸中和和硫酸钙的回收

[0388] 进行实施例3F中描述的方法的替代方法,其中用硫酸钙回收可能残留在PAL中的任何Ti和Al。

[0389] 阶段1:将钛(III)氧化为钛(IV)(N122,N124)。在45°C下向搅拌的PAL液中鼓泡通入空气,直到达到270mV的ORP。然后将液体从鼓泡器(bubbler)中移出并加热至85°C,并加入等分的CaCO₃浆液在水中以达到pH值为4。然后将混合物通过真空过滤来过滤以从液体中分离出固体。通过XRF分析该液体,并且发现不包含Ti或Al(表9A)。预计这些将在固相报告。

[0390] 表9A:N124后中和液的XRF分析

Mg	16.684g/kg
Al	0g/kg
Mn	1.877g/kg
Fe	10.567g/kg
Ca	0.585g/kg
Ti	低于检测限值
Cr	低于检测限值
pH	4.01

[0392] 实施例3H-使用Ca(OH)₂进行金属中和以及混合的金属固体的回收

[0393] 将Ca(OH)₂的浆液以1.75:1的水与固体比逐渐添加到根据实施例3F中所述的方法制备的PNL中,并在25°C下混合超过12小时,以将游离酸中和至pH 7.5。通过真空过滤分离残余物和液体,并将滤液用水浆化30分钟,过滤,然后用新鲜水塞洗。收集固体并在70°C的烘箱中干燥4小时,然后通过XRF分析。分离的液体也通过XRF分析。表10和表11中报告了固体和PNL中关键元素的XRF含量结果。

[0394] 表10:分离的液体的XRF分析

Mg	13.028g/kg
Al	0.016g/kg
S	113.408g/kg
Ca	0.46g/kg
Ti	低于检测限值
Cr	0.004g/kg
Mn	1.528g/kg
Fe	0.608g/kg
pH	6.14

[0396] 表11:混合的金属固体的XRF分析

[0397]	Mg	1.092%
	Al	4.452%
	Si	0.693%
	S	16.209%
	Ca	16.701%
	Ti	2.122%
	V	0.18%
	Cr	0.026%
	Mn	0.384%
	Fe	6.018%

[0398] 实施例3I-使用Mg(OH)₂进行金属中和以及混合的金属固体回收

[0399] 将Mg(OH)₂添加到根据实施例3G中概述的方法获得的搅拌的后中和液中,直到pH升至7。在此阶段,向溶液中鼓泡通入空气超过8小时,并向其中添加另外的Mg(OH)₂以保持pH为7。鼓泡持续12h以上,然后通过真空过滤将混合物过滤以从固体中分离出中和的液体。固体用RO水洗涤,并置于70℃的烘箱中12小时。经由XRF分析滤液。结果示于表12。

[0400] 表12:N112分离的液体的XRF分析

[0401]	Mg	35.284g/kg
	Al	低于检测限值
	S	176.872g/kg
	Ca	0.328g/kg
	Ti	0.168g/kg
	Cr	低于检测限值
	Mn	低于检测限值
	Fe	低于检测限值

[0402] 不分析分离出的固体。然而,发明人预期液体中的痕量元素的约90%或更多报告给该固体材料。

[0403] 实施例3J-硫酸镁的回收

[0404] 将根据实施例3H的方法获得的液体在-90kPa的真空中于42℃在容器中以恒定速率蒸发浓缩,直至获得合适的硫酸镁收率,然后通过过滤将结晶的固体从液体中分离出来。在通过XRF分析之前,用反渗透水(RO water)洗涤固体。通过XRF分析固体,结果列于表13。

[0405] 表13-硫酸镁晶体的XRF分析

[0406]	Mg	93.9335g/kg
	Al	0.0044g/kg
	Ca	0.1820g/kg
	Ti	0.0009g/kg
	Cr	0.0005g/kg
	Mn	1.6634g/kg
	Fe	0.1429g/kg

V	0.0009g/kg
---	------------

[0407] 这些结果表明回收了高纯度的硫酸镁晶体,其中Mn的可接受浓度为<1%,且铁为<2%。回收的硫酸镁的纯度至少约为95%。

[0408] 实施例4

[0409] 表14中提供了用于本发明的含钛材料中所含成分的实例。这提供了在新西兰和南非生产的熔炉炉渣样品(melter slag sample)以及在中国和俄罗斯生产的高炉渣(blast furnace slag)的成分的详细信息。中国的炉渣来自中国的钢铁厂,这些钢铁厂加工位于四川地区的攀枝花矿体。它还详细介绍了从巴西获得的含钙钛矿的VTM矿石精矿样品的成分。根据使用X射线荧光分析技术(由发明人或代表发明人执行)获得的元素质量%数据,使用上文实施例3之前的等式计算出值。

[0410] 表14

[0411]

由元素质量的%	中国1	中国2	俄罗斯	南非	NZ	中国3	中国4	巴西
CaO %	37.36	29.80	34.00	18.8 9	17.7 7	28.68	31.62	16.1 - 20.91
TiO ₂ %	7.96	20.19	9.64	33.3 7	32.8 7	21.02	17.19	16.67 - 26.27
SiO ₂ %	27.81	22.89	27.17	19.6 6	14.3 5	24.39	23.74	13.6 - 33.3
MgO %	7.99	7.91	12.01	8.56	12.4 5	7.50	8.04	2.30 - 2.84
Al ₂ O ₃ %	12.32	13.43	12.68	13.4 2	15.3 1	12.45	11.62	5.72 - 7.41
Fe ₂ O ₃ %	1.15	1.94	0.99	3.35	4.60	1.73	2.97	2.29 - 9.58
V ₂ O ₅ %	0.13	0.37	0.28	0.71	0.32	0.30	0.23	0.21 - 0.32
TiO ₂ /CaO 比	0.21	0.68	0.28	1.77	1.85	0.73	0.54	1.03 - 1.31

[0412]

TiO ₂ /MgO 比	1.00	2.55	0.80	3.90	2.64	2.80	2.14	7.24 - 9.40
TiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	0.65	1.50	0.76	2.49	2.15	1.69	1.48	2.25 - 4.45

[0413] *假设化合物存在报告。金属可以一种或多种其他氧化物形式存在。

[0414] 实施例5-中国VTM-炉渣

[0415] 炉渣

[0416] 含钙钛矿的VTM炉渣来自中国的一家钢铁厂,该厂加工位于中国四川地区的攀枝花矿体,并将其研磨以获得D90<250微米的总体所需研磨尺寸。将磨碎的炉渣干燥至所需水平,例如游离水分含量<2%wt。

[0417] 硫酸盐化

[0418] 在环境温度下以约1.3:1至约1.7:1的酸对矿石的比将浓度为约80%至约90%的硫酸和炉渣混合。然后将混合物添加到100℃的预热反应器中,并将温度升至约170至约210℃的烘烤温度,然后保持1h,在此期间将混合物连续混合。一旦硫酸盐化完成,就将混合的混合物(硫酸盐滤饼)从反应器中排出并收集以添加到浸出罐中。

[0419] 浸出液和残余物的浸出和分离

[0420] 从连续反应器中回收硫酸滤饼,并将其转移到加热的浸出容器中,在其中将其以液体与滤饼的质量比为约0.75:1至约2:1溶于pH 2的稀硫酸中。然后在必要时添加还原剂,以将ORP降低至约-50mV或更低。将硫酸添加到混合物中以将pH降低至2(0.1%wt H₂SO₄),以避免过早水解。例如,在约30℃至80℃下将滤饼浸出约60分钟,然后使用真空过滤通过滤布过滤直至获得澄清液体。过滤后残留的残余物可以经过洗涤工艺。可以将获得的浸出液过滤。

[0421] 硫酸盐滤饼中存在的大部分钙和二氧化硅将以硫酸钙和二氧化硅的形式报告给残余物。硫酸氧钛(titanyl sulfate),以及任何其他金属硫酸盐,包括硫酸铝和硫酸镁,将在浸出液报告。

[0422] TiO₂的水解、分离和煅烧

[0423] 将浸出液转移至保持在例如40℃的水解罐中,然后添加TiO₂晶种/核。然后将混合物在大气压下加热至所需的水解温度,例如从85℃至110℃,并保持在该温度下直至水解反应完成。然后使反应的混合物通过压滤机以将TiO₂滤饼与后水解液(PHL)分离。TiO₂滤饼先用温热的稀释(例如10%)的含Ti³⁺的H₂SO₄溶液洗涤,然后用温水洗涤,以去除多余的酸。通过添加MgO、K₂O、P₂O₅掺杂从水解中回收的水合TiO₂,然后在旋转炉中于900℃加热1h。然后可以将其磨碎。

[0424] 硫酸铝回收

[0425] 通过蒸发将PHL浓缩,直到溶液中的硫酸铝在60-65℃之间可溶。然后将液体冷却至低于硫酸铝溶解度温度的5℃,并用硫酸铝晶种进行播种。通过添加预期硫酸铝产量的2%至20%wt进行播种。将播种的液体以约4℃/hr冷却至15℃至30℃之间的温度,同时保持充分搅拌的混合物。通过真空过滤将得到的浆液过滤,以从液体中分离出硫酸铝晶体。预期硫酸铝的纯度至少约为95%。

[0426] 游离酸中和和硫酸钙回收

[0427] 将水与固体比为1:1的CaCO₃水浆液逐渐添加到由硫酸铝回收工艺获得的液体中,并在25℃下混合超过12小时,以将游离酸中和至pH为1-4。过滤残余物和后中和液体(PNL),并将滤液以1:1的10%的H₂SO₄与残余物的比例用水浆化30分钟,并加热至60℃,然后过滤。固体用水洗涤,收集并在70℃的烘箱中干燥4小时。预期该固体包含硫酸钙。

[0428] 金属中和以及混合的金属固体回收

[0429] 将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 加入到由游离酸中和步骤获得的搅拌的液体中,以将pH升高至pH 7至10,同时向溶液中鼓泡通入空气。将溶液搅拌超过3小时,在此期间添加额外的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以将pH维持在7至10的pH。然后通过真空过滤来过滤最终浆液以将中和的液体与固体分离。可以将固体洗涤并干燥。预计该固体包含混合的金属氧化物和氢氧化物。

[0430] 硫酸镁回收

[0431] 通过在-90kPa的真空中于低于 50°C 的温度下以恒定速率蒸发,将由金属中和步骤得到的液体浓缩,直至获得合适的硫酸镁收率。通过过滤从液体中分离出结晶的固体。固体可以洗涤。预计硫酸镁晶体的纯度至少约为95%,并且包含非常低含量的Mn和Fe(例如, $\text{Mn}<1\%$ 且 $\text{Fe}<2\%$)。

[0432] 本文已经参考了优选实施例来描述本发明,以使读者能够在不进行过多实验的情况下实践本发明。本领域技术人员将理解,可以以除具体描述的那些之外的大量变型和修改来实践本发明。应该理解,本发明包括所有这样的变型和修改。此外,提供题目、标题等以帮助读者理解该文本,并且不应将其理解为限制本发明的范围。

[0433] 本文引用的所有申请、专利和出版物的全部公开内容通过引用并入本文。然而,在本说明书中对任何现有技术的引用不是,也不应被认为是对该现有技术构成任何国家努力领域中公知常识的一部分的承认或任何形式的暗示。

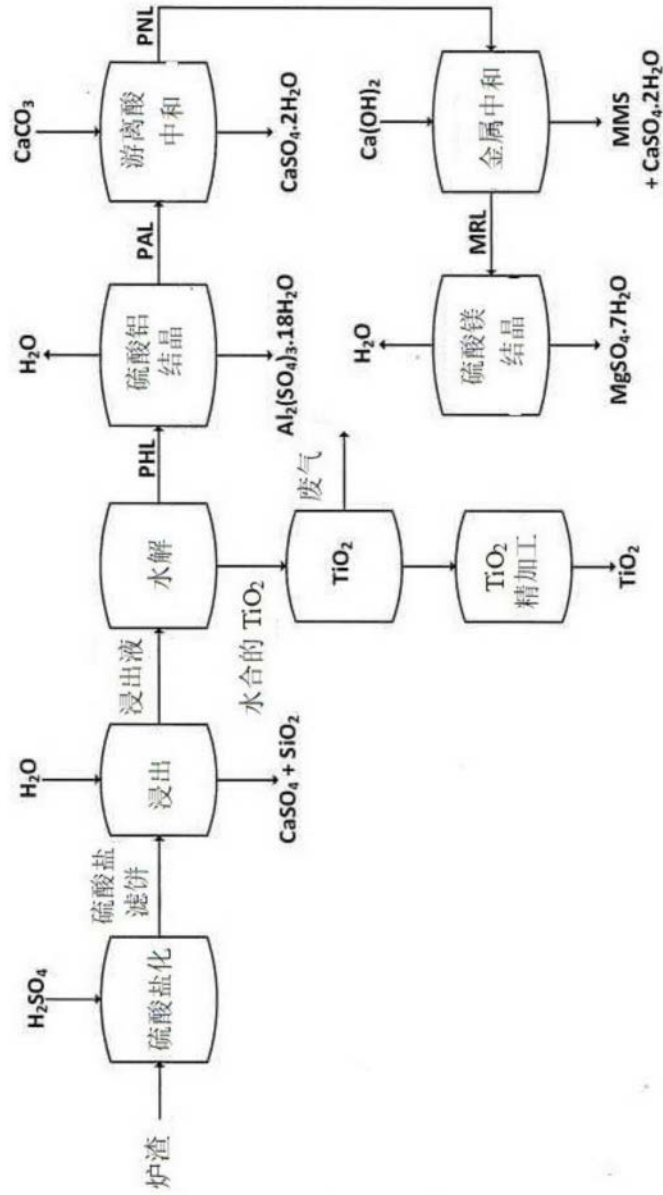


图1

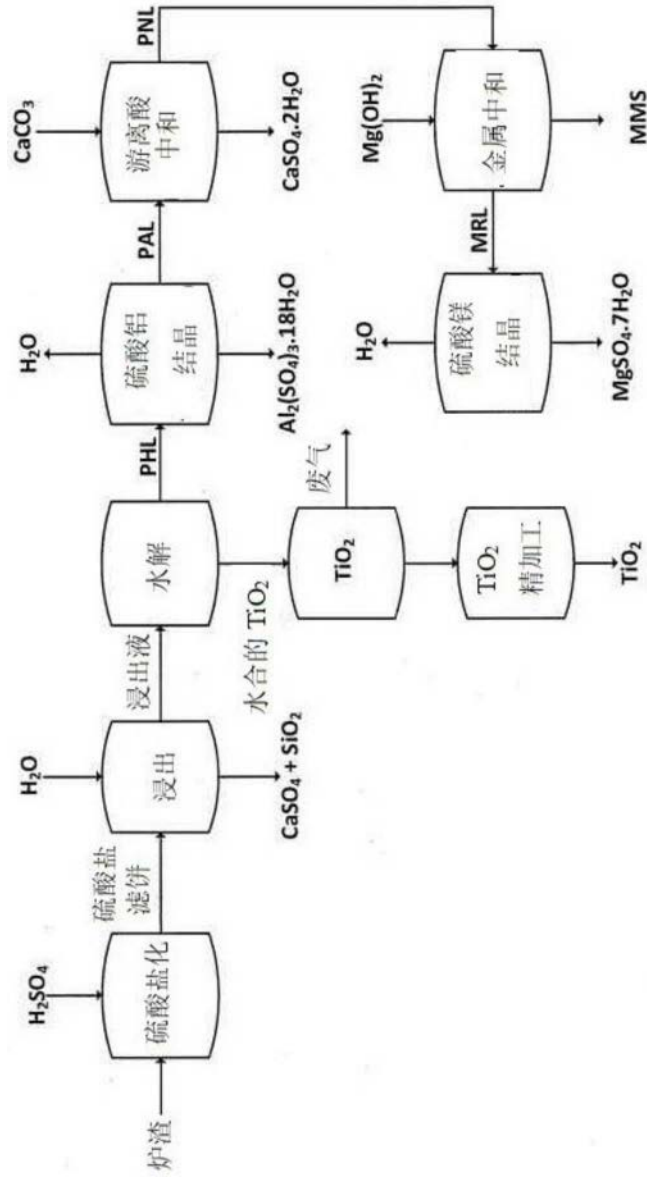


图2

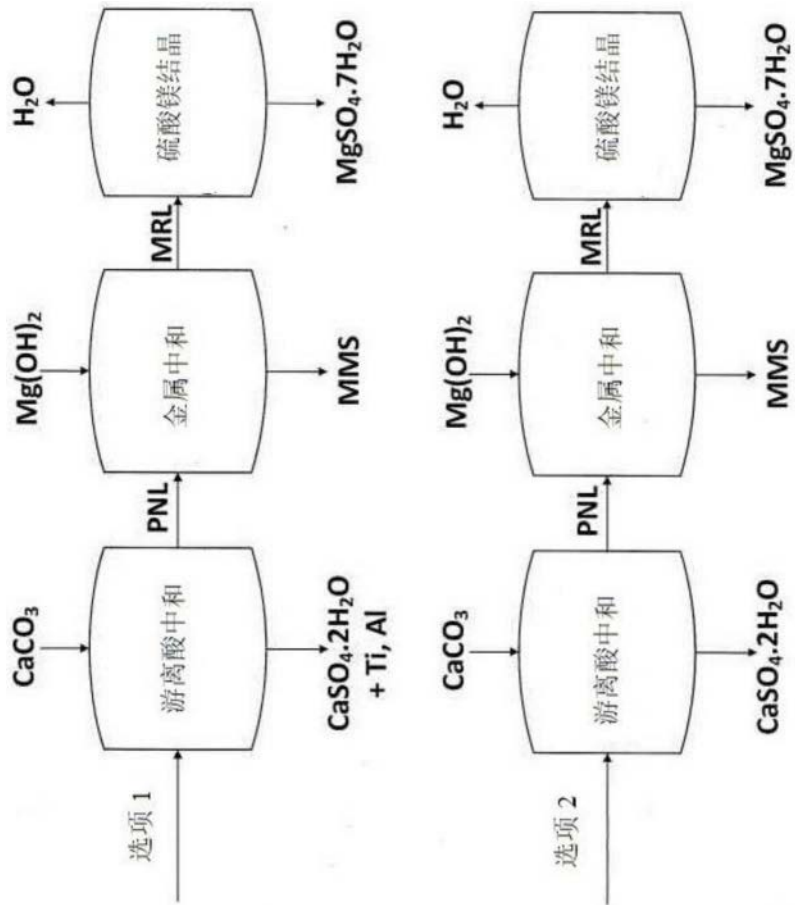


图3