



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109402415 A

(43)申请公布日 2019.03.01

(21)申请号 201810786079.3

(22)申请日 2018.07.17

(71)申请人 宜宾天原集团股份有限公司
地址 644004 四川省宜宾市临港经济技术开发区港园路西段61号

(72)发明人 罗云 邓敏 明崇伦 周高明
刘祥海 唐勇 汪大成 李露

(74)专利代理机构 成都泰合道知识产权代理有限公司 51231

代理人 孙恩源

(51)Int.Cl.
G22B 34/12(2006.01)

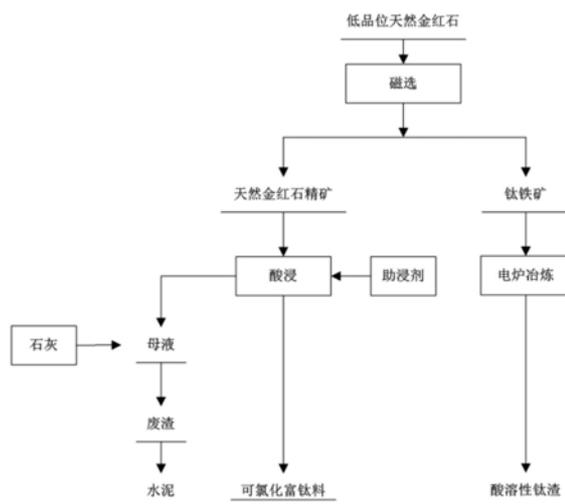
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法

(57)摘要

本发明公开了一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,涉及钛化工领域,该方法包括如下步骤:将低品位天然金红石进行磁选,得到天然金红石精矿和钛铁矿,然后对天然金红石精矿先加入酸液、再加入在溶液中能电离出氟离子的助浸剂进行浸出反应,经过固液分离,得到固体物料和酸浸母液,再对固体物料进行洗涤直到呈中性为止,之后经干燥,即可制得合格的可氯化富钛料。本发明采用的方法能耗小、成本低、工艺流程短且对环境友好,不仅具有良好的除杂效果,能大大提高天然金红石中的TiO₂含量,而且钛的回收率高,能达到95%以上。



1. 一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:包括如下步骤:将低品位天然金红石进行磁选,得到天然金红石精矿和钛铁矿,然后对天然金红石精矿先加入酸液、再加入在溶液中能电离出氟离子的助浸剂进行浸出反应,经过固液分离,得到固体物料和酸浸母液,再对固体物料进行洗涤直到呈中性为止,之后经干燥,即可制得可氯化富钛料。

2. 如权利要求1所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述酸液为盐酸、硫酸、磷酸中的一种或两种以上组合。

3. 如权利要求1所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述酸液的质量浓度为2~50%,所述酸液与天然金红石精矿的液固比为1.5~5:1。

4. 如权利要求1所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述助浸剂为氢氟酸、氟化铵、氟化钠、氟化钾、氟化氢铵中的一种或两种以上组合。

5. 如权利要求1所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述助浸剂的用量为所用天然金红石精矿质量的1~50%。

6. 如权利要求1所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述浸出时的温度为0~100℃,浸出时间为1~48h,浸出压力为常压。

7. 如权利要求1所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述固液分离后得到的固体物料用去离子水在常温下进行洗涤,每次洗涤时去离子水与固体物料的液固比为2~5:1,洗涤直到固体物料洗涤液呈中性为止,然后在105~120℃下进行干燥,即得到可氯化富钛料。

8. 如权利要求1所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述酸浸母液先加入钙盐,然后再加入铝盐、镁盐和/或磷酸盐进行处理,经过滤,得废水和废渣。

9. 如权利要求8所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述钙盐为氧化钙、氢氧化钙、氯化钙、碳化钙中的一种或两种以上组合。

10. 如权利要求8所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述废水用作配置酸液的配水,所述废渣用于生产水泥。

11. 如权利要求1所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述酸浸母液循环用于对天然金红石精矿进行浸出。

12. 如权利要求1所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述低品位天然金红石中TiO₂含量为60~85%。

13. 如权利要求1所述的一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,其特征是:所述钛铁矿用于冶炼酸溶性钛渣。

一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钛化工技术领域,尤其是一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法。

背景技术

[0002] 目前从海滨砂矿选出部分高品质的天然金红石后,还存在大量 $TiO_2 < 85\%$ 的低品位天然金红石,现在仅杜邦公司拥有直接使用部分此类低品位天然金红石生产氯化法钛白粉的氯化技术,但因其品位低、杂质含量高,所以产生的废渣多,影响氯化炉生产效率,同时也增加环保难度;低品位天然金红石还可用于焊材行业,但其用量较小。因此,大部分低品位天然金红石由于其品位低、杂质含量高而不能得到有效利用,造成原本稀缺的天然金红石资源的浪费。

[0003] 现实中有将低品位天然金红石直接冶炼成酸溶性钛渣的做法,但由于铁含量低、非铁杂质含量高,所以冶炼后钛品位仍然较低,其只能用于硫酸法工艺生产钛白粉;若要作为生产氯化钛白粉的原料,则还需对其进行改性,然后酸浸或碱浸除去杂质,但是此方法工艺流程长,处理成本高,对环境污染大。

[0004] 专利公开号为CN102357404A的中国专利公开了“一种通过微波辐照-磁选-浮选联合工艺提高金红石品位的方法”,该方法是将干燥后的金红石矿放入微波设备中辐照后迅速水冷,然后进行磨矿处理,将磨细后的金红石矿进行磁选分离,得到铁精矿和富集后的金红石矿;在富集后的金红石矿中加入调整剂,再加入抑制剂和捕收剂进行浮选。通过该方法得到的富钛料化学成分可以满足生产氯化法钛白粉的原料要求,然而其缺点是要先进行微波处理,但微波设备目前在工业上尚未得到大型化的应用,从而制约了工业生产;其次是需要进行磨矿处理,这会导致物料太细,扬析量增加,钛损失大;接着,浮选使用了抑制剂和捕收剂,会让废水处理困难;最后是该方法中浮选出的尾矿多,约30~40%的 TiO_2 不能作为氯化法钛白粉的生产原料使用,使得钛的回收率较低。

[0005] 专利公开号为CN104045111B的中国专利公开了“一种制备人造金红石的方法”,此方法以钛精矿和/或钛渣为原料,进行氧化和还原改性,然后用加热的酸流态化浸出,过滤,将得到的固体物料洗涤后煅烧,即制得成人造金红石。该方法得到的富钛料化学成分可以满足氯化法钛白粉的要求,缺点是工艺流程复杂,能耗大,成本高,对天然金红石不适用,废酸处理困难,设备腐蚀严重,并且制得的人造金红石粉化率大,对后续生产钛白粉不利。

[0006] 鉴于国内外还没有一种工艺将低品位天然金红石处理后,其品位及杂质含量能达到可氯化富钛料的要求,并同时使成本最低。因此,提高低品位天然金红石 TiO_2 品位,降低 SiO_2 、 ZrO_2 、 FeO 和钙镁等杂质含量,且使其粒度符合氯化法钛白粉的生产要求,实现连续化工业生产,实现低品位天然金红石资源化利用,成为本领域目前迫切需要解决的技术难题。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,使其能

耗小、成本低、工艺流程简单,且最终获得高钛品位、低杂质含量与粒度适宜的可氯化富钛料。

[0008] 本发明所采用的技术方案是:

[0009] 一种低品位天然金红石制备可氯化富钛料的方法,包括如下步骤:将低品位天然金红石进行磁选,得到天然金红石精矿和钛铁矿,然后对天然金红石精矿先加入酸液、再加入在溶液中能电离出氟离子的助浸剂进行浸出反应,经过固液分离,得到固体物料和酸浸母液,再对固体物料进行洗涤直到呈中性为止,之后经干燥,即可得到可氯化富钛料。

[0010] 本发明针对海滨砂矿筛选后剩余的低品位天然金红石,在经过磁选后得到的天然金红石精矿中先加入酸液进行浸出处理,后再采用助浸剂提高酸浸的效果,从而实现除杂、提升天然金红石钛品位的目的。本发明首先对低品位天然金红石进行第一次筛选除杂,即通过磁选,除去天然金红石中的钛铁矿,其中由于海滨砂矿本身粒度较小,所以无需再对低品位天然金红石进行磨矿处理,而直接进行磁选即可;接着又加入酸液和助浸剂对天然金红石精矿进行浸出反应,实施第二次筛选除杂;天然金红石精矿中主要含有 SiO_2 、 ZrO_2 、 FeO 、钙镁等杂质,先加入酸液就可以将 FeO 、钙镁等杂质从天然金红石精矿中溶掉,使铁钙镁等离子进入溶液中,实现了铁钙镁等杂质与天然金红石的分离;但是其中的 SiO_2 、 ZrO_2 杂质由于化学性质比较稳定,普通情况下不与水反应,也不与一般的酸反应,所以前面的酸液不能将 SiO_2 、 ZrO_2 溶掉,因此就需要再加入助浸剂,助浸剂为氟化物,提供氟离子,加入助浸剂就能酸溶掉 SiO_2 、 ZrO_2 ,这是因为 SiO_2 、 ZrO_2 虽然不能与一般的酸反应,却能溶于氢氟酸及热浓磷酸,在溶液中氢氟酸与 SiO_2 反应会生成易溶于水的氟硅酸,所以只要保证天然金红石的酸浸溶液中具有氢氟酸,就可以将 SiO_2 溶掉,从而将其从天然金红石精矿中除去。

[0011] 至于为什么不在最开始直接加入氢氟酸一种物质对天然金红石精矿进行浸出,这是因为实验表明使用单一氢氟酸浸出低品位天然金红石除杂效果没有使用混酸效果好,在整个酸浸过程中,只需加入少量的氟离子作为反应促进剂即可达到较好效果;另外,只用氢氟酸用量大,成本高,对设备腐蚀严重。

[0012] 而天然金红石中的 TiO_2 ,其性质极其稳定,常温下几乎不与其他物质发生反应,只有在长时间煮沸条件下才能完全溶于浓硫酸和氢氟酸,并且对于 TiO_2 与氢氟酸而言,哪怕是在煮沸的条件下,它们的反应都是十分缓慢的,只有很少一部分的 TiO_2 被氢氟酸溶解了,但在本发明中即使浸出反应时浸出温度为 100°C 、浸出时间为48h,钛的回收率也能达到95%以上。因此,通过上述的处理方法能够有效的除去低品位天然金红石中的杂质,大大提高天然金红石的钛品位,并将酸浸后分离得到的固体物料经洗涤、干燥,就可获得粒度适中的合格可氯化富钛料,同时整个工艺流程简单、短暂,能耗也小,处理成本也比较低,过程中钛的损失少,使得钛的回收率高。

[0013] 所述酸液为盐酸、硫酸、磷酸中的一种或两种以上组合。

[0014] 所述酸液的质量浓度为2~50%,所述酸液与天然金红石精矿的液固比为1.5~5:1。采用稀酸液以及合理的酸液用量,不仅能完全达到溶解杂质的效果,而且节约了资源与成本,同时减少了后面废液的处理难度。

[0015] 所述助浸剂为氢氟酸、氟化铵、氟化钠、氟化钾、氟化氢铵中的一种或两种以上组合。助浸剂为氟化物,提供氟离子,与酸液中的氢离子形成氢氟酸,从而将 SiO_2 、 ZrO_2 溶掉,达到除去天然金红石中杂质的目的。

[0016] 所述助浸剂的用量为所用天然金红石精矿质量的1~50%。根据待处理的低品位天然金红石中SiO₂杂质的含量来合理使用助浸剂,既能有效的去除SiO₂,又能减少成本、降低后面对溶液进行的除氟工作量。

[0017] 所述浸出时的温度为0~100℃,浸出时间为1~48h,浸出压力为常压。用酸液对天然金红石进行浸出反应时,适宜的温度能够促进酸溶杂质的效果,并根据天然金红石中杂质的组成,经过一定合理时间才能使得浸出反应完全,保证杂质最大可能的得到溶解,从而提高最终得到的天然金红石的钛品位;此外,本发明只需在常压下就能顺利、良好的完成浸出反应,不需要加压,对设备要求低。

[0018] 进一步地,所述固液分离后得到的固体物料用去离子水在常温下进行洗涤,每次洗涤时去离子水与固体物料的液固比为2~5:1,洗涤直到固体物料洗涤液呈中性为止,然后在105~120℃下进行干燥,即得到可氯化富钛料。固液分离后得到的固体物料中难免存在些许杂质离子,并且呈酸性,所以为了不影响固体物料在之后的应用,需要对固体物料用去离子水进行洗涤,直到呈中性为止,同时洗涤也要采取科学的手段,按照一定的液固比进行多次洗涤,这样既节约去离子水,又实现了洗涤的目的。

[0019] 所述酸浸母液先加入钙盐,然后再加入铝盐、镁盐和/或磷酸盐进行处理,经过滤,得废水和废渣。

[0020] 如果单纯的通过向酸浸母液废水中投加钙盐等化学药品,使钙离子与氟离子反应生成CaF₂沉淀,来实现除去使废水中的F⁻的目的,该工艺简单方便,费用低,但是存在一些不足,即处理后的废水中氟含量达15mg/L后,再加钙盐,很难形成沉淀物,因此该方法一般适合于高浓度含氟废水的一级处理或预处理,很难达到国标一级标准,另外产生的CaF₂的沉淀会包裹在Ca(OH)₂颗粒的表面,因此钙盐不能被充分利用,造成浪费。

[0021] 但若在加钙盐的基础上,加上铝盐、镁盐、磷酸盐等,不仅除氟效果增加,而且同时提高了钙盐的利用率。比如,在加石灰的基础上加入镁盐,通过石灰与含镁盐的水溶液作用,生成氢氧化镁沉淀实现对氟化物的吸附;在废水中加入硫酸铝、明矾等铝盐,会生成氢氧化铝,在混凝过程中氢氧化铝与氟离子发生反应生产氟铝络合物,生产的氟铝络合物被氢氧化铝矾花吸附而产生沉淀,以达到除氟的目的;这些金属氢氧化物沉淀对氟离子的吸附共沉作用,可使含氟浓度可降至8mg/L以下,并且若加石灰至溶液pH=11~12,再加硫酸铝,使pH=6~8,则形成氢氧化铝可使含氟浓度降至5mg/L以下;如果加石灰的同时,加入磷酸盐(如过磷酸钙、磷酸氢二钠),则会与水中氟形成难溶的磷灰石沉淀。此外,还可以在水中加入高分子聚丙烯酰胺作絮凝剂,主要为了获得更好的沉淀效果,其能在不增加现有处理设备的基础上,更好的除氟,提高废水的处理效果。经过此方法对酸浸母液进行处理,可以使得到的废水达到《工业废水排放标准》,完全实现清洁生产的目的。

[0022] 所述钙盐为氧化钙、氢氧化钙、氯化钙、碳化钙中的一种或两种以上组合。提供钙离子,主要为了与氟离子生成CaF₂,从而从溶液中除去氟离子。

[0023] 所述废水用作配置酸液的配水,所述废渣用于生产水泥。将产生的废水、废渣循环利用,变废为宝,充分、有效的利用了资源,非常有利于环保。

[0024] 优选地,所述酸浸母液循环用于对天然金红石精矿进行浸出。其中还含有少量氢离子,可以参与天然金红石的浸出反应。

[0025] 所述低品位天然金红石中TiO₂含量为60~85%。

[0026] 所述钛铁矿用于冶炼酸溶性钛渣。

[0027] 本发明的有益效果是：本发明的方法能耗小、成本低、工艺流程简单且对环境友好；并且除杂效果好，特别是低品位天然金红石采取靶向除硅后，硅的去除率 $\geq 70\%$ ，比使用碱浸效果好，成本低廉，处理后天然金红石中 TiO_2 含量能达到 85% 以上，粒度适中，完全能够达到氯化法钛白粉对原料的要求；其次钛的回收率高，能够达到 95% 以上；同时本发明相较现有技术， TiO_2 提升幅度较大，最高可达到 50% ，因此，可以处理 TiO_2 品位较低天然金红石，使其达到可氯化富钛料的要求。

附图说明

[0028] 图1是本发明的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明。

[0030] 实施例1

[0031] 将低品位天然金红石(其中部分组分含量为： $TiO_2:60.17\%$ 、 $SiO_2:3.16\%$ 、 $CaO:0.31\%$ 、 $MgO:0.57\%$)进行强磁选，分离出天然金红石精矿和钛铁矿；称取 $100g$ 天然金红石精矿，先加入浓度为 18% 的 HCl 溶液，液固比按 $4:1$ ，后再加入浓度为 40% 的 HF 溶液和 NH_4F 固体作助浸剂进行浸出， HF 溶液的用量为所用天然金红石精矿质量的 1.0% ， NH_4F 固体的用量为所用天然金红石精矿质量的 2.5% ，浸出反应温度为 $80^\circ C$ ，浸出反应时间为 $2h$ ，浸出压力为常压，然后进行固液分离；对分离出来的固体物料用去离子水进行洗涤，液固比按 $3:1$ ，洗涤 3 次后，过滤，然后将过滤的物料在 $110^\circ C$ 下干燥 3 小时，即得到可氯化富钛料；再在分离出来的酸浸母液中加入溶于酸浸母液后浓度为 $0.20g/L$ 的生石灰和 $0.08g/L$ 的氯化钙，以除去溶液中的氟离子等杂质，后加入溶于酸浸母液后浓度为 $0.05g/L$ 的 $MgSO_4$ 溶液除去多余的 F^- ，再加入碳酸钠除去钙、镁离子，过滤，得到合格的废水，可返回作为配置酸液的配水。

[0032] 经检测，所得可氯化富钛料中部分组分含量为： $TiO_2:89.07\%$ 、 $CaO:0.12\%$ 、 $MgO:0.18\%$ 、 $SiO_2:0.93\%$ ；钛的回收率为 96.34% ， $60\sim 140$ 目粒度占 84.07% ，满足氯化法钛白粉原料要求。

[0033] 实施例2

[0034] 将低品位天然金红石(其中部分组分含量为： $TiO_2:75.96\%$ 、 $SiO_2:3.74\%$ 、 $CaO:0.24\%$ 、 $MgO:0.37\%$)进行强磁选，分离出天然金红石精矿和钛铁矿；称取 $100g$ 天然金红石精矿，先加入浓度为 20% 的 H_2SO_4 溶液，液固比按 $3:1$ ，后再加入浓度为 40% 的 HF 溶液作助浸剂进行浸出， HF 溶液的用量为所用天然金红石精矿质量的 4.0% ，浸出反应温度为 $80^\circ C$ ，浸出反应时间为 $1h$ ，浸出压力为常压，然后进行固液分离；对分离出来的固体物料用去离子水进行洗涤，液固比按 $3:1$ ，洗涤 3 次后，过滤，然后将过滤的物料在 $110^\circ C$ 下干燥 3 小时，即得到可氯化富钛料；再在分离出来的酸浸母液中加入溶于酸浸母液后浓度为 $0.25g/L$ 的生石灰和 $0.1g/L$ 的碳化钙，反应后过滤，滤液再加入溶于滤液后浓度为 $0.05g/L$ 的 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液和 $0.10g/L$ 的 Na_3PO_4 溶液除去多余的 F^- ，并用聚丙烯酰胺作絮凝剂，过滤，得到合格的废水。

[0035] 经检测，所得可氯化富钛料中部分组分含量为： $TiO_2:92.73\%$ 、 $CaO:0.05\%$ 、 $MgO:0.09\%$ 、 $SiO_2:1.14\%$ ；钛的回收率为 97.11% ， $60\sim 140$ 目粒度占 86.17% ，满足氯化法钛白

粉原料要求。

[0036] 实施例3

[0037] 将低品位天然金红石(其中部分组分含量为:TiO₂:68.74%、SiO₂:4.20%、CaO:0.41%、MgO:0.34%)进行强磁选,分离出天然金红石精矿和钛铁矿;称取100g天然金红石精矿,先加入浓度为15%的H₂SO₄溶液和20%的磷酸溶液,液固比按3:1,后再加入NaF固体和KF固体作助浸剂进行浸出,NaF固体的用量为所用天然金红石精矿质量的2.0%,KF固体的用量为所用天然金红石精矿质量的23%,浸出反应温度为94℃,浸出反应时间为1h,浸出压力为常压,然后进行固液分离;对分离出来的固体物料用去离子水进行洗涤,液固比按3:1,洗涤3次后,过滤,然后将过滤的物料在110℃下干燥3小时,即得到可氯化富钛料;再在分离出来的酸浸母液中加入溶于酸浸母液后浓度为0.34g/L的CaCl₂,反应后过滤,再在滤液中加入溶于滤液后浓度为0.12g/L的Al₂(SO₄)₃溶液除去多余的F⁻,用聚丙烯酰胺作絮凝剂,过滤,得到合格的废水,返回作为配置酸液的配水。

[0038] 经检测,所得可氯化富钛料中部分组分含量为:TiO₂:88.61%、CaO:0.13%、MgO:0.18%、SiO₂:1.12%;钛的回收率为97.39%,60~140目粒度占85.36%,满足氯化法钛白粉原料要求。

[0039] 实施例4

[0040] 将低品位天然金红石(其中部分组分含量为:TiO₂:72.42%、SiO₂:2.17%、CaO:0.17%、MgO:0.24%)进行强磁选,分离出天然金红石精矿和钛铁矿;称取100g天然金红石精矿,先加入浓度为30%的H₂SO₄溶液,液固比按5:1,后再加入浓度为40%的HF溶液和NH₄HF₂固体作助浸剂进行浸出,HF溶液的用量为所用天然金红石精矿质量的6.0%,NH₄HF₂固体的用量为所用天然金红石精矿质量的1.0%,浸出反应温度为常温,浸出反应时间为24h,浸出压力为常压,然后进行固液分离;对分离出来的固体物料用去离子水进行洗涤,液固比按3:1,洗涤3次后,过滤,然后将过滤的物料在110℃下干燥3小时,得到可氯化富钛料;再在分离出来的酸浸母液中加入溶于酸浸母液后浓度为0.10g/L的氢氧化钙和0.20g/L的生石灰,反应后过滤,再在滤液中加入溶于滤液后浓度为0.05g/L的MgSO₄溶液和0.05g/L的Na₃PO₄溶液除去多余的F⁻,用聚丙烯酰胺作絮凝剂,过滤,得到合格的废水。

[0041] 经检测,所得可氯化富钛料中部分组分含量为:TiO₂:88.28%、CaO:0.09%、MgO:0.12%、SiO₂:0.53%;钛的回收率为96.48%,60~140目粒度占83.16%,满足氯化法钛白粉原料要求。

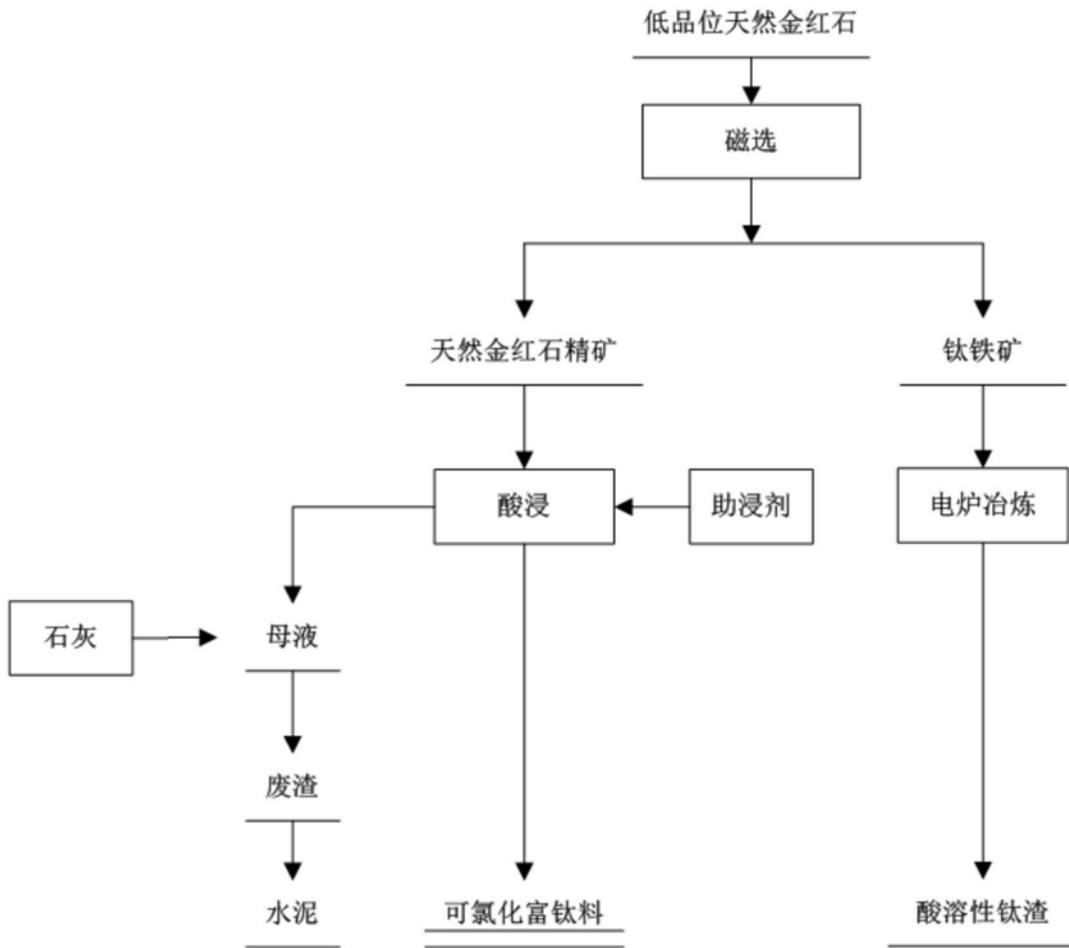


图1