



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114014358 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 08

(21) 申请号 202111563794.9

(22) 申请日 2021.12.20

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区一二一大街文昌路68号

(72) 发明人 刘大春 邓攀 徐宝强 陈秀敏

杨斌 蒋文龙 孔令鑫 李一夫

田阳 郁青春

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

代理人 刘丹丹

(51) Int. Cl.

C01G 23/047 (2006.01)

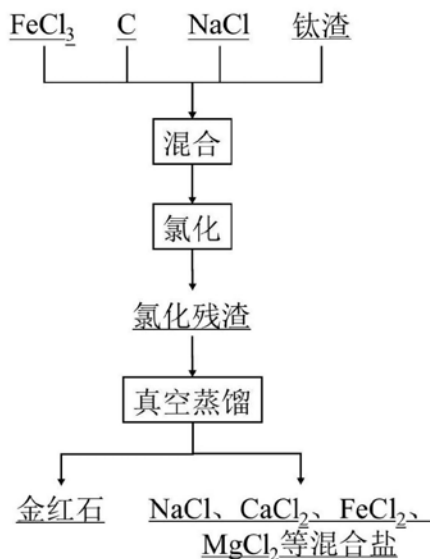
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种处理含钛渣料富集金红石的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种处理含钛渣料富集金红石的方法,属于冶金化工技术领域。本发明将氯化铁、碱金属氯化盐、含钛渣料和碳质还原剂混合,进行氯化反应,含钛渣料中的CaO、FeO、MgO、MnO等杂质氧化物氯化为CaCl₂、FeCl₂、MgCl₂、MnCl₂,而稳定的Ti氧化物不会被氯化,以金红石相存在;真空蒸馏阶段,易挥发的CaCl₂、FeCl₂、MgCl₂、MnCl₂等氯化物在冷凝盘中收集,而金红石在残留物中得到富集。采用本发明的方法富集金红石,Ti的收率高几乎没有损失,且产品中仅有近7wt%的Al₂O₃、SiO₂等杂质。



1. 一种处理含钛渣料富集金红石的方法,其特征在于,包括以下步骤:
将氯化铁、碱金属氯化盐、含钛渣料和碳质还原剂混合,进行氯化反应,得到氯化预处理渣;
将所述氯化预处理渣进行真空蒸馏,得到金红石。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碳质还原剂包括石油焦、石墨和活性炭中的一种或多种。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述碳质还原剂和含钛渣料的质量比为(0.1~0.3):1。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氯化铁和含钛渣料的质量比为(1~6.5):1。
5. 根据权利要求1或4所述的方法,其特征在于,所述碱金属氯化盐和氯化铁的总摩尔量与碱金属氯化盐的摩尔量的比为1:(0.1~0.5)。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碱金属氯化盐包括氯化钠或氯化钾。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氯化反应的温度为400~800℃,保温时间为1~3h。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述真空蒸馏的反应区温度为1000~1400℃,保温时间为2~4h,压强为1~10Pa。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含钛渣料包括钛渣、电炉渣或高炉渣。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氯化反应在惰性气氛保护下进行。

一种处理含钛渣料富集金红石的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及冶金化工技术领域,尤其涉及一种处理含钛渣料富集金红石的方法。

背景技术

[0002] 地球上,钛的相对丰度在所有元素中居第九位。中国钛资源总量排名世界第一,但主要以钛品位较低,Ca、Mn、Mg、Fe等杂质氧化物含量较高(近20wt%)的复合钛矿为主。

[0003] 针对低品位的钛资源,处理方法主要分两种,一种是直接提取低品位矿石中的金属Ti。直接提取低品位钛资源中的Ti,目前主要的方法是硫酸法和熔盐氯化法。硫酸法制取钛白存在环境污染严重,流程长等问题,产能正逐渐被压缩。而熔盐氯化法由于杂质元素氯化后进入熔盐,恶化熔盐物理化学性质,需定期排盐,且废盐带走大量热能造成能量的浪费。另一种方法是脱除杂质元素并富集金红石相 TiO_2 ,随后品位较高的人造金红石采用克劳尔法制备 $TiCl_4$ 。目前生产高品质金红石主要有选择性氯化法和还原-锈蚀法。选择性氯化法制得的金红石品位较低(约为83%),钙镁含量依然较高;还原-锈蚀法同样不适合处理高钙镁矿,且金红石收率略低(为87%)。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种处理含钛渣料富集金红石的方法,采用本发明的方法处理含钛渣料,Ti的收率和产品中金红石含量较高。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种处理含钛渣料富集金红石的方法,包括以下步骤:

[0007] 将氯化铁、碱金属氯化盐、含钛渣料和碳质还原剂混合,进行氯化反应,得到氯化预处理渣;

[0008] 将所述氯化预处理渣进行真空蒸馏,得到金红石。

[0009] 优选的,所述碳质还原剂包括石油焦、石墨和活性炭中的一种或多种。

[0010] 优选的,所述碳质还原剂和含钛渣料的质量比为(0.1~0.3):1。

[0011] 优选的,所述氯化铁和含钛渣料的质量比为(1~6.5):1。

[0012] 优选的,所述碱金属氯化盐和氯化铁的总摩尔量与碱金属氯化盐的摩尔量的比为1:(0.1~0.5)。

[0013] 优选的,所述碱金属氯化盐包括氯化钠或氯化钾。

[0014] 优选的,所述氯化反应的温度为400~800℃,保温时间为1~3h。

[0015] 优选的,所述真空蒸馏的反应区温度为1000~1400℃,保温时间为2~4h,压强为1~10Pa。

[0016] 优选的,所述含钛渣料包括钛渣、电炉渣或高炉渣。

[0017] 优选的,所述氯化反应在惰性气氛保护下进行。

[0018] 本发明提供了一种处理含钛渣料富集金红石的方法,包括以下步骤:将氯化铁、碱金属氯化盐、含钛渣料和碳质还原剂混合,进行氯化反应,得到氯化预处理渣;将所述氯化

预处理渣进行真空蒸馏,得到金红石。

[0019] 本发明将氯化铁、碱金属氯化盐、含钛渣料和碳质还原剂混合,进行氯化反应,含钛渣料中的CaO、FeO、MgO、MnO等杂质氧化物氯化为CaCl₂、FeCl₂、MgCl₂、MnCl₂,而稳定的Ti氧化物不会被氯化,以金红石相存在;真空蒸馏阶段,易挥发的CaCl₂、FeCl₂、MgCl₂、MnCl₂等氯化物在冷凝盘中收集,而金红石在残留物中得到富集。采用本发明的方法富集金红石,Ti的收率高几乎没有损失,且产品中仅有近7wt%的Al₂O₃、SiO₂等杂质。

[0020] 此外,本发明原料的适应性强,可以处理各种品位复杂的含钛物料,如电炉渣,高炉渣等多种含钛物质;而且FeCl₃可通过沸腾炉挥发的FeCl₃(g)收得,氯化过程相对Cl₂(g)安全可控。

附图说明

[0021] 图1为处理含钛渣料富集金红石的方法流程图;

[0022] 图2为实施例1低品位钛渣原料的XRD图谱;

[0023] 图3为实施例1氯化预处理渣的XRD图谱;

[0024] 图4为实施例1真空蒸馏段残留物的XRD图谱;

[0025] 图5为对比例1真空蒸馏段残留物的XRD图谱。

具体实施方式

[0026] 本发明提供了一种处理含钛渣料富集金红石的方法,包括以下步骤:

[0027] 将氯化铁、碱金属氯化盐、含钛渣料和碳质还原剂混合,进行氯化反应,得到氯化预处理渣;

[0028] 将所述氯化预处理渣进行真空蒸馏,得到金红石。

[0029] 在本发明中,未经特殊说明,所用原料均为本领域熟知的市售商品。

[0030] 本发明将氯化铁、碱金属氯化盐、含钛渣料和碳质还原剂混合,进行氯化反应,得到氯化预处理渣。

[0031] 在本发明中,所述氯化铁优选为无水氯化铁;所述碱金属氯化盐优选为氯化钠或氯化钾,更优选为氯化钠;所述碱金属氯化盐优选为无水碱金属氯化盐。本发明采用的氯化铁和碱金属氯化盐均为无水状态,目的是为了防止在氯化反应过程中生成HCl(g),影响氯化效果。

[0032] 在本发明中,所述含钛渣料优选包括钛渣、电炉渣或高炉渣,更优选为钛渣,进一步优选为低品位钛渣。在本发明中,所述低品位钛渣中TiO₂的含量优选为70~80wt%。在本发明中,所述碳质还原剂优选包括石油焦、石墨和活性炭中的一种或多种。

[0033] 在本发明中,所述氯化铁、碱金属氯化盐、含钛渣料和碳质还原剂的粒径优选均小于0.1mm。

[0034] 在本发明中,所述氯化铁作为氯化剂;所述碱金属氯化盐能够与氯化铁形成熔盐,防止氯化铁挥发;所述碳质还原剂的作用是通过以下反应 $FeO+2FeCl_3+C=3FeCl_2+CO(g)$ 与FeCl₃协同氯化Fe的氧化物。对比例1中无碳质还原剂时,最后产物中Fe仍以氧化物存在证明了碳质还原剂的作用。

[0035] 在本发明中,所述氯化铁和含钛渣料的质量比优选为(1~6.5):1,更优选为(1.5

~5):1,进一步优选为(2~4):1;所述碱金属氯化盐和氯化铁的总摩尔量与碱金属氯化盐的摩尔量的比优选为1:(0.1~0.5),更优选为1:(0.2~0.3);所述碳质还原剂和含钛渣料的质量比优选为(0.1~0.3):1,更优选为(0.15~0.25):1。

[0036] 在本发明中,所述氯化铁、碱金属氯化盐、含钛渣料和碳质还原剂混合优选在手套箱中进行。

[0037] 在本发明中,所述氯化反应的温度优选为400~800℃,更优选为500~700℃,进一步优选为550~650℃;保温时间优选为1~3h,更优选为1.5~2.5h。在本发明中,所述氯化反应优选在惰性气氛保护下进行,更优选在纯氩气保护气氛下进行。本发明对惰性气体的流速没有特殊要求,在本发明的实施例中,所述惰性气体的流速为5L/min。

[0038] 本发明在所述氯化反应过程中,含钛渣料中的CaO、FeO、MgO、MnO等杂质氧化物被氯化为CaCl₂、FeCl₂、MgCl₂、MnCl₂,而稳定的Ti氧化物不会被氯化,以金红石相存在。杂质氯化物和金红石共同构成了氯化预处理渣。

[0039] 得到氯化预处理渣后,本发明将所述氯化预处理渣进行真空蒸馏,得到金红石。在本发明中,所述真空蒸馏的反应区温度优选为1000~1400℃,更优选为1100~1300℃,进一步优选为1150~1250℃;保温时间优选为2~4h,更优选为2.5~3.5h;压强优选为1~10Pa,更优选为2~8Pa,进一步优选为3~7Pa。本发明在所述真空蒸馏过程中,易挥发的CaCl₂、FeCl₂、MgCl₂、MnCl₂等氯化物在冷凝盘中收集,而金红石在残留物中得到富集。

[0040] 图1为处理含钛渣料富集金红石的方法流程图。如图1所示,本发明将氯化铁、碱金属氯化盐、含钛渣料和碳质还原剂混合,进行氯化反应,得到氯化预处理渣;氯化阶段含钛渣料中的CaO、FeO、MgO、MnO等杂质氧化物氯化为CaCl₂、FeCl₂、MgCl₂、MnCl₂,而稳定的Ti氧化物不会被氯化,以金红石相存在;然后将氯化预处理渣进行真空蒸馏,真空蒸馏阶段,易挥发的CaCl₂、FeCl₂、MgCl₂、MnCl₂等氯化物在冷凝盘中收集,而金红石在残留物中得到富集。

[0041] 下面结合实施例对本发明提供的处理含钛渣料富集金红石的方法进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0042] 以下实施例和对比例所用原料的粒度均小于0.1mm。

[0043] 实施例1

[0044] (1) 将无水FeCl₃、低品位钛渣(TiO₂:74wt%)作为原料按质量比6.04:1,NaCl添加量按照摩尔比为NaCl/(FeCl₃+NaCl)=0.2配料,具体的,低品位钛渣100g(XRD如图2所示,图2显示低品位钛渣的物相为Ti与杂质元素Mg、Fe的复合氧化物),无水氯化铁604g,氯化钠54.4g,石油焦20g,配取粉样总质量为778.4g,在手套箱内混合均匀;

[0045] (2) 在5L/min的纯氩气保护气氛下,将(1)中获得的物料放到反应器中,反应区温度750℃,保温3h,冷却后收集氯化预处理渣390.7g(XRD如图3所示,显示原料初始物相被破坏,Ti仍以氧化物形式存在,Ti含量12.18wt%);

[0046] (3) 收集(2)阶段氯化预处理渣180g,在10Pa、1400℃蒸馏3h,残留物42g,物相检测结果如图4所示,显示为金红石型TiO₂相,杂质相XDR未检出,金红石含量为92.4wt%。

[0047] 实施例2

[0048] (1) 将无水FeCl₃、低品位钛渣(TiO₂:74wt%)作为原料按质量比2:1,NaCl添加量按照摩尔比为NaCl/(FeCl₃+NaCl)=0.2配料,具体的,低品位钛渣100g,无水氯化铁200g,氩

化钠18g,石油焦20g,配取粉样总质量为338g,在手套箱内混合均匀;

[0049] (2) 在5L/min的纯氩气保护气氛下,将(1)中获得的物料放到反应器中,反应区温度550℃,保温3h,冷却后收集氯化预处理渣212.4g(Ti含量21.71wt%)。

[0050] (3) 收集(2)阶段氯化预处理渣180g,在2Pa、1300℃蒸馏4h,残留物75.3g,物相检测结果显示为金红石型TiO₂相,金红石含量为89.6wt%。

[0051] 对比例1

[0052] (1) 将无水FeCl₃、低品位钛渣(TiO₂:74wt%)作为原料按质量比6.04:1,NaCl添加量按照摩尔比为NaCl/(FeCl₃+NaCl)=0.2配料,钛渣100g,无水氯化铁604g,氯化钠54.4g,石油焦0g,配取粉样总质量为758.4g,在手套箱内混合均匀。

[0053] (2) 在5L/min的纯氩气保护气氛下,将(1)中获得的物料放到反应器中,反应区温度750℃,保温3h,冷却后收集氯化预处理渣242.5g(Ti含量19.25wt%)。

[0054] (3) 收集(2)阶段氯化预处理渣180g,在10Pa,1400℃蒸馏4h,残留物80g,物相检测结果如图5所示,图5显示对比例1的残留物相为FeTi₂O₅和金红石型TiO₂相,金红石含量40wt%。

[0055] 由实施例1和对比例1的结果可知,缺少碳质还原剂会降低最终金红石的含量。

[0056] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

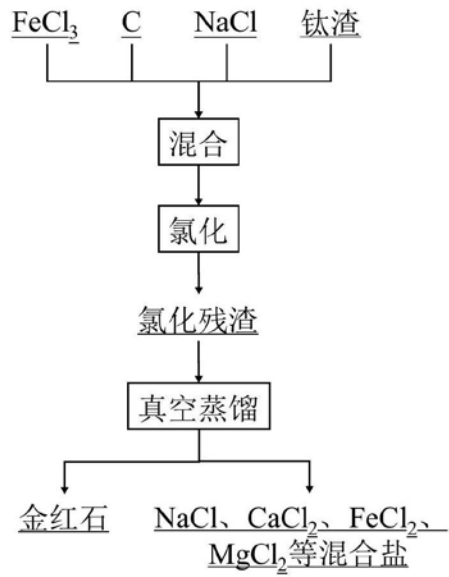


图1

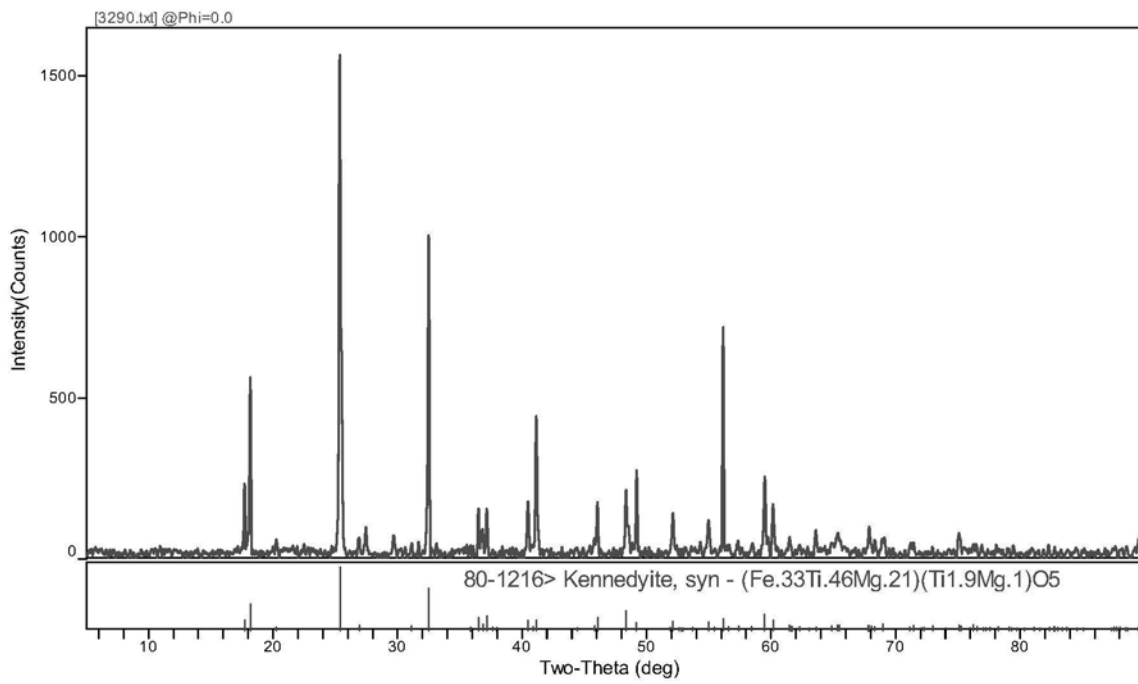


图2

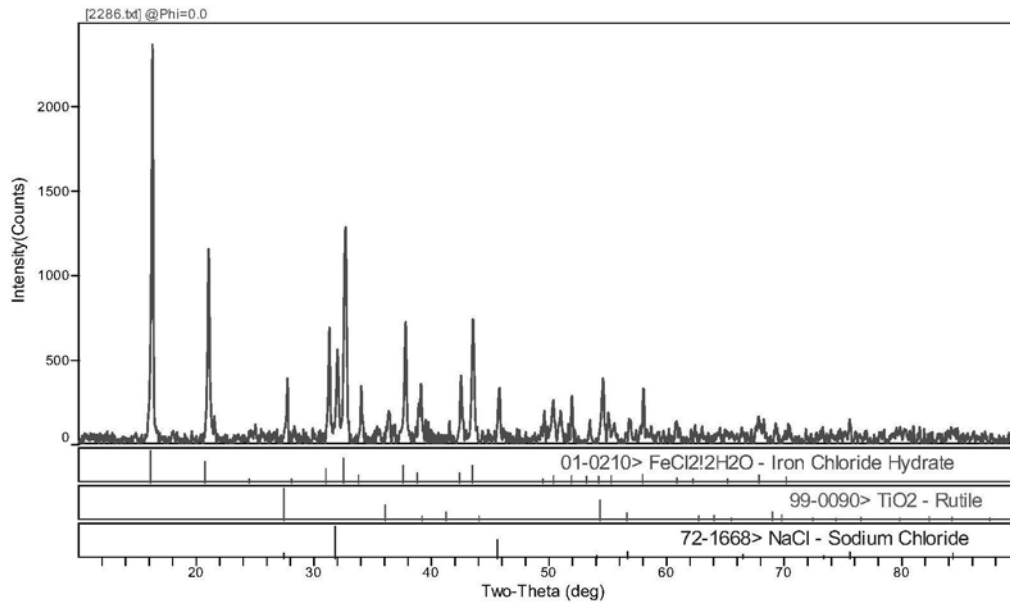


图3

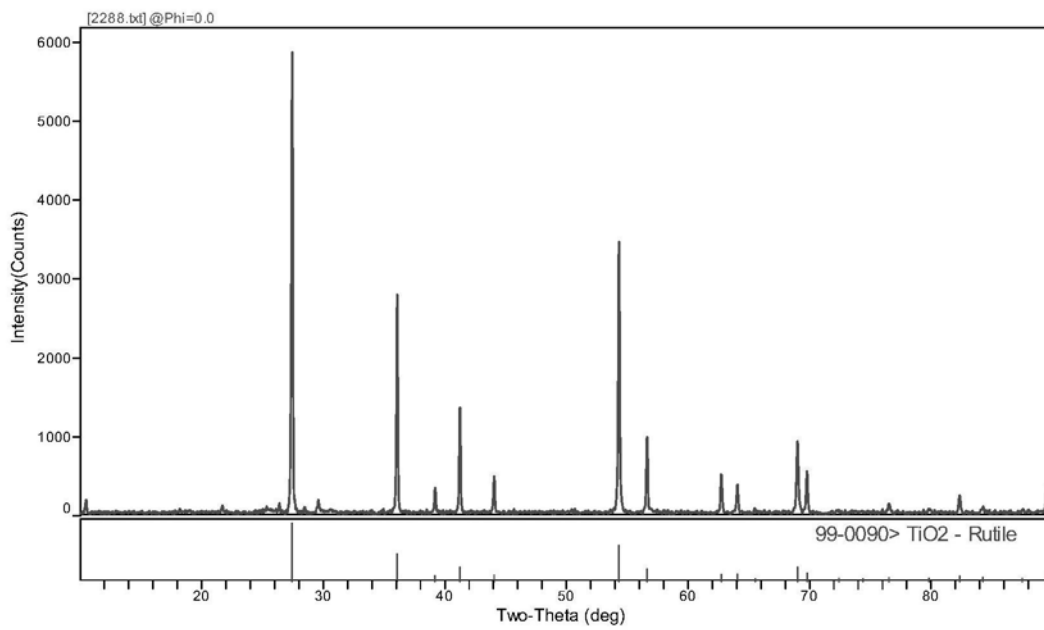


图4

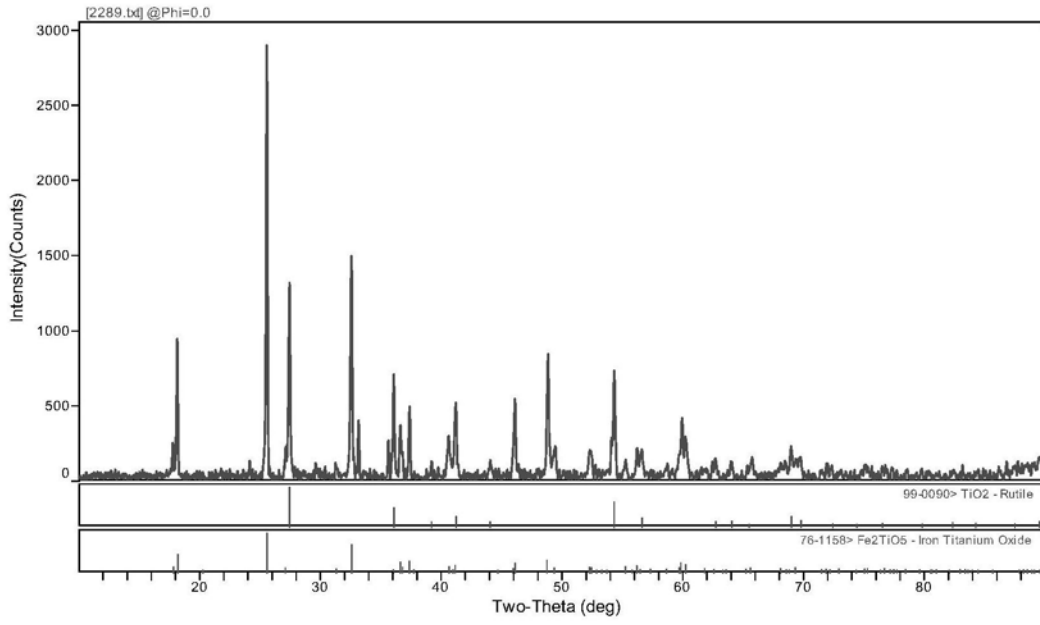


图5