

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102337413 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 01

(21) 申请号 201110359370. 0

(22) 申请日 2011. 11. 14

(71) 申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路 5 号

(72) 发明人 王习东 张作泰 李静 刘丽丽

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 王朋飞 张庆敏

(51) Int. Cl.

C22B 7/04 (2006. 01)

C01G 23/047 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种利用含钛高炉渣生产人造金红石的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种利用含钛高炉渣生产人造金红石的方法,其先在空气或氧气气氛下,用高钛电炉渣和二氧化硅对含钛高炉渣进行改性;然后使改性后的含钛高炉渣在 1500℃~1600℃下保温 0.5~1h,冷却结晶,得到金红石晶体;最后用选矿方法分离得到金红石晶体。本发明充分利用含钛高炉渣自身高热量的特点,通过对含钛高炉渣进行改性,得到一种二氧化钛品位高的人造金红石,分离后的残渣可用于生产矿渣水泥。本发明工艺流程短、设备简单、可充分利用含钛高炉渣自身携带的热能,产物杂质少、无环境污染。

1. 一种利用含钛高炉渣生产人造金红石的方法,其特征在于,首先使含钛高炉渣、高钛电炉渣和二氧化硅混合,然后在 $1500^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$, 空气或氧气气氛下保温 $0.5\text{h} \sim 1\text{h}$, 充分熔融,随后冷却结晶,得到金红石晶体。

2. 如权利要求 1 所述的生产人造金红石的方法,其特征在于,所述含钛高炉渣中,二氧化钛含量以重量百分数计为 $20\% \sim 25\%$ 。

3. 如权利要求 1 所述的生产人造金红石的方法,其特征在于,所述高钛电炉渣为直接还原法治炼钒钛磁铁矿铁精矿时产生的工业固体废弃物,其二氧化钛含量以重量百分数计为 $45\% \sim 60\%$ 。

4. 如权利要求 1 所述的生产人造金红石的方法,其特征在于,所述高钛电炉渣的加入量为含钛高炉渣重量的 $10\% \sim 40\%$;二氧化硅的加入量为含钛高炉渣重量的 $25\% \sim 35\%$ 。

5. 如权利要求 1-4 任意一项所述的生产人造金红石的方法,其特征在于,所述冷却结晶过程为先降温至 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 之间,并保温 $2\text{h} \sim 5\text{h}$, 然后水冷或随炉冷却至室温。

6. 如权利要求 1-4 任意一项所述的生产人造金红石的方法,其特征在于,所述冷却结晶过程为先降温至 1300°C , 并以 $60^{\circ}\text{C}/\text{h} \sim 300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速度降温至 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 之间,然后水冷或随炉冷却至室温。

7. 如权利要求 1-4 任意一项所述的生产人造金红石的方法,其特征在于,冷却结晶后,用选矿方法分离得到人造金红石。

8. 如权利要求 7 所述的生产人造金红石的方法,其特征在于,所述选矿方法为重选法或浮选法。

9. 如权利要求 1-4 任意一项所述的生产人造金红石的方法,其特征在于,冷却结晶后,得到的残渣用于生产水泥。

一种利用含钛高炉渣生产人造金红石的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种综合利用含钛炉渣的方法,具体地说,涉及一种利用含钛高炉渣生产人造金红石的方法。

背景技术

[0002] 众所周知,中国钛储量丰富,居世界首位,而其中 90%左右的钛元素以钒钛磁铁矿的形式存在于中国西南部攀枝花-西昌地区。由于钒钛磁铁矿为多金属共生矿,通过选矿流程,钒钛磁铁矿原矿中 50%左右的钛元素进入铁精矿。铁精矿进一步处理用于提取其中的铁,钒,钛等有价值元素。目前,中国主要使用高炉流程处理铁精矿。通过高炉流程可有效提取铁精矿中的铁和钒,而钛元素则进入高炉渣,形成中国特有的含钛高炉渣,其二氧化钛含量约为总重量的 22%~25%。此外,直接还原炼铁也使用铁精矿为原料,主要产物是直接还原铁和高钛电炉渣,其二氧化钛含量约为总重量的 50%。

[0003] 由于含钛高炉渣化学成分复杂(其含量以重量百分数计为:TiO₂22%~25%,CaO 22%~29%,SiO₂ 22%~26%,Al₂O₃ 16%~19%,MgO 7%~9%和Fe₂O₃ 0.22%~0.44%,及其他微量元素,如S, Mn, V等),因此,在炉渣冷却过程中,渣中的钛分散于多种含钛矿物相中(钙钛矿、富钛透辉石、攀钛透辉石、尖晶石和碳氮化钛等),且嵌布关系复杂,晶粒细小(平均为10微米左右),采用常规选矿方法分离回收钛非常困难。到目前为止,攀枝花已累积含钛高炉渣7000多万吨,且仍以每年300多万吨的速度递增。长期堆放、存量巨大的含钛高炉渣不仅带来了严重的环境问题,并且占用了大量宝贵的土地资源,更重要的是造成了钛资源的巨大浪费。如果能有效提取含钛高炉渣中的二氧化钛替代日益减少的金红石钛资源,将为我国钛工业的发展开辟新的原料来源。

[0004] 从上世纪七十年代开始,国内科技工作者为了从含钛高炉渣中提取有价值元素钛,先后开展了大量的研究工作。

[0005] (1) 高温碳化-低温氯化制取四氯化钛-残渣制水泥工艺研究。含钛高炉渣在1300℃~1600℃的电炉内熔融还原碳化制取碳化渣,在282℃~714℃的范围内氯化制取四氯化钛,氯化残渣制水泥。该工艺流程短、分离效率高,可兼顾提钛与渣的综合利用。但是,工艺过程复杂,生成成本偏高。

[0006] (2) 硫酸法提取二氧化钛研究。用硫酸浸取高炉渣,经过水解、萃取、沉淀等生产出钛白粉,并得到硫酸铝铵或三氧化二铝、氧化镁等副产物,此技术路线钛的回收率达73.4%。但该工艺流程长,三废量大,工艺很不经济,产业化前景不明朗。

[0007] (3) 碳化-磁选-盐酸浸除杂工艺富集碳化钛研究。对高炉渣进行碳(氮)化处理,磁选后盐酸浸出分选除杂富集碳化钛。该方法可兼顾提钛与渣的综合利用,有一定产业化前景,但三废量大,能耗高,产业化难度大。

[0008] (4) 制取钛白和中品位人造金红石研究。以攀钢高炉渣为原料,硫酸常压水解制取了焊条级、搪瓷级、颜料级钛白粉,其残渣可用于水泥生产,同时进行了制取人造金红石的实验室小试。由于各项指标均不够理想,发展前景不大。

[0009] (5) 熔融电解硅-钛(铝)合金工业性试验研究。利用攀钢高炉渣研制钛硅合金,以及配一定三氧化二铝进行熔融电解制备成硅-钛-铝中间合金,但成本高,实际用渣量少。

[0010] (6) 钛元素在钙钛矿中的选择性富集与长大研究。改变攀钢高炉渣的成分、温度制度及添加剂等,控制钙钛矿的结晶,目的在于将含钛高炉渣中的钛元素选择性的富集在钙钛矿中。但由于钙钛矿中 TiO_2 的理论含量只有 58%,且钙钛矿的密度与玻璃相相近导致后续分离存在困难,难以进行实际应用。

[0011] 综上所述,虽然含钛高炉渣的开发利用已进行了大量研究,但还存在经济效益差、规模利用小以及二次污染严重等一系列的问题。

发明内容

[0012] 针对现有技术的上述缺点,本发明的目的在于提供一种利用含钛高炉渣生产人造金红石的方法。

[0013] 为了实现本发明的目的,首先使含钛高炉渣、高钛电炉渣和二氧化硅混合,然后在 $1500^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$,空气或氧气气氛下保温 $0.5\text{h} \sim 1\text{h}$,充分熔融,随后控制冷却条件得到金红石晶体。

[0014] 其中,所述含钛高炉渣中,二氧化钛含量以重量百分数计为 $20\% \sim 25\%$,其他成分主要为二氧化硅、氧化钙、氧化铝、氧化镁等。

[0015] 所述高钛电炉渣为直接还原法冶炼钒钛磁铁矿铁精矿时产生的工业固体废弃物,其二氧化钛含量以重量百分数计为 $45\% \sim 60\%$,其他成分主要为二氧化硅、氧化钙、氧化铝、氧化镁等。

[0016] 本发明以高钛电炉渣和二氧化硅为添加剂,将上述添加剂与含钛高炉渣混合,改变炉渣成分,对含钛高炉渣进行改性。优选地,所述高钛电炉渣的加入量为含钛高炉渣重量的 $10\% \sim 40\%$;二氧化硅的加入量为含钛高炉渣重量的 $25\% \sim 35\%$ 。

[0017] 本发明中,所述冷却结晶过程为①先降温至 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 之间,并保温 $2\text{h} \sim 5\text{h}$,然后水冷或随炉冷却至室温;或②先降温至 1300°C ,并以 $60^{\circ}\text{C}/\text{h} \sim 300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速度降温至 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 之间,然后水冷或随炉冷却至室温。

[0018] 本发明的生产方法中,在冷却结晶后,用选矿方法分离得到人造金红石,所述选矿方法为重选法或浮选法。冷却结晶后,得到的残渣用于生产水泥。

[0019] 本发明综合考虑了现场含钛高炉渣本身高温的特点,选择金红石为富钛相,通过加入添加剂来改变炉渣成分,对含钛高炉渣进行改性,并通过温度制度控制来控制结晶条件,即先使改性后的含钛高炉渣在 $1500^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 保温 $0.5 \sim 1\text{h}$,然后通过外加热或自保温的方法控制冷却温度,从而使金红石优先结晶析出并长大,促使钛元素富集在金红石中;最后通过重选或浮选等选矿方法将金红石与残渣分离,分离出的人造金红石二氧化钛品位高,分离后的残渣可用于生产水泥。

[0020] 本发明工艺流程短,设备简单,易操作,可充分利用现场炉渣自身高温特性,得到的产物杂质少,无环境污染。

附图说明

[0021] 图 1 为实施例 1 的从含钛高炉渣中得到的金红石的 XRD 图谱。

[0022] 图 2 为实施例 1 的从含钛高炉渣中得到的金红石的 EPMA 图。

具体实施方式

[0023] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0024] 实施例 1

[0025] 将含钛高炉渣(其主要成分以重量百分数计为:SiO₂ 含量为 24.26%, CaO 含量为 26.86%, Al₂O₃ 含量为 13.04%, MgO 含量为 6.93%, TiO₂ 含量为 22.58%)、高钛电炉渣(其主要成分以重量百分数计为:SiO₂ 含量为 5.39%, CaO 含量为 4.00%, Al₂O₃ 含量为 19.35%, MgO 含量为 12.52%, TiO₂ 含量为 50.98%)和二氧化硅以重量比 8:1:2.2 的比例充分混合后,装入铂金坩埚中,在硅钼棒高温炉内升温至 1500℃,空气气氛下恒温 1 小时,然后快速降温至 1260℃保温 5 小时,取出试样水冷,最后通过浮选选矿法,将人造金红石晶体与残渣分离,得到棒状结构的人造金红石,剩余的残渣用于生产水泥。

[0026] 上述制得的人造金红石,其 XRD 图谱如图 1 所示,EPMA 图如图 2 所示,取三个点进行定量分析,结果如表 1 所示。

[0027] 表 1

[0028]

Point No.	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	NiO	Total
1	0.02	0.00	0.01	0.08	0.51	0.08	0.23	98.20	0.04	0.04	99.22
2	0.00	0.04	0.03	0.03	0.57	0.06	0.25	99.08	0.00	0.06	100.13
3	0.00	0.00	0.02	0.00	0.64	0.12	0.19	98.34	0.08	0.00	99.38

[0029] 实施例 2

[0030] 将含钛高炉渣(其主要成分以重量百分数计为:SiO₂ 含量为 24.26%, CaO 含量为 26.86%, Al₂O₃ 含量为 13.04%, MgO 含量为 6.93%, TiO₂ 含量为 22.58%)、高钛电炉渣(其主要成分以重量百分数计为:SiO₂ 含量为 5.39%, CaO 含量为 4.00%, Al₂O₃ 含量为 19.35%, MgO 含量为 12.52%, TiO₂ 含量为 50.98%)和二氧化硅以重量比 9:1:2.8 充分混合后,装入铂金坩埚中,在硅钼棒高温炉内升温至 1500℃,空气气氛下恒温 1h,然后快速降温至 1200℃保温 2h,取出试样水冷,最后通过重选选矿法,将人造金红石晶体与残渣分离,得到棒状结构的人造金红石,剩余的残渣用于生产水泥。

[0031] 实施例 3

[0032] 将含钛高炉渣(其主要成分以重量百分数计为:SiO₂ 含量为 24.26%, CaO 含量为 26.86%, Al₂O₃ 含量为 13.04%, MgO 含量为 6.93%, TiO₂ 含量为 22.58%)、高钛电炉渣(其主要成分以重量百分数计为:SiO₂ 含量为 5.39%, CaO 含量为 4.00%, Al₂O₃ 含量为 19.35%, MgO 含量为 12.52%, TiO₂ 含量为 50.98%)和二氧化硅以重量比 8:2:2.5 充分混合后,装入铂金坩埚中,在硅钼棒高温炉内升温至 1500℃,氧气气氛下恒温 0.5h,然后先降温至 1300℃,并以 200℃/h 的降温速度降温至 1100℃,然后随炉冷却至室温,最后通过浮选选矿法,将人造金红石晶体与残渣分离,得到棒状结构的人造金红石,剩余的残渣用于

生产水泥。

[0033] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

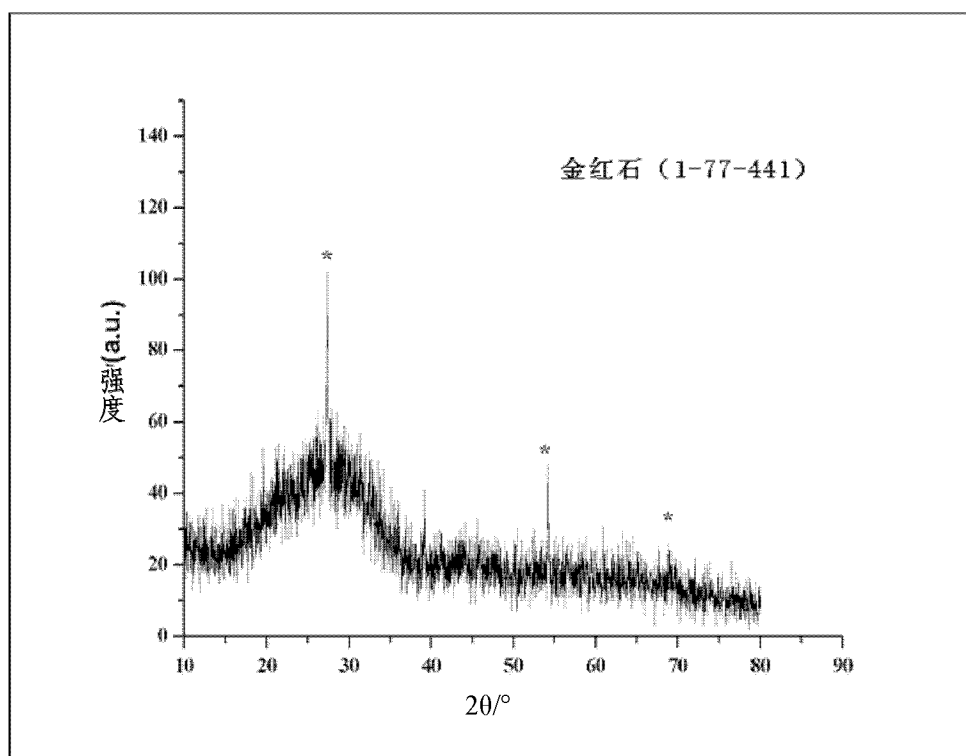


图 1

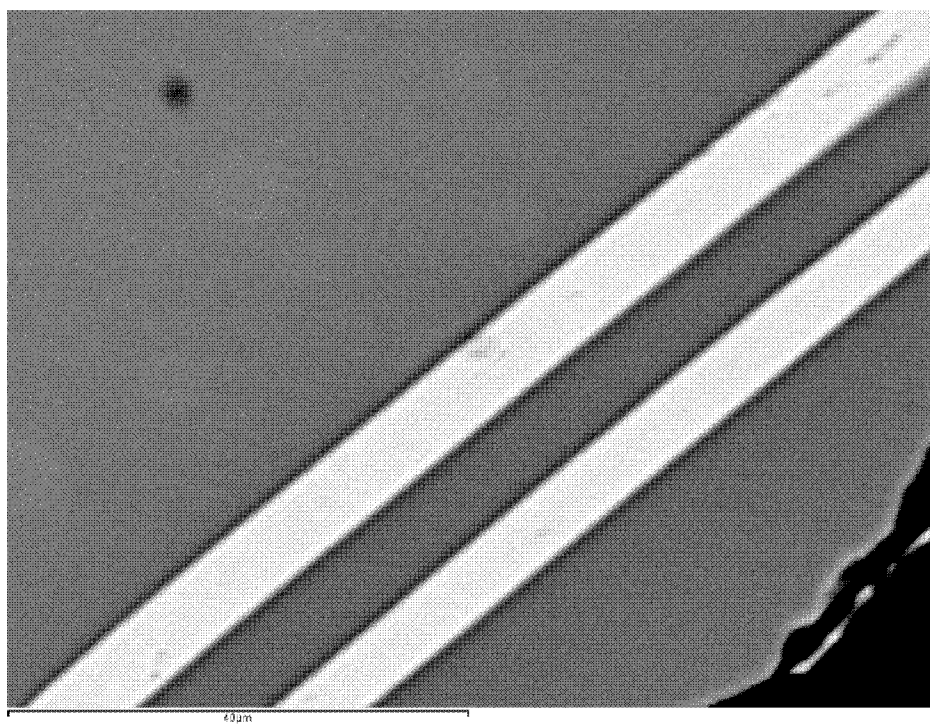


图 2