



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106892453 A

(43)申请公布日 2017.06.27

(21)申请号 201710199846.6

(22)申请日 2017.03.30

(71)申请人 四川龙蟒钛业股份有限公司

地址 618200 四川省德阳市绵竹新市工业  
集中区

(72)发明人 张玉荣 代堂军 姚恒平 朱全芳  
孙润发

(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.

C01G 23/053(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

水洗滤液用于酸解浸取的方法

(57)摘要

本发明涉及一种硫酸法钛白粉生产工艺,具体公开了一种水洗滤液用于酸解浸取的方法,包括以下步骤:A、含钛原料与浓硫酸混合酸解;B、向固相物中加入计量的水洗滤液;C、向固相物中加水浸取;D、往浸取液中加还原铁粉,还原溶液经固液分离得到硫酸氧钛溶液。本发明的优点是:1)提出水洗滤液可用于酸解浸取,充分回收了水洗滤液中的硫酸和钛资源,且能有效防止加水浸取过程中硫酸氧钛水解产生胶体,集副产物回收和工艺优化为一体。2)该方法中水洗滤液无需进行任何除杂处理,是在充分结合硫酸法钛白粉工艺基础上做出的巧妙回收,具有显著的经济环保效益。

1. 水洗滤液用于酸解浸取的方法,包括以下步骤:

- A、含钛原料与浓硫酸混合发生酸解反应得到固相物;
- B、固相物保温熟化后,向固相物中加入计量的水洗滤液;
- C、接着向固相物中加水浸取,得到浸取液;
- D、往浸取液中加还原铁粉,得还原溶液;
- E、还原溶液经固液分离除去固态杂质,得到硫酸氧钛溶液。

2. 根据权利要求1所述的水洗滤液用于酸解浸取的方法,其特征在于:步骤B中水洗滤液的加入量与步骤C中加入的水的质量比为:0.1~0.5:1。

3. 根据权利要求1所述的水洗滤液用于酸解浸取的方法,其特征在于:所述水洗滤液中钛(以 $TiO_2$ 计)的浓度在60g/L以下。

4. 根据权利要求1所述的水洗滤液用于酸解浸取的方法,其特征在于:所述水洗滤液中硫酸的质量浓度在30%以下。

5. 根据权利要求1~4中任一权利要求所述的水洗滤液用于酸解浸取的方法,其特征在于:步骤A中所用含钛原料与所用浓硫酸的酸矿比为:1.0~1.7。

6. 根据权利要求1~4中任一权利要求所述的水洗滤液用于酸解浸取的方法,其特征在于:步骤B中将固相物在150~180℃下保温下熟化1~4h。

7. 根据权利要求1~4中任一权利要求所述的水洗滤液用于酸解浸取的方法,其特征在于:在步骤D加水洗滤液和步骤C加水浸取过程中,维持体系温度在60~75℃。

8. 根据权利要求1~4中任一权利要求所述的水洗滤液用于酸解浸取的方法,其特征在于:在步骤A之前先将含钛原料粉碎至325目筛通过率大于80%。

9. 根据权利要求1~4中任一权利要求所述的水洗滤液用于酸解浸取的方法,其特征在于:步骤A中浓硫酸的质量浓度为70~90%。

10. 根据权利要求1~4中任一权利要求所述的水洗滤液用于酸解浸取的方法,其特征在于:步骤C中浸取时间为1~5h。

## 水洗滤液用于酸解浸取的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种硫酸法钛白粉生产工艺,尤其是一种硫酸法钛白粉生产中副产物的处理方法。

### 背景技术

[0002] 自1791年发现钛元素到1918年采用硫酸法商业生产钛白粉以来,至今已有80多年的生产和商业使用历史,钛白粉生产工艺主要有硫酸法和氯化法。国内主要工艺为硫酸法,其典型生产工艺流程可概括如下:

[0003] 1、酸解:用钛精矿或酸溶性钛渣与硫酸进行酸解反应,得到硫酸氧钛溶液;

[0004] 2、水解硫酸氧钛:水解硫酸氧钛溶液得到粗偏钛酸浆料;

[0005] 3、对粗偏钛酸浆料进行水洗、盐处理,得预处理偏钛酸;

[0006] 4、预处理偏钛酸送入转窑煅烧产出 $TiO_2$ 基料;

[0007] 5、 $TiO_2$ 基料经后处理工序得到 $TiO_2$ 产品。

[0008] 其中粗偏钛酸在水洗时通过压滤机进行过滤,滤液是浓度为15~25%的废酸,有4~5吨左右,同时还含有不少穿滤的钛,在压滤机内通入水洗涤偏钛酸过程中,会产生酸性废水( $wH_2SO_4=3\sim 5\%$ ) $15\sim 30m^3$ 。将上述滤液和酸性废水收集后得到的废液,即为本发明所述的水洗滤液。

[0009] 由于水洗滤液中硫酸浓度很低(通常为10%~20%),同时含有钛、铁等杂质,因此难以进行回收,行业内目前的通用做法是将水洗滤液去污水站中和,但中和产物为大量的钛石膏,堆放需要占用土地资源;同时用于污水中和本质上还是将水洗滤液作为废水排放,其中的酸和钛资源没有得到有效回收,不利于企业长期的发展。因此,如何回用水洗滤液到钛白粉生产系统中,应当成为继续优化硫酸法钛白粉生产工艺的研究重点。

[0010] 公开号为CN106178564A的专利文件中采用蒸发浓缩法对钛白废酸(包括本发明的水洗滤液)进行回收,但该方法需要消耗大量的热源,并且需要专用的回收设备,成本高昂,小型企业基本无法实施。

[0011] 公开号为CN106219614A的专利文件报道了一种利用钛白废酸(包括本发明的水洗滤液)生产低钛亚铁渣的方法。该方法通过对钛白废酸沉降、过滤得到澄清废酸,再往澄清废酸中加入磷酸根离子试剂得到废酸清液,然后向废酸清液中加入浓硫酸,得到浓缩酸,而后浓缩酸经熟化、冷却、过滤,得到清酸和低钛亚铁渣。该方法使得在产业上实现水洗滤液的回收成为可能,但仍需耗费一定的回收成本,且水洗滤液产量非常大,该方法难以满足大量水洗滤液的回收需求。

[0012] 上述硫酸法钛白粉生产工艺的步骤1酸解步骤通常经过如下流程:

[0013] (1) 钛精矿与浓硫酸混合发生酸解反应得到固相物;

[0014] (2) 向固相物中加水浸取,得到浸取液;

[0015] (3) 往浸取液中加还原铁粉;

[0016] (4) 沉降除去固态杂质,得到硫酸氧钛溶液。

[0017] 在上述步骤(1)酸解过程中,通常酸矿比控制在1.4~1.8,平均每生产一吨钛白粉,在酸解时需消耗的硫酸就高达4t左右,其中一部分酸与钛精矿中的含铁化合物反应,生成硫酸亚铁和硫酸铁,另一部分与钛化合物反应生成可溶性的硫酸氧钛。有效酸是指与钛结合的酸和自由酸之和与总钛的比例,通常该比值在1.5~2.0左右。

### 发明内容

[0018] 为实现低成本、大量回收水洗滤液,本发明提供了一种水洗滤液用于酸解浸取的方法。

[0019] 本发明所采用的技术方案是:水洗滤液用于酸解浸取的方法,包括以下步骤:

[0020] A、含钛原料与浓硫酸混合发生酸解反应得到固相物;

[0021] B、固相物保温熟化后,向固相物中加入计量的水洗滤液;

[0022] C、接着向固相物中加水浸取,得到浸取液;

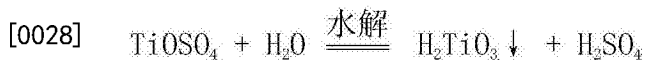
[0023] D、往浸取液中加还原铁粉,得还原溶液;

[0024] E、还原溶液经固液分离除去固态杂质,得到硫酸氧钛溶液。

[0025] 本发明将现有工艺中酸解步骤加水浸取改为先加入计量的水洗滤液,再加水浸取,一方面在保持有效酸浓不变的情况下,充分利用水洗滤液中的硫酸,降低酸矿比;另一方面可以充分回收利用水洗滤液中的残留钛,提高钛收率;第三,在浸取前加入废酸可以有效避免胶体的产生,提高所得硫酸氧钛溶液的质量。

[0026] 发明人认为,在固相物加水浸取的过程中大量水的加入易导致局部酸浓度过低,使浸取液中硫酸氧钛发生提前水解生成胶状偏钛酸。而如果加水量少或加水过慢将导致混合物温度升高,这会导致硫酸氧钛的稳定性降低,同样会发生水解生成偏钛酸胶体。此外,加水量偏少,会导致硫酸氧钛的浸取率下降,从而导致酸解率下降和酸解固相物量上升,造成资源的浪费和生产效率的降低。发明人提出,可以在加水浸取前先加入计量的水洗滤液,水洗滤液具有较低的硫酸浓度,在加水浸取前能起到很好的过渡作用,可很好的防止局部酸浓度过低的发生,同时又不至于加入浓度较高的硫酸溶液影响后续硫酸氧钛溶液的水解。

[0027] 硫酸氧钛水解方程式如下:



[0029] 另一方面,水洗滤液中含有的较多的铁杂质可经步骤D还原铁粉的作用下一并还原为二价铁,由于二价铁在酸性条件不会生成沉淀,其会进入硫酸氧钛溶液,在结晶工段,会转化为硫酸亚铁晶体析出,经过固液分离后可以作为饲料硫酸亚铁销售,不会对后续的浓缩和水解产生任何影响。同时水洗滤液中的硫酸和钛均得到回收,因此将水洗滤液用于酸解浸取是一种巧妙的回收方式。

[0030] 本发明步骤A中所述的含钛原料指的是钛精矿、高钛渣等可作为硫酸法钛白粉生产原料的含钛物质。

[0031] 作为本发明的进一步改进,步骤B中水洗滤液的加入量与步骤C中加入的水的质量比为:0.1~0.5:1。

[0032] 作为本发明的进一步改进,所述水洗滤液中钛(以TiO<sub>2</sub>计)的浓度在60g/L以下。

[0033] 作为本发明的进一步改进,水洗滤液中硫酸的质量浓度在30%以下。

[0034] 作为本发明的进一步改进,在步骤D加水洗滤液和步骤C加水浸取过程中,维持体系温度在60~75℃。浸取过程中温度过高会导致硫酸氧钛溶液的稳定性降低,提前水解产生偏钛酸胶体,温度过低则会降低浸取效率。发明人通过实验得出本发明中浸取温度最好是控制在75℃以下,以防止水解。

[0035] 本发明中所述的“酸矿比”指的是:硫酸(折合成质量分数100%):水解垢和钛精矿混合物的质量比。

[0036] 本发明的有益效果是:1) 提出水洗滤液可用于酸解浸取,充分回收了水洗滤液中的硫酸和钛资源,且能有效防止加水浸取过程中硫酸氧钛水解产生胶体,集副产物回收和工艺优化为一体。2) 该方法中水洗滤液无需进行任何除杂处理,是在充分结合硫酸法钛白粉工艺基础上做出的巧妙回收,具有显著的经济环保效益。

### 具体实施方式

[0037] 下面结合实施例对本发明进一步说明。

[0038] 说明:以下实施例和对比例中的物质的百分比含量未经特别说明均指质量百分比。

[0039] 实施例一:

[0040] 按照以下方法将水洗滤液用于制备硫酸氧钛溶液A:

[0041] (1) 取干燥并粉碎至325目筛筛余为20%的钛精矿粉,用浓度为70%的硫酸溶液按1.7的酸矿比与所述钛精矿粉混合,升温至150℃引发酸解反应,直至混合物固化,得固相物。

[0042] (2) 所得固相物在180℃下保温下熟化4h,然后于75℃条件下把含硫酸28wt%、钛含量(以TiO<sub>2</sub>计)为57g/L的水洗滤液按澄清水的10wt%按先后顺序加入酸解锅浸取熟化后的物料,浸取时间1h,得到浸取液。

[0043] (3) 浸取完后,往浸取液中添加还原铁粉进行还原反应,。

[0044] (4) 还原反应结束后将还原溶液放入沉降槽并添加絮凝剂进行沉降,所得上层清液即为硫酸氧钛溶液A。

[0045] (5) 测定硫酸氧钛溶液A的酸解率和悬浮物浓度,检测结果见表1。

[0046] 实施例二:

[0047] 按照以下方法将水洗滤液用于制备硫酸氧钛溶液B:

[0048] (1) 取干燥并粉碎至325目筛筛余为10%的钛精矿粉,用浓度为80%的硫酸溶液按1.3的酸矿比与所述钛精矿粉混合,升温至130℃引发酸解反应,直至混合物固化,得固相物。

[0049] (2) 所得固相物在160℃下保温下熟化3h,然后于70℃条件下把含硫酸20wt%、钛含量(以TiO<sub>2</sub>计)为30g/L的水洗滤液按澄清水的20wt%按先后顺序加入酸解锅浸取熟化后的物料,浸取时间3h,得到浸取液。

[0050] (3) 浸取完后,往浸取液中添加还原铁粉进行还原反应,。

[0051] (4) 还原反应结束后将还原溶液放入沉降槽并添加絮凝剂进行沉降,所得上层清液即为硫酸氧钛溶液B。

[0052] (5) 测定硫酸氧钛溶液B的酸解率和悬浮物浓度,检测结果见表1。

[0053] 实施例三:

[0054] 按照以下方法将水洗滤液用于制备硫酸氧钛溶液C:

[0055] (1) 取干燥并粉碎至325目筛筛余为5%的钛精矿粉,用浓度为80%的硫酸溶液按1.0的酸矿比与所述钛精矿粉混合,升温至110℃引发酸解反应,直至混合物固化,得固相物。

[0056] (2) 所得固相物在150℃下保温下熟化1h,然后于60℃条件下把含硫酸11wt%、钛含量(以TiO<sub>2</sub>计)为18g/L的水洗滤液按澄清水的50wt%按先后顺序加入酸解锅浸取熟化后的物料,浸取时间5h,得到浸取液。

[0057] (3) 浸取完后,往浸取液中添加还原铁粉进行还原反应,。

[0058] (4) 还原反应结束后将还原溶液放入沉降槽并添加絮凝剂进行沉降,所得上层清液即为硫酸氧钛溶液C。

[0059] (5) 测定硫酸氧钛溶液C的酸解率和悬浮物浓度,检测结果见表1。

[0060] 对比例四:

[0061] 按照以下方法制备硫酸氧钛溶液D:

[0062] (1) 取干燥并粉碎至325目筛筛余为20%的钛精矿粉,用浓度为70%的硫酸溶液按1.7的酸矿比与所述钛精矿粉混合,升温至150℃引发酸解反应,直至混合物固化,得固相物。

[0063] (2) 所得固相物在180℃下保温下熟化4h,然后于75℃条件下加入澄清水到酸解锅浸取熟化后的物料,浸取时间1h,得到浸取液。

[0064] (3) 浸取完后,往浸取液中添加还原铁粉进行还原反应,。

[0065] (4) 还原反应结束后将还原溶液放入沉降槽并添加絮凝剂进行沉降,所得上层清液即为硫酸氧钛溶液D。

[0066] (5) 测定硫酸氧钛溶液D的酸解率和悬浮物浓度,检测结果见表1。表1:硫酸氧钛溶液检测结果表

[0067]

	酸解率	悬浮物浓度mg/L
硫酸氧钛溶液A	95.6%	88
硫酸氧钛溶液B	95.8%	92
硫酸氧钛溶液C	95.7%	90
硫酸氧钛溶液D	95.5%	87