

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01G 23/053 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 1/24 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680003037.3

[43] 公开日 2008年1月23日

[11] 公开号 CN 101111456A

[22] 申请日 2006.1.16

[21] 申请号 200680003037.3

[30] 优先权

[32] 2005.1.24 [33] EP [31] 05425026.1

[86] 国际申请 PCT/EP2006/050214 2006.1.16

[87] 国际公布 WO2006/077203 英 2006.7.27

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.24

[71] 申请人 百利通有限公司

地址 意大利特雷维索

[72] 发明人 P·S·戈尔迪恩柯

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

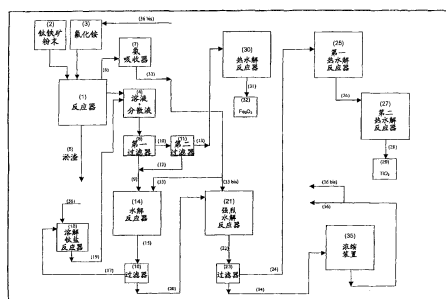
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

使用含水氟化物制备二氧化钛的方法

[57] 摘要

描述了一种通过用氟化铵处理含铁的钛矿而制备二氧化钛的方法；该方法包括以下步骤：(a) 将含铁的钛矿与 NH_4F 和/或 NH_4HF_2 水溶液反应；(b) 将由此得到的水分散液过滤，随之分离固体残留物和含有钛盐的水溶液；(c) 将由此得到的水溶液进行水解，该水解包括在 $\text{pH} 7.0 - 8.5$ 下的第一阶段和在 $\text{pH} 10.0 - 13.0$ 下的第二阶段；(d) 将由此得到的水分散液过滤和将所述固体残留物进行热水解，该热水解包括在最大温度 450°C 下的第一阶段和在最大温度 1000°C 下的第二阶段。



1. 一种制备二氧化钛的方法，其包括以下步骤：
 - (a) 将含铁的钛矿与 NH_4F 和/或 NH_4HF_2 水溶液反应；
 - (b) 将由此得到的水分散液过滤，随之分离固体残留物和含有钛盐的水溶液；
 - (c) 将由此得到的水溶液进行水解，该水解包括在 pH 7.0-8.5 下的第一阶段和在 pH 10.0-13.0 下的第二阶段；
 - (d) 将由此得到的水分散液过滤和将所述固体残留物进行热水解，该热水解包括在最大温度 450°C 下的第一阶段和在最大温度 1000°C 下的第二阶段。
2. 根据权利要求 1 的方法，特征在于步骤 (a) 在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 、优选约 108°C 下进行。
3. 根据前述权利要求任一项的方法，特征在于步骤 (a) 在约 1~2 巴的压力下进行。
4. 根据前述权利要求任一项的方法，特征在于步骤 (a) 在约 6.5~7.0 的 pH 下进行。
5. 根据前述权利要求任一项的方法，特征在于步骤 (a) 的持续时间为 40~80 分钟。
6. 根据前述权利要求任一项的方法，特征在于步骤 (a) 的 NH_4F 和/或 NH_4HF_2 水溶液具有 30~60wt%、优选约 45% 的浓度。
7. 根据前述权利要求任一项的方法，特征在于用具有 2~3nm 孔、优选约 2.5nm 孔的筛网进行步骤 (b) 和/或步骤 (d) 的过滤。
8. 根据前述权利要求任一项的方法，特征在于通过加入氢氧化铵溶液进行水解 (c)。
9. 根据前述权利要求任一项的方法，特征在于水解 (c) 伴随着搅拌进行，第一阶段在 40~60 转/分钟的速度下，优选在约 50 转/分钟的速度下，第二阶段在约 10 转/分钟下。

10. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于水解(c)的第一阶段在约7.5~8.0的pH下进行。

11. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于水解(c)的第二阶段在约11~12的pH下进行。

12. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于将由水解(c)的第一阶段得到的分散液过滤, 以得到含有钛盐 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 和具有低于0.01wt%、优选低于0.001%的 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 浓度的水溶液, 以及含有氟氧钛酸铵和 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 的淤渣级分。

13. 根据权利要求12的方法, 特征在于将所述水溶液进行水解(c)的第二阶段。

14. 根据权利要求12的方法, 特征在于除了来自步骤(a)的输出流之外, 所述淤渣级分当溶解时被再循环。

15. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于热水解(d)的第一阶段在约340~400℃下进行。

16. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于热水解(d)的第一阶段在约360~380℃下进行。

17. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于热水解(d)的第一阶段进行1~3小时, 优选约2小时。

18. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于热水解(d)的第二阶段在700~900℃下进行。

19. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于热水解(d)的第二阶段在750~850℃下、优选在约800℃下进行。

20. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于热水解(d)的第二阶段进行60~180分钟、优选约90~120分钟。

21. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于将步骤(b)的固体残留物在最大温度450℃下、优选在340~400℃下进行热水解。

22. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于将步骤(b)的固体残留物在360~380℃下进行热水解。

23. 根据权利要求 21 和 22 的方法, 特征在于所述热水解进行 2~4 小时、优选 3 小时。

24. 根据前述权利要求任一项的方法, 特征在于所述含铁的钛矿是钛铁矿, 优选具有 0.05~1.5mm、甚至更优选约 0.1mm 的平均粒径。

使用含水氟化物制备二氧化钛的方法

本发明涉及一种通过用氟化铵处理含铁的钛矿而制备二氧化钛的方法；该方法包括以下步骤：

(a) 将含铁的钛矿与 NH_4F 和/或 NH_4HF_2 水溶液反应；

(b) 将由此得到的水分散液过滤，随之分离固体残留物和含有钛盐的水溶液；

(c) 将由此得到的水溶液进行水解，该水解包括在 pH 7.0-8.5 下的第一阶段和在 pH 10.0-13.0 下的第二阶段；

(d) 将由此得到的水分散液过滤和将所述固体残留物进行热水解，该热水解包括在最大温度 450°C 下的第一阶段和在最大温度 1000°C 下的第二阶段。

现有技术

二氧化钛是一种白色颜料，其广泛地用于工业中并且通常通过处理钛矿例如钛铁矿而获得。铁是钛矿的主要杂质；因此现有技术中已知的方法的主要目标是以最低的成本实现最大程度地分离钛和铁。

美国专利 No.4168297 描述了一种通过沥滤在氟化物溶液中分离铁与钛的方法，该沥滤包括用烷基磷酸萃取铁(III)；该方法导致产生不够纯的二氧化钛；另外该方法昂贵、复杂并且对环境有害。

俄罗斯专利 No.2144504 描述了一种在 4~8 的 pH 下使得氟化铁沉淀的方法，以及俄罗斯专利 No.2182886 描述了一种其中在 6.0-7.5 的 pH 下进行沉淀的方法。

美国专利 No.4107264 描述了一种基于它们在氟化铵溶液中不同的溶解性而将铁与钛分离的方法，其中铁在 6.0-6.8 的 pH 下作为氟高铁酸铵

(ammonium fluoroferrate) 沉淀。

俄罗斯专利 No.2058408 描述了一种借助于在 50~180℃ 的温度下与氟化铵熔化通过将所述原料沥滤而分离铁和钛的方法。

美国专利 No.2042435 描述了一种在氟化物溶液中的分离铁和钛的方法，该方法提供了在 140~150℃ 的温度下用氟化铵化合物的水溶液处理所述矿物，随后蒸馏得到固体残留物；然后将所述固体残留物溶于热水或氟化铵溶液中；所得的氟高铁酸铵保留在所述固体残留物中而所述氟钛酸盐进入溶液状态；将该溶液过滤和中和，并通过用可溶性硫化物处理由此得到的溶液而将残留的铁颗粒除去。

然而，上述方法制得具有不令人满意的纯度、稳定性和/或粒径的二氧化钛；它们还非常昂贵并且会导致产生必须被除去的副产物。

发明描述

根据本发明的方法具有优于本领域中已知方法的显著优点：

- 通过该方法得到的二氧化钛就 UV 射线辐照而言比目前商购获得的并通过常规方法得到的制品更稳定 6~7 倍；因此其可用于制备具有随着时间持久保持的白色的制品；
- 由此得到的二氧化钛具有 0.1~4.0 μm 的粒径，其因此可以不需要进一步研磨处理而销售；
- 该方法不会产生无用的副产物；形成的氨实际上可以如所述氟化铵那样被再循环；另一方面，起始矿物的铁内容物被作为 Fe_2O_3 分离，其反过来是具有商业价值的红色颜料；
- 再次与常规方法相比，该方法需要较少的能耗。

根据本发明的提取方法开始于从钛铁矿 (FeTiO_3) 中提取钛，其可以任选地被富集；该提取通过将所述矿物与浓缩的氟化铵 (NH_4F) 和/或 NH_4HF_2 水溶液 (40~60wt%，优选约 50%) 反应而在合适的反应器中进行。

将所述矿物以平均粒径为 0.05~1.5mm、优选约 0.1mm 的矿砂形式供入所述反应器，和可以将其预热至 80~120℃，优选至约 100℃。建议允许

所述矿砂进入所述反应器的底部，所述反应器具有防止存在于该反应器中的气体通过矿砂输入管道返回的系统。另外优选将氟化铵(NH_4F)和/或 NH_4HF_2 水溶液在所述反应器的底部供入和可以将其预热至 $80\sim 120^\circ\text{C}$ ，优选至约 100°C ；钛铁矿与 NH_4F 和/或 NH_4HF_2 溶液之间的重量比通常为 $1:1.5\sim 1:3$ ，优选约 $1:2$ 。

所述反应器装有用于搅拌所述钛铁矿矿砂以促进所述反应物（钛铁矿和溶液）之间的密切接触的装置，特别地在该反应器的下部区域。所述搅拌可以使得不在该反应器的上部产生湍流运动；在最优选的实施方案中，所述搅拌速度应该不超过20转/分钟，优选10转/分钟。

将所述反应器中的温度保持在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ ，优选约 108°C ；和保持约1~2巴的压力；这可以通过本领域已知的常规设备例如通过反应器外部的夹套加热系统而实现；在最优选的实施方案中，大部分热传递通过所述反应器的下部，在那里所述反应物的浓度最大；此外，为了防止气态化合物泄漏到外部环境中，建议使用密封反应器。所述反应具有40~80分钟的优选持续时间。

在这些操作条件下所述反应器内的pH为约6.5~7.0。

通过所述反应形成气态氨；其可以被输送到该反应器外面和被吸收在水中以得到氢氧化铵 NH_4OH 的浓缩溶液（约24wt%），该溶液反过来可用于后续水解所述钛盐的步骤。除去所述氨还使得能够调节该反应器内的压力（通常至约1巴）。

FeTiO_3 与 NH_4F 和/或 NH_4HF_2 之间的反应（于水溶液中）产生两种盐：六氟钛铵 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 和六氟铁（三价铁）铵 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 。所述钛盐具有直接取决于温度和相反地取决于 NH_4F 和/或 NH_4HF_2 的浓度的溶解度；因此其在所述反应条件下保持于溶液中。另一方面，所述铁盐具有可忽略的溶解度并且保持处于固体分散液的形式。

将含有盐 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 的分散液的盐 NH_4F 和 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 的水溶液从所述反应器中回收； NH_4F 的浓度通常为20~35wt%，优选约25~30%，这相当于所述钛盐在溶液中的最大浓度，该最大浓度在这些条件下为约

9~11wt%并且在任何情况下不会超过 12wt%。

将来自所述反应器的分散液输出通过可以保留尺寸为 0.1~2.0 μm 的固体颗粒的过滤器；该结果可以借助于具有 2~3nm 孔、优选约 2.5nm 孔的筛网实现。在该阶段将所述铁盐的固体分散液从所述钛盐溶液中分离。

可以进一步用 NH_4F 溶液洗涤滤出的淤渣和然后再一次过滤；这两次过滤可以在同一过滤装置中进行。

所述过滤可提供作为输出物的以下物质：

(a) 含有铁盐 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 和氟化铵 (NH_4F) 的淤渣固体部分；

(b) 含有钛盐 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、氟化铵 (NH_4F) 和代表最终产物的污染物的痕量铁盐 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 的水溶液。

所述淤渣固体部分 (a) 通常具有 10~20wt% 的含湿量，这取决于使用的过滤装置。所述水溶液 (b) 通常具有约 0.04~0.06wt% 的铁盐 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 含量。

然后将来自所述过滤阶段的水溶液 (b) 输出进一步提纯除去铁盐 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ ，目的是将其浓度降至低于 0.01wt%，优选低于 0.001%（理解为所述铁盐的浓度）。

这借助于加入浓缩氢氧化铵 (NH_4OH) （约 24wt%）通过将该溶液的 pH 调节至 7.0~8.5、优选 7.5~8.0 进行；该操作可导致发生沉淀的不溶性氟氧钛酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5]$ 的形成，由此引入所述残留铁盐 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ （并且其实际上是化学过滤）。

该操作在反应器中于 50~70 $^\circ\text{C}$ 、优选约 60 $^\circ\text{C}$ 的温度下伴随着搅拌进行；搅拌速度通常为 40~90 转/分钟，优选约 50 转/分钟；待加入的 NH_4OH 的量通常相对于反应所需的量而言大量过量，和其通过调节来自该容器的所述料流输出中的 pH 至优选值 7.5~8.0 而控制。

过滤所述分散液得到钛盐 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 的水溶液（其进一步提纯除去所述含铁的化合物）和含有所述钛络合物和铁盐 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 的淤渣。

可以通过酸化在带有搅拌的另外容器中将所述淤渣重新溶解；这通过加入 NH_4F 和/或任选的 NH_4HF_2 的浓缩溶液（约 40~50wt%）至约 6.5~7.0

的 pH 而进行；所述钛盐由此再次变得可溶，从而形成 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 。除了来自所述主反应器的输出流之外，然后将由此得到的溶液/分散液再循环。该溶液/分散液含有可溶性钛盐 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 和不溶性铁盐 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ ，该铁盐在其沉淀期间通过氟氧钛酸铵引入。这样使得可以完全回收这两种金属而不产生废料。

然后将所述含有钛盐 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、 NH_4F 和水的被提纯的溶液进行强烈水解以得到含有钛络合物的淤渣，和进行随后的高温热水解。该操作方法使得在所述高温阶段中能够使用比加工未处理的溶液所需的更小的装置。

所述强烈水解在带有搅拌（约 10 转/分钟）的反应器中进行，同时保持 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 、优选约 60°C 的温度。通过使得所述溶液的 pH 达到非常高的值、优选 $10\sim 13$ 、甚至更优选约 $11\sim 12$ （对来自反应器的料流输出进行监控）而进行所述反应；该结果通过加入浓缩的氢氧化铵 NH_4OH 溶液（约 24wt%）而获得；优选相对于该反应所需的量大量过量使用该氢氧化铵溶液。

所述水解使得钛盐和氧化物 $(\text{NH}_4)_2\text{TiOF}_4 + (\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5 + \text{TiO}_2$ 的混合物以尺寸约 $0.01\mu\text{m}$ 的颗粒形式沉淀。因此在所述水解反应器中产生具有由可以过滤的盐组成的固体的 NH_4F 水溶液。

然后通过极细-筛网过滤器（ $2\sim 3\text{nm}$ ，优选约 2.5nm ）将由此得到的分散液过滤；可以将从所述过滤器中排出的含有 NH_4F 、水和痕量钛盐的溶液再循环和重新用于填充所述反应器，通常在浓缩至 $40\sim 45\text{wt}\%$ 之后。

将来自所述过滤器的淤渣部分输出进行热水解过程，该制品通常具有 $10\sim 20\text{wt}\%$ 的含湿量，这取决于过滤设备。该过程分成将在两个独立的烘箱中进行的两个阶段。

第一阶段：在干燥以除去水之后，含有所述钛盐的淤渣在 450°C 的最大温度下、优选在 $340\sim 400^\circ\text{C}$ 下、甚至更优选在约 $360\sim 380^\circ\text{C}$ 下进行第一热水解 $1\sim 3$ 小时、优选约 2 小时；这通常在烘箱中于过热蒸汽气氛中和伴有连续再混合而进行。在这些条件中，全部的氟-氧键断裂，得到由 TiO_2 （ $95\sim 97\%$ ）和 TiOF_2 组成的粉末形式的中间产物。通常将从烘箱中取出

的含有 NH_3 、 HF 和 H_2O 的气态化合物冷却和吸收在水中以得到浓缩的 NH_4F 溶液，其可以被再循环和重新用于填充所述反应器。建议在水中吸收之前不将所述气体冷却至低于 200°C 以防止形成 NH_4HF_2 晶体，从而导致管道堵塞。

第二阶段：第一阶段制得了含有痕量 TiOF_2 的 TiO_2 ，该 TiOF_2 是灰蓝色粉末并且因此是最终产物 TiO_2 的污染物，而 TiO_2 必须由高水平的白度来表征。通过在不大于 1000°C 、优选 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 、甚至更优选 $750\sim 850^\circ\text{C}$ 、即约 800°C 的温度下热水解除去该污染物。该第二热水解通常在烘箱中伴有连续搅拌而进行 $60\sim 180$ 分钟，优选约 $90\sim 120$ 分钟。为了完成所述反应，建议允许空气和过热蒸汽进入该烘箱。高温下含有实质上水、空气和少量重量份的氢氟酸 (HF) 的气体也将是来自该烘箱的输出物，并可以将其添加至来自前一烘箱中的那些用于提取和洗涤阶段。从第二烘箱中排出的反应气体通常仅占来自所述两个烘箱的全部气体的 5% 。

除了所述主要反应之外，第一热水解烘箱必须确保从所述固体产物中完全除去氯化物，该固体产物将在第二烘箱中经历随后的高温热解阶段。实际上，第二烘箱的高温（约 800°C ）将导致尚未被除去的任何 NH_3 可能分解成氮气 N_2 和氢气 H_2 ，因此存在产生爆炸性气体混合物的风险。

关于上述在顺序设置的两个烘箱中进行的热水解过程，值得提及的是：

- 进入第一热解烘箱的淤渣输入物由尺寸约 $0.01\mu\text{m}$ 的颗粒组成；
- 来自第一烘箱的粉尘输出物的颗粒具有约 $0.1\sim 2.5\mu\text{m}$ 的尺寸；
- 来自第二烘箱的输出物由具有尺寸约 $0.1\mu\text{m}\sim$ 约 $4\mu\text{m}$ 的颗粒的粉尘组成，这取决于在所述烘箱中花费的时间。

对于由此得到的给定的 TiO_2 粉尘的特定细度，其可以销售而不需要进一步研磨处理，所述研磨处理在本领域中已知的用于将钛铁矿转化成二氧化钛的方法中是必须的。

可以将作为来自所述主过滤的输出和含有铁盐 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 和氟化铵 (NH_4F) 的以及通常具有 $10\sim 20\text{wt}\%$ 含湿量的固体-淤渣部分，在第一干燥阶段之后，在单一烘箱中进行类似的热水解过程，以得到红色 Fe_2O_3 颜料，

该颜料反过来可以进行销售。该热解可以在 450℃ 的最大温度下，优选在 340~400℃，甚至更优选在约 360~380℃ 下在过热蒸汽气氛中伴随着连续重新混合作用而进行约 2~4 小时，优选 3 小时。

在合适的冷却和在水中吸收以得到浓缩 NH_4F 溶液之后，也可以将从该反应中放出的含有 NH_3 、 HF 、 H_2O 的气体再循环和重新用于填充所述反应器。

必然地，用于所述三个烘箱中的物料必须能够承受所述工作温度和特别地在气相中共存氢氟酸 HF 。类似地，构成用于本发明方法的装置的所有元件必须由可以承受氢氟酸作用的材料制成。

方法详述

图 1 是整体上显示该方法的优选实施方式的方块图。

反应器 (1) 与用于钛铁矿粉末的容器 (2) 连接并且与用于氟化铵的容器 (3) 连接。还示出了输出铁盐分散液/钛盐溶液 (4)、淤渣 (5) 和来自反应器 (1) 的气体 (6)，以及用于氨的其中制得 NH_4OH 水溶液的吸收器 (7)。

将铁盐分散液/钛盐溶液 (4) 供至第一过滤器 (8)，其具有滤液输出 (9) 和淤渣输出 (10)；可以将淤渣 (10) 供至第二过滤器 (11)，其具有滤液输出 (12) 和淤渣输出 (13)，或者直接供至热水解反应器 (30) 用于制备 Fe_2O_3 。

将可与滤液 (12) 组合的滤液 (9) 供至水解反应器 (14)；将来自水解反应器 (14) 的料流 (15) 输出供至具有与用于溶解钛盐的反应器 (18) 相连的淤渣输出 (17) 的过滤器 (16)，该钛盐然后被再循环通过管线 (19)。将来自过滤器 (16) 的滤液输出通过管线 (20) 供至强烈水解反应器 (21)，其排出物 (22) 与过滤器 (23) 连接，借助于该过滤器回收含有钛盐和氧化物 $(\text{NH}_4)_2\text{TiOF}_4 + (\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5 + \text{TiO}_2$ 的混合物。

通过管线 (24) 将该淤渣供至第一热水解反应器 (25)，该反应器通过管线 (26) 与第二热水解反应器 (27) 连接，该第二热水解反应器具有

与用于储存 TiO_2 粉末的容器 (29) 相连的输出 (28)。

可以分别通过管线 (33) 和 (33bis) 将氨吸收器 (7) 中形成的 NH_4OH 水溶液供至水解反应器 (14) 和 (21)。将来自过滤器 (23) 的含有 NH_4F 、水和痕量钛盐的溶液 (34) 输出供至浓缩装置 (35) 和然后分别通过管线 (36) 和 (36bis) 再循环至用于溶解钛盐的反应器 (18) 和氟化铵容器 (3)。

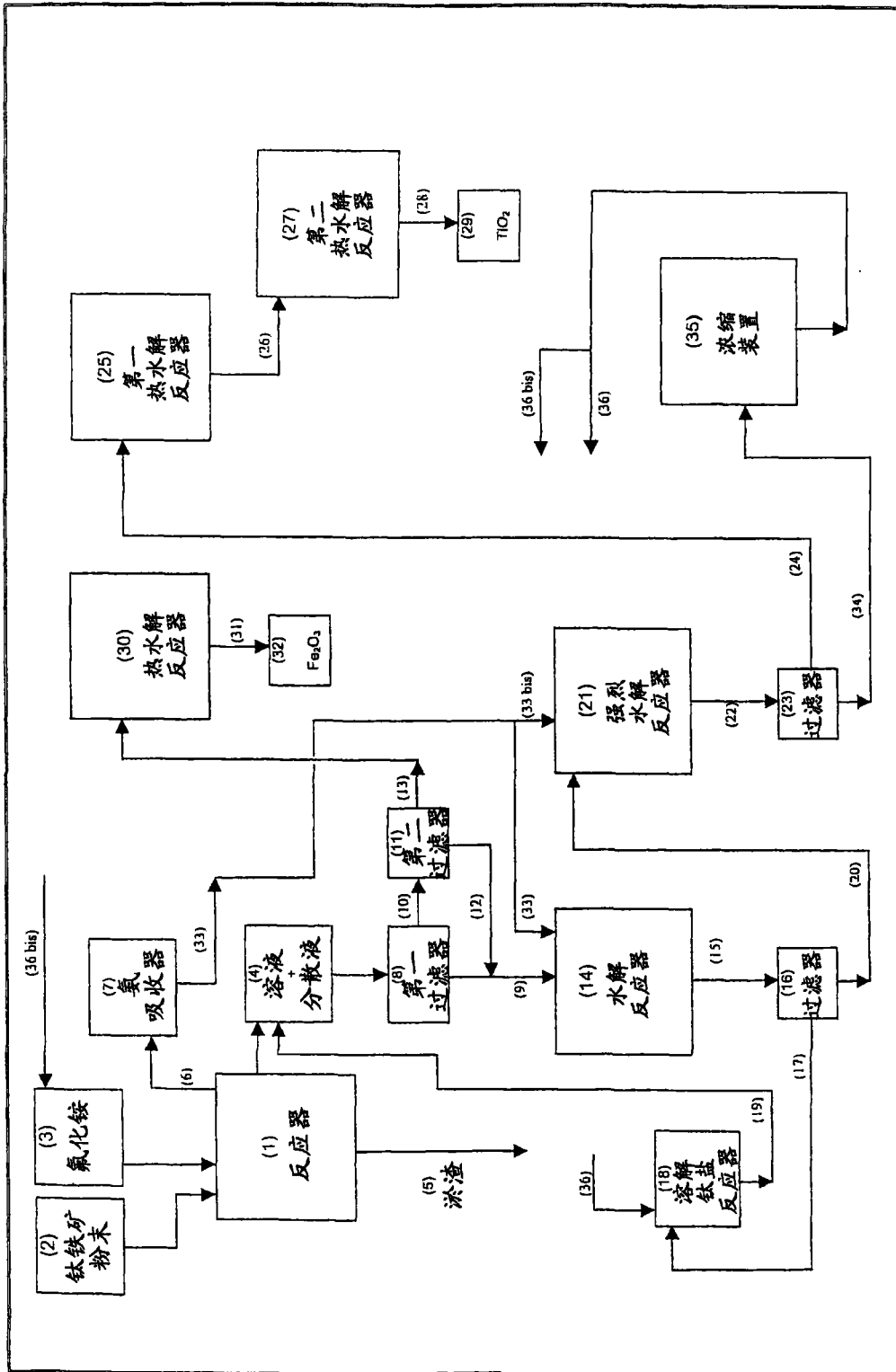


图 1