[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C01G 23/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97110528.6

[43]公开日 1997 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 1167085A

[22]申请日 97.4.11

[30]优先权

[32]96.4.13 [33]GB[31]9607743.3

[71]申请人 泰奥塞集团服务有限公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 J·H·拉塞尔 D·I·罗彻斯特
K·彬斯 R·P·赔根

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 氧化钛的生产

[57]摘要

本发明提供生产氧化钛的方法，该方法包括蒸煮至少 92%（重量）的铁为二价状态的钛铁矿矿石，必要时加入还原剂，随后沉淀水合氧化钛。加入还原剂时，根据钛铁矿矿石计算，其用量与不到 4.0%（重量）的金属铁等当量。本方法能够增加颜料厂的生产量，同时产生较少的铁化合物形式的联产品。

权 利 要 求 书

1. 生产氧化钛的方法，包括用硫酸蒸煮钛铁矿矿石以生成硫酸钛溶液，随后从硫酸钛溶液中沉淀水合氧化钛，其特征在于，所述钛铁矿矿石的成分中至少 92%(重量) 存在于矿石中的铁为二价状态，必要时，将还原剂加入硫酸钛溶液中，根据所述钛铁矿矿石计算，加入量与不到 4.0 %(重量) 的金属铁等当量。

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，至少 95%(重量) 存在于矿石中的铁为二价状态。

3. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，还原剂选自锌、铝、亚硫酸和硫代硫酸钠。

4. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，加入还原剂引起至多 4%(重量)存在的钛还原为三价钛。

5. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，将天然产生的钛铁矿矿石在选自流化床反应器、回转炉和多层炉的设备中进行还原。

6. 按照权利要求 5 的方法，其特征在于，钛铁矿矿石还原的温度为 700-900 ℃。

7. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，氧化天然钛铁矿矿石以基本上将所有存在的铁转化为三价状态，随后在用硫酸蒸煮之前进行还原。

8. 按照权利要求 7 的方法，其特征在于，天然矿石通过在有氧气的情况下加热至 600-1000 ℃ 来进行氧化。

9. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，钛铁矿矿石用硫酸蒸煮，酸与矿石的重量比为 1.4:1-2.0:1 。

10. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，通过加入水诱导氧化钛生成，硫酸钛中铁与钛的重量比调整至低于 0.3:1 ($Fe:TiO_2$)。

11. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，将硫酸钛冷却至 5-35 ℃，以诱导硫酸亚铁结晶。

12. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，在水合氧化钛沉淀之前，硫酸钛中的酸与钛的重量比(表示为 H_2SO_4:TiO_2)为 1.7:1-2.5:1 。

13. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，将硫酸钛加热至 80-100 ℃，然后加入水，以诱导水合氧化钛沉淀。

14. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，将硫酸钛加热至 80-110 ℃，然后加入预制的氧化钛晶核浆液，以诱导水合氧化钛沉淀。

说　明　书

氧化钛的生产

本发明涉及生产氧化钛的方法，具体地讲，涉及从通过蒸煮钛铁矿矿石制备的硫酸钛溶液中沉淀氧化钛的方法。

一种非常重要的矿石(从中提取钛化合物、特别是用作颜料的氧化钛)是钛铁矿，其理论的分子式为 $FeO.TiO_2$。然而，天然产生的钛铁矿矿石除二价铁外，还含有三价铁。

因此，从钛铁矿矿石中提取氧化钛的常规方法包括，用硫酸蒸煮钛铁矿以生成也含有硫酸铁的硫酸钛溶液，随后还原该溶液以确保所有存在的铁原为二价状态。通常在该步骤期间，一部分钛还原为三价状态。还原是必须的，以确保当硫酸盐溶液水解生成水合氧化钛时，沉淀最少量水合氧化铁，进行还原的常规方法是加入碎金属铁。不利的是，加入碎铁会导致硫酸亚铁的量增加，硫酸亚铁必须进行加工或以环境可接受的方式进行处理。

本发明的一个目的是提供一种更经济、环境更能接受的生产氧化钛的方法。

本发明生产氧化钛的方法包括，用硫酸蒸煮钛铁矿矿石以生成硫酸钛溶液，必要时将还原剂加入硫酸钛溶液，随后从硫酸钛溶液中沉淀水合氧化钛。在该方法中，所述钛铁矿矿石的成分使得至少 92%(重量) 存在于矿石中的铁为二价状态，加入还原剂时，根据所述钛铁矿矿石计算，还原剂的加入量与不到 4.0 %(重量) 的金属铁等当量。

一般可得到的天然产生的钛铁矿矿石通常含有 45-65%(重量)钛(以 TiO_2 计算)、5-35%(重量)的三价铁(以 Fe_2O_3 计算)以及 5-40%(重量)二价铁(以 FeO 计算)。对于氧化钛的生产，最好用含有 55-65% TiO_2，这样的原料一般含有 20-30%的三价铁(以 Fe_2O_3 计算)。在本发明方法中，所用的钛铁矿矿石含有至少 92%(重量)的二价铁。本发明方法比

常规方法更经济，部分原因是处理硫酸钛时少用或不用还原剂。因此，一个重要特征是使用含有尽可能高比例的二价铁的钛铁矿矿石，最好矿石中至少 95%(重量) 铁为二价铁，更好是矿石中至少 95%(重量)存在的铁为二价铁。

因而，在按照本发明方法蒸煮矿石之前，通常需要还原天然产生的矿石。该还原可以用任何适宜的方法进行。一般矿石在流化床反应器、回转炉或多层炉中，在还原条件下加热。一般通过天然气的部分燃烧以形成含有氢气、一氧化碳、二氧化碳和蒸汽的混合物，产生在矿石加热期间存在的还原氛围，而且燃烧也有效地加热矿石。当矿石和碳源加热时，可以将诸如粉煤或油之类的碳源加入矿石以提供加热源，并且通过部分燃烧提供还原氛围。使用这样一种碳源时，重要的是确保在还原的矿石中只剩下最少量的碳，以避免加入硫酸时的危险的反应。

一般矿石的还原温度为 700-900 ℃，通常低于 800 ℃。

还原前矿石的成分主要决定进行还原的条件，但最好调整条件以确保最大限定地将三价铁还原为二价铁，同时通过进一步还原产生最少的金属铁。一般可以通过适当地调节还原气体氛围以及矿石加热的温度来达到这一要求。

必要时，天然矿石的氧化可以作为生产的第一个步骤。使用氧化步骤时，天然矿石通常在有含氧气的气体的情况下，在 600-1000 ℃加热，直至所有存在的铁都转化为三价铁。然后基本上用上述方法还原氧化的矿石，直至至少 92%、最好是至少 95%(重量)存在的矿石为二价状态。当矿石经过氧化过程然后进行还原时，可改进矿石蒸煮的容易程度。

还原后，矿石一般压碎以减小其颗粒大小，然后用硫酸进行酸蒸煮。

钛铁矿矿石通过将矿石与硫酸混合并进行加热，直至发生放热反应而进行蒸煮，温度范围一般为 95-120 ℃。一般使气体通过蒸煮混合

物，以提供气动混合过程。所用的酸的浓度最好为 80-94%(重量) H_2SO_4，酸与矿石的重量比最好为 1.4:1-2.0:1 。由于放热反应，蒸煮混合物的温度升高，一般达到 180-220 ℃。反应产物为多孔的蒸煮饼，随后通过加入水或含至多大约 25%(重量) H_2SO_4 的稀硫酸以产生硫酸钛溶液。

通过蒸煮钛铁矿矿石的硫酸钛溶液的制备可以是分批过程或是连续过程。

本发明方法的特征为，该硫酸钛溶液比常规方法需要较低程度的还原(三价铁转化为二价铁)。进行还原的常规方法是加入大量的碎铁。按照本发明方法，根据蒸煮的钛铁矿矿石的重量计算，加入的碎铁低于 4.0%(重量)，使用的碎铁更好低于 2.0%(重量)。最好是不进行还原步骤，尽管通常在蒸煮期间发生一些氧化，因而加入一些还原剂是必需的。

本发明是参照碎铁还原剂描述的，但其它还原剂的使用也在本发明的范围之内。可以使用的其它还原剂包括金属锌、铝、亚硫酸和硫代硫酸钠。也可以使用电解还原法。使用其中一个方法时，基于钛铁矿矿石的重量，硫酸钛溶液被还原的量与不到 4.0%(重量)的碎铁等当量。

重要的是确保在随后的步骤期间，有最少量的二价铁氧化为三价铁，使用还原步骤时，一般确保在溶液中生成少量的三价肽。产生的量最好是存在的钛的至多约 4%(重量)。

一般必须澄清硫酸钛溶液，在还原步骤(如果有的话)之前或之后，进行澄清步骤。通常加入诸如聚(甲基)丙烯酸或其盐、酪蛋白或胶之类的絮凝剂，凝聚的固体在分离澄清的溶液之前可以沉降。

通常在沉淀水合氧化钛之前，从澄清的溶液中除去一些硫酸亚铁。当使用通过加入水诱导氧化钛生成的'Blumenfeld'沉淀法时，二价铁的除去特别重要。使用'Blumenfeld'法时，硫酸钛中铁与钛的比率最好调整至低于 0.3:1(重量)(表示为 $Fe:TiO_2$)。由于需要还原最低量硫酸

钛溶液，一般所以本发明方法比常规方法产生更低的铁钛比率。因此较易得到低铁钛比率。

通常通过蒸发或不蒸发水，将硫酸钛溶液冷却至 5-35 ℃、最好是 5-15 ℃，得到硫酸亚铁结晶。可以例如用抽真空或用冷却旋管达到冷却。结晶的硫酸亚铁通过诸如倾析、过量或离心之类的任何适宜的方法来除去。

在澄清和除去(如果需要)硫酸亚铁之后，将硫酸钛溶液转化为水合氧化钛。在水合氧化钛沉淀之前，可以调整溶液的浓度以及酸与钛的比率。一般在沉淀前，硫酸钛的酸与钛的重量比(表示为 H_2SO_4:TiO_2)为 1.7:1-2.5:1 。存在的硫酸钛浓度一般与每升 100-250g TiO_2 等当量。

用任何适宜的方法将硫酸钛溶液转化为水合氧化钛。已知的一般技术为'Blumenfeld'法，其中一般将溶液加热至 80-100 ℃，并且加入水。通常使用的另一已知技术是'Mecklenburg'法，其中通常将硫酸钛溶液加热至 80-110 ℃，然后加入预制的氧化钛晶核浆液，以诱导沉淀。

沉淀后，用常规方法分离和处理水合氧化钛。颜料氧化钛通过沥取和洗涤滤饼，然后一般在有控制颜料晶体生成的煅烧添加剂的情况下，进行煅烧以研制颜料颗粒。煅烧后，例如无机氧化物和/或有机化合物的表面涂料可以沉淀在其颗粒上。适用于非颜料应用的氧化钛可以通过干燥和洗涤滤饼来生产。

在一些方法中，在氧化钛沉淀和分离后使用上述方法从溶液中分离硫酸亚铁。残留的酸性溶液或者通过常规方法作为硫酸再循环使用，或者在排放前中和为例如石膏。

本发明方法是有利的，因为它产生的硫酸钛溶液的铁钛比低。因而可能更有效地利用现有的设备，并且更有效地提取作为诸如绿矾($FeSO_4.7H_2O$)形式之类的有用的铁产品。同时产生较少的铁化合物形式的联产品。因而本方法比常规方法更经济，环境也更能接受。

以下实施例是本发明的说明。

实施例 1

将含有 56%(重量)钛(按 TiO_2 计算)、 23%(重量)三价铁(按 Fe_2O_3 计算)和 21%(重量)二价铁(按 FeO 计算)的天然钛铁矿通过在回转炉空气中在 800 ℃加热 1 小时进行氧化。产物含有 97.2%(重量)三价铁。然后将氧化的矿石在流化床中在 800 ℃、含有 3.2%(体积) CO、 12.9%(体积) CO_2、 8.3%(体积) H_2 和 24.0% H_2O(体积)的氛围下加热 1 小时，剩余的气体基本上全为氮气。将还原的矿石冷却至环境温度。还原后，97.5%矿石中存在的铁为二价，成分为 57.2%(重量) TiO_2、 1.2%(重量) Fe_2O_3 和 41.6%(重量) FeO 。

将 20 吨该还原的钛铁矿矿石与浓度为 89%(重量)的硫酸混合，酸与矿石的重量比为 1.4:1(H_2SO_4:矿石)。当发生放热反应时，混合物加热至 120 ℃，然后让温度升至 190 ℃。将反应物料在 190 ℃保持 1 小时后，将产物饼冷却，并溶于 32 吨水和 20m^3 稀硫酸(每升含有 265g H_2SO_4)中。将混合物在 65 ℃保持 5 小时以完成溶解，此后，矿石中 96%的钛重量值在蒸煮液中。在蒸煮期间难以避免某些二价铁的氧化，蒸煮液的成分计算如下:

$TiOSO_4$	22.0 吨
$Fe_2(SO_4)_3$	2.0 吨
$FeSO_4$	16.5 吨
H_2SO_4	7.7 吨
H_2O	54.8 吨

将 0.28 吨金属铁加入该蒸煮液中，基本上将所有的硫酸铁都还原为硫酸亚铁，同时也将 2%存在的钛还原为三价氧化态。

用蒸汽将蒸煮液加热至 90 ℃，加入 2m^3 每升含有 45g TiO_2 晶核的悬浮液，在 105 ℃将产物混合物煮沸 3 小时，以沉淀水合氧化钛。用常规条件过滤分离水合氧化钛，洗涤，然后进行煅烧。

实施例 2

与用于实施例 1 相似的天然钛铁矿在实施例 1 给出的同样条件下进行还原。

将 20 吨该还原的钛铁矿矿石与浓度为 89%(重量)的硫酸混合，重量比为 1.4:1(H_2SO_4:矿石)，并进行反应，然后以实施例 1 描述的相似的方式进行溶解，只是通过注入氮气搅拌分批反应器。蒸煮液的成分计算如下:

$TiOSO_4$	22.0 吨
$Fe_2(SO_4)_3$	0.6 吨
$FeSO_4$	17.6 吨
H_2SO_4	8.0 吨
H_2O	54.7 吨

将 0.11 吨金属铁加入该蒸煮液中，基本上将所有的硫酸铁都还原为硫酸亚铁，同时也将 2%存在的钛还原为三价氧化态。

用蒸汽将蒸煮液加热至 90 ℃，加入 $2m^3$ 每升含有 45g TiO_2 晶核的悬浮液，在 105 ℃将产物混合物煮沸 3 小时，以沉淀水合氧化钛。用常规条件过滤分离水合氧化钛，洗涤，然后进行煅烧。