(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2015 年 11 月 5 日 (05.11.2015)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2015/165369 A1

(51) 国际专利分类号:
*C01G 23/047* (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
*C01G 23/053* (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
*C01G 23/08* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/077495

(22) 国际申请日: 2015 年 4 月 27 日 (27.04.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201410180173.6 2014 年 4 月 30 日 (30.04.2014) CN

(71) 申请人: **淄博晟钛复合材料科技有限公司 (ZIBO SHENGTAI COMPOSITE MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD)** [CN/CN]; 中国山东省淄博市高新区傅山工业园, Shandong 255084 (CN)。

(72) 发明人: **路庆昌 (LU, Qingchang)**; 中国山东省淄博市高新区傅山工业园, Shandong 255084 (CN)。

(74) 代理人: **北京天昊联合知识产权代理有限公司 (TEE & HOWE INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS)**; 中国北京市东城区建国门内大街 28 号民生金融中心 D 座 10 层张天舒, Beijing 100005 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

[见续页]

(54) **Title**: METHOD FOR PREPARING NANOMETER TITANIUM DIOXIDE

(54) **发明名称** : 制备纳米二氧化钛的方法

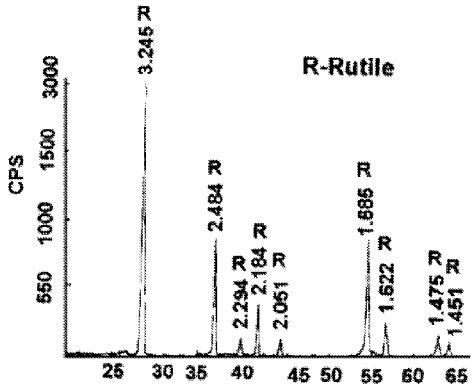


图 1 / **Fig. 1**

(57) **Abstract**: Provided is a method for preparing nanometer titanium dioxide. The method comprises the following steps: (1) dissolving ilmenite powder using hydrochloric acid to obtain a raw ore solution; (2) eliminating the iron element in the raw ore solution to obtain a final solution containing titanium ions; (3) heating the final solution for hydrolysis to obtain a hydrolysis product containing titanium dioxide; and (4) calcining the obtained hydrolysis product to obtain nanometer titanium dioxide. The method has the advantages that raw materials can be easily obtained, the energy consumption is low, both rutile type titanium dioxide and anatase type titanium dioxide can be produced, and the product has high purity, small particle diameter, small particle diameter distribution range and good dispersibility.

(57) **摘要**: 提供一种制备纳米二氧化钛的方法，包括如下步骤：（1）利用盐酸将钛铁矿粉进行溶解，以获得原矿溶液；（2）去除所述原矿溶液中的铁元素，以获得含有钛离子的最终溶液；（3）对所述最终溶液进行加热水解，以获得包括二氧化钛的水解产物；（4）对获得的水解产物进行煅烧，获得纳米二氧化钛。该方法原料易得、能耗低，既可生产金红石型也可生产锐钛型二氧化钛，产物纯度高、粒径小，粒径分布范围小，分散性好。

WO 2015/165369 A1

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

**本国际公布**:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

# 制备纳米二氧化钛的方法

## 技术领域

本发明属于无机功能材料制备技术领域，具体是一种制备纳米二氧化钛的方法。

## 背景技术

二氧化钛具有稳定的物理性能、化学性能和优良的光学、电学性能，以及优良的颜料性能，用途十分广泛。涂料、塑料、橡胶、化纤、造纸、油墨、化妆品、玩具、电容器、显像管、国防尖端技术、食品、医药、化学试剂、电焊条、搪瓷、陶瓷、玻璃、耐火材料、冶金、人造宝石、美术颜料、皮革、印染色浆、肥皂、催化剂等都要用到二氧化钛。

目前，制备二氧化钛的方法主要有氯化法和硫酸法。

氯化法技术先进，流程短，易于实现自动化，产品质量好。但氯化法对原料品位要求高，需使用金红石矿做原料，而金红石矿属于稀缺资源。除此之外，氯化法技术难度大，利用氯化法制备二氧化钛时，需要利用高温下耐四氯化钛、氯气、氧气的材料和设备，这种材料和设备投资费用高，维修困难。

硫酸法原料便宜，工艺成熟，设备简单，但工艺流程长，能耗高，三废排放多，产品质量差。

目前，国内生产二氧化钛产能在3~15万吨/年的企业有47家，总产能为350万吨/年，其中，采用氯化法生产二氧化钛的企业只有一家，其它企业均采用硫酸法生产二氧化钛。但是，这些企业产能过剩，处于保本或亏损状态。

如何以较低的成本获得高品质的纳米二氧化钛为本领域亟待解决的技术问题。

## 发明内容

本发明提供一种制备纳米二氧化钛的方法，该方法可以以较低的成本获得高品质的纳米二氧化钛。高纯度金红石型或锐钛型纳米二氧化钛的方法，以钛铁矿为原料，经盐酸溶矿，结晶氯化亚铁，氧化，溶剂萃取除铁，胶凝除硅，热水解，得到高纯度的金红石型或锐钛型纳米二氧化钛，粒径在 10~40nm

为了实现上述目的，本发明提供一种制备纳米二氧化钛的方法，其中，包括如下步骤:

（1）利用盐酸将钛铁矿粉进行溶解，以获得原矿溶液;

（2）去除所述原矿溶液中的铁元素，以获得含有钛离子的最终溶液;

（3）对所述最终溶液进行加热水解，以获得包括二氧化钛的水解产物;

（4）对获得的水解产物进行煅烧，获得纳米二氧化钛。

容易理解的是，所述步骤（1）为溶矿步骤。在本发明中，用盐酸溶矿，可以获得四氯化钛，四氯化钛加热水解可以获得二氧化钛。水解获得的二氧化钛经煅烧后，非常容易破碎分散，从而可以获得纳米二氧化钛粉末。利用本发明所提供的方法，对设备要求不高，而且可以获得高纯度、高品位的纳米二氧化钛粉末。

在本发明中，对步骤（1）中的矿酸比（即，钛铁矿粉末的重量与盐酸的重量之比）的具体值没有特殊的要求，足量的盐酸可提高溶矿率和溶矿速度，同时防止溶矿过程中钛的水解，以保证钛的溶出率。作为本发明的一种具体实施方式，可通过钛铁矿中酸可溶物及所消耗的氯化氢量、溶矿终了时所期望的钛液中盐酸的浓度进行计算，一般期望最终有约 9mol/L 的盐酸。也就是说，盐酸的质量浓度为 30%~38%。

如果钛铁矿粉中铁的含量过高，高的酸度会使氯化铁在溶矿过程中析出，这样会减慢溶出速度，也会使析出的氯化铁过滤除去。因此，钛铁矿的

组成、酸浓度、浸出温度要综合考虑。一般矿酸比在 1：3～4，溶矿温度在 60～100℃，溶矿时间在 4～6 小时。

钛铁矿粉的粒度越小，则溶矿时的溶解速率越高，优选地，钛铁矿粉的粒径可以为 300μm，在这种情况下，溶矿率可达 90%以上。

如果使用浓度较低的盐酸，也可采用多次溶矿的方式，以达到预期的浸出率。

为了节约成本，可以将本发明中的盐酸回收。回收的盐酸经过氯化氢增浓后，可以在下一轮制备纳米二氧化钛粉末的过程中重新使用。

在本发明中，对除去原矿溶液中铁元素的具体方法也没有特殊的要求，只要能够将原矿中铁元素去除，从而不残留在最终获得的纳米二氧化钛粉末中即可。由于在步骤（1）中，利用盐酸在 60～100℃进行溶矿，因此，在原矿溶液中存在亚铁离子，为了节约成本，可以通过冷却的方法去除铁元素。具体地，步骤（2）可以包括：

（2a）结晶氯化亚铁：对所述步骤（1）中得到的所述原矿溶液进行冷却，获得结晶四水合氯化亚铁，过滤分离所述结晶四水合氯化亚铁，得到第一溶液；

（2b）氧化：将所述第一溶液中残存的氯化亚铁氧化为氯化铁，获得第二溶液；

（2c）萃取：对所述第二溶液进行溶剂萃取，得到含铁离子的反萃液和含钛离子的萃余液；

（2d）除硅：去除所述萃余液中的硅，以获得所述最终溶液。

钛铁矿中一般含有二价铁和三价铁，所以原矿溶液中含有二价和三价铁离子。为了减少步骤（2c）中溶剂萃取负荷，在步骤（2a）中已经将大部分二价铁结晶除去。将原矿溶液冷却至 0～4 摄氏度即可使四水合氯化亚铁结晶析出，在本发明中，为了便于描述，将经过步骤（2a）后获得的溶液称为第一溶液。通过过滤可以分离第一溶液中的结晶四水合氯化亚铁。在步骤

（2a）中，适当注入氯化氢提高盐酸的浓度可使二价铁最大程度结晶，对结晶得到的结晶四水合氯化亚铁进行较高温度的水解可得到盐酸和铁的氧化物。对获得盐酸通入氯化氢增浓后，可以用于下一轮纳米二氧化钛粉末的制备工艺，水解获得的铁的氧化物可用作钢厂炼钢的原料。由此可知，利用本发明所提供的方法制备纳米二氧化钛还可以降低制备成本。

优选地，在所述步骤（2a）中，将所述步骤（1）中的得到的所述原矿溶液冷却至0~4℃。

结晶氯化亚铁后的第一溶液中仍含有少量二价铁，可以将其氧化为三价铁，然后通过萃取的方法从第一溶液中去除，以获得第二溶液。在步骤（2b）中，可选择的氧化试剂可以是氯气、双氧水和氯酸钠中的任意一种。为使萃取较为完全，二价铁氧化完全程度是重要的，氧化程度可通过在线检测控制实现。

通过选择步骤2（c）中萃取剂的类型和萃取的次数可以控制步骤（4）中所获得的纳米二氧化钛粉末的类型。经过萃取，可以将钛元素与铁元素分离。

利用萃取剂对所述第二溶液进行萃取，得到含有三价铁离子的反萃液和含有钛离子的萃余液。

因为步骤（2c）中所用到的萃取过程属于溶剂萃取，因此，萃取剂的选择及组成是重要的，其对萃取容量、选择性、分层速度有较大影响。另外萃取温度会导致萃取油相的粘度变化，对萃取剂的萃取容量、分离因数、分层速度影响显著，一般萃取温度应在30摄氏度。萃取段的油水比可选择1~2。

萃取剂的成分可以决定最终获得的纳米二氧化钛粉末的类型。例如，当萃取剂为含有胺类萃取剂的有机油相时，经过一次3~3级的连续萃取可以获得金红石型二氧化钛。

经过步骤（3）中的水解步骤之后，获得的已经是金红石型二氧化钛。经步骤（4）中的煅烧，可脱除分子间水，并且可以去除残余的氯，从而可

以得到不含水、不含氯的纳米二氧化钛粉末。在这种实施方式中获得的金红石型二氧化钛纯度可达 99.5%，金红石型纳米二氧化钛的粒径为 10～40nm。

作为本发明的一种优选实施方式，所述胺类萃取剂为叔胺，其通式是 $R_1R_2R_3N$，其中 $R_1$、$R_2$、$R_3$ 为具有 8～10 个碳原子的直链或支链的烃基。

含有胺类萃取剂的有机油相中除了包括所述胺类萃取剂之外，还可以包括稀释剂。所述稀释剂可选择煤油或醇类溶剂，进一步地，醇类溶剂可选择辛醇或癸醇，各组分的比例具有较宽的适用范围，并非是苛刻的。

在含钛离子的萃余相中，除含钛离子、少量铁离子之外尚含一些其它影响水解产物纯度的组分，如硅、磷等。

优选地，所述步骤（2）还可以包括:（2d）除硅：去除所述萃余液中的硅，以获得所述最终溶液。其中的硅可通过胶凝的方法使其凝聚，然后滤除，从而可以得到所述最终溶液。

通过调整步骤（2c），可以在步骤（4）中获得锐钛型二氧化钛粉末。具体地，所述步骤（2c）可以包括:

（$2c_1$）一次溶剂萃取：将氧化后的钛液，用含有胺类萃取剂的有机油相进行 3～5 级连续萃取，得到含有三价铁离子的反萃液和含有钛离子的萃余液;

（$2c_2$）二次溶剂萃取：一次溶剂萃取所得含有钛离子的萃余液，用含有机磷萃取剂的油相进行二次萃取，萃取过程为 3～5 级连续萃取，得到油相的含钛离子的萃余液和水相的含有盐酸的反萃液。

在这种实施方式中，步骤（$2c_1$）与制备红金石型二氧化钛粉末中的步骤（2c）是相同的，这里不再赘述。在步骤（2d）中，除去所述步骤（$2c_2$）中获得的含钛离子的萃余液中的硅。

在步骤（$2c_2$）中，所述有机磷萃取剂为有机磷化合物或有机磷化合物的混合物，其通式为 $R_1R_2R_3PO$，其中 $R_1$、$R_2$、$R_3$ 为直链或支链的烃基，$R_1$、$R_2$、$R_3$ 的碳原子之和大于 12。容易理解的是，在步骤（$2c_2$）中，含有机磷

萃取剂的油相还包括稀释剂，所述稀释剂可选择煤油或醇类溶剂，进一步地，醇类溶剂可选择辛醇或癸醇，各组分的比例具有较宽的适用范围，并非是苛刻的。

在步骤（$2c_2$）中获得的含有盐酸的水相增浓后，可以用于下一轮制备纳米二氧化钛粉末中的溶矿步骤，从而可以降低生产成本。

对步骤（$2c_2$）中获得的含钛离子的萃余液进行水解后，可以获得锐钛型二氧化钛。经煅烧后，可以获得纯度为 99.8～99.9%、粒径为 10~40nm 的锐钛型二氧化钛粉末。

在对所述最终溶液进行加热水解的步骤（3）中，需要对所述最终溶液的酸度进行调整，然后再加热水解。

具体地，步骤（3）可以包括:

（3a）对步骤（2d）中获得的所述最终溶液进行加热水解，水解温度可以为 80～110℃;

（3b）对所述步骤（3a）中获得的水解产物进行酸洗和无离子水洗涤，以获得二氧化钛粉末。

在步骤（3a）中的水解结束后，过滤可以得到水解产物二氧化钛和低浓度盐酸。此步骤中获得的低浓度盐酸经氯化氢增浓后用于下一轮纳米二氧化钛粉末的制备工艺中的溶矿步骤。

经过步骤（3a）后，经过滤得到的水解产物，该水解产物携带一定量的水解母液，将其中杂质留存于水解产物中。为了去除水解产物中的杂质，在步骤（3b）中，对所述水解产物进行洗涤。在本发明中，可用稀盐酸、无离子水梯次洗涤，以最大限度减少洗涤液的用量。

在步骤（3）开始之前，需要对所述最终溶液进行精滤，以防所述最终溶液中存在的其它悬浮物形成结晶中心影响二氧化钛的结晶质量。

为了适应对产物的质量要求，可以适当的控制水解条件，例如，有时需要对所述最终溶液进行浓缩。

水解的方式可选用蒸发水解、控制温度加热水解等方式。

水解条件对水解产物的质量影响显著，其中，影响水解产物的质量的水解条件主要包括酸度、最终溶液中钛离子的浓度、水解温度、升温速度、水解保温时间、晶种数量及质量。在本发明中，可根据对产物质量的不同要求对上述水解条件进行选择性地控制。

本方法采用自生晶种强制加热水解的方式进行所述步骤（3），通过对其它条件的调整来控制最终获得的纳米二氧化钛粉末的质量。一般可进行回流水解，最终溶液的临界水解温度对水解产物的质量非常重要。

为了获得干燥的纳米二氧化钛粉末，优选地，所述步骤（4）可以包括:

（4a）将步骤（3）中获得的二氧化钛粉末进行干燥，干燥温度为 200~300℃;

（4b）将步骤（4a）中获得的产物进行煅烧，煅烧温度为 700~800℃。

以上水解产物已是金红石型纳米二氧化钛或锐钛型纳米二氧化钛，但仍需进行干燥、煅烧的步骤。

经 200～300℃干燥后，可脱除水解获得的二氧化钛粉末中的分子间水，到不含水的二氧化钛。煅烧会使干燥后的二氧化钛粉末的粒径变大，但在一定温度范围内并不显著，过高的煅烧温度会导致粒子烧结，因此，必须严格控制煅烧温度。优选地，在步骤（4b）中，煅烧温度为 800～900℃，既可以防止纳米二氧化钛颗粒过度长大或烧结，又可使纳米二氧化钛粉末中的氯含量降低。

当然，所述步骤（4）还可以包括直接对步骤（3）中获得的产物进行煅烧，煅烧温度为 800~900℃。

为了获得分散性良好的纳米二氧化钛粉末，优选地，所述方法还可以包括:（5）对所述步骤（4）中获得的产物进行粉碎，以获得分散的纳米二氧化钛粉末。

步骤（4）中获得的产物极易粉碎，粉碎后得到分散性好的二氧化钛。

本方法的优点是:

1. 原料易得，甚至可用低品位的钛铁矿，此种矿用于炼铁，由于钛的存在，造成高炉炉壁结瘤，无法使用，本发明的方法则可使用，该矿石价格仅是正常钛铁矿的二分之一;

2. 能耗低，生产过程采用相对低的反应温度，在100℃以下;

3. 既可生产金红石型也可生产锐钛型二氧化钛，不须煅烧直接水解即可得到金红石型产物;

4. 产物纯度高，可达到99.5%~99.9%;

5. 粒径小，粒径分布范围小，分散性好;

6. 反应条件温和，生产容易控制;

7. 设备简单，投资费用低;

8. 溶矿滤渣用于建筑材料，分离出的氯化铁经水解回收盐酸，得到的氧化铁用于集团公司钢厂作原料，其它物料实现循环，无排放;

9. 本方法显著优点之一是使用氯化氢,提高了溶矿的浸出率,达到98%,同时增浓过程中回收的低浓度盐酸，使之充分利用;

10. 本方法的另一显著特征是，溶剂萃取的应用纯化了钛液，使二氧化钛具有更好的纯度。本方法经过中试生产，证明可行，优势明显。

**附图说明**

附图是用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。在附图中:

图1是利用本发明实施例1所提供的方法制得的金红石型纳米二氧化钛粉末的XRD图谱;

图2是利用本发明实施例1所提供的方法制得的金红石型纳米二氧化钛粉末的扫描图片;

图3是利用本发明实施例2所提供的方法制得的锐钛型纳米二氧化钛粉末的XRD图谱;

图4是利用本发明实施例2所提供的方法制得的锐钛型纳米二氧化钛粉末的扫描图片。

## 具体实施方式

以下结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

实施例1:

（1）在1000L搪玻璃反应釜中投入200公斤粒径为200目的钛铁矿粉，加入31%的盐酸800公斤，关闭反应釜，利用蒸汽夹套加热至100℃，搅拌溶解4小时，然后夹套冷却水降温至30摄氏度，经密封无泄漏式板框过滤器过滤，得到清澈透明的原矿溶液，经检测及物料平衡计算，其中钛离子浓度65.33克/升，总铁离子55.88克/升，其中，二价铁离子41.39克/升，钛溶出率94.21%，铁溶出率95.23%;

（2）去除所述原矿溶液中的铁元素，以获得含有钛离子的最终溶液，具体包括:

（2a）将上述原矿溶液冷却至0℃，进行结晶，然后滤除四水合氯化亚铁，获得第一溶液;

（2b）利用计算量氯气对所述第一溶液进行氧化，搅拌加热至60℃，以将二价铁氧化完全并去除残余氯，还原进一步消除残余氯，并降温至室温，获得第二溶液，该第二溶液中的铁离子为三价铁离子;

（2c）利用含有胺类萃取剂的有机油相对所述第二溶液进行三级连续萃取和反萃，得到含三价铁离子的反萃液和含钛离子的萃余液;

（2d）对萃余液进行搅拌下加入阴离子高分子絮凝剂，然后对萃余液进

行精滤，得到最终溶液，在所述最终溶液中，钛离子浓度为 62.05 克/升，三价铁离子 0.40 克/升，酸浓度 6.66 mol/L;

（3）对所述最终溶液进行加热水解，以获得包括二氧化钛的水解产物，具体包括:

（3a）加热强制回流水解，水解温度为 85℃，水解时间 3 小时，降温，取样测得水解率为 97%;

（3b）将水解产物滤出，然后利用稀盐酸对水解产物进行洗涤，再利用无离子水对稀盐酸洗涤后的水解产物进行二次洗涤;

（4）将步骤（3b）中洗涤后的水解产物在 900℃下煅烧 2 小时;

（5）将步骤（4）中的煅烧产物破碎。

其中，含有胺类萃取剂的有机油相组分为：叔胺/辛醇/煤油=45wt%：5wt%：50wt%。

实施例 2

利用实施例 1 中的步骤制备纳米二氧化钛粉末，不同之处在于，在步骤（2c）包括:

（$2c_1$）利用含有胺类萃取剂的有机油对所述第二溶液进行三级连续萃取，以获得含有三价铁离子的反萃液和含有钛离子的萃余液;

（$2c_2$）二次溶剂萃取：利用含有机磷萃取剂的油相对所述步骤（$2c_1$）中获得的含有钛离子的萃余液进行二次萃取，萃取过程为三级连续萃取，得到油相的含钛离子的萃余液和水相的含有盐酸的反萃液;

（$2c_3$）对所述萃取油相进行洗涤，以进一步除去杂质，再进行五级反萃，随后精滤，滤除杂质后得到含钛离子的最终溶液。经检测，所述最终溶液中钛离子浓度 33.02 克/升，未检测到三价铁离子，酸浓度 6.62mol/L。

在所述步骤（3）中，水解温度为 90 摄氏度，水解时间 3 小时，降温。取样测定水解率为 98%。

其中，步骤（$2c_1$）中，含有胺类萃取剂的有机油相的组分为：叔胺/辛醇/煤油=45wt%：5wt%：50wt%。在步骤（$2c_2$）中，含有机磷萃取剂的油相的组分为：有机磷萃取剂/辛醇/煤油=20wt%：15wt%：65wt%。

将上述例中结晶的氯化亚铁结晶与一次萃取的反萃液（含三价铁的溶液）混合，得到的溶液中含有二价铁 20.3 克/升，总铁 42.15 克/升，钛 0.5 克/升，进行蒸馏热水解，得到固体氧化铁，气相经冷却收集，得到 16%的盐酸。

检测例 1

实施 1 中，利用 XRD 检测二氧化钛纯度 99.52%，成分分析见表 1 中实施例 1，实施例 1 中的纳米二氧化钛粉末的物相为金红石型，在扫描电镜图片中观测到纳米二氧化钛的粒径在 10nm 左右，见附图 1、2。

检测例 2

实施例 2 中，利用 XRD 检测二氧化钛纯度 99.91%，成分分析见表 1 中实施例 2，实施例 2 中纳米二氧化钛粉末的物相为锐钛型，在扫描电镜图片中观测到纳米二氧化钛的粒径在 10nm 左右，见附图 3、4。

表 1

| 成份 / 编号 | MgO (wt%) | $Al_2O_3$ (wt%) | $SiO_2$ (wt%) | $P_2O_5$ (wt%) | $SO_3$ (wt%) | CaO (wt%) | $TiO_2$ (wt%) | $Fe_2O_3$ (wt%) | Cl (wt%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **实施例 1** | 0.020 | 0.044 | 0.090 | 0.245 | 0.045 | 0.015 | 99.521 | 0.0008 | 0.018 |
| **实施例 2** | 0.001 | 0.015 | 0.019 | 0.033 | 0.006 | 0.013 | 99.912 | 0.0004 | 0.003 |

可以理解的是，以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式，然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言，在不脱离本发明的原理和实质的情况下，可以做出各种变型和改进，这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

# 权 利 要 求 书

1、一种制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，包括如下步骤：

（1）利用盐酸将钛铁矿粉进行溶解，以获得原矿溶液；

（2）去除所述原矿溶液中的铁元素，以获得含有钛离子的最终溶液；

（3）对所述最终溶液进行加热水解，以获得包括二氧化钛的水解产物；

（4）对获得的水解产物进行煅烧，获得纳米二氧化钛。

2、根据权利要求 1 所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，在所述步骤（1）中，盐酸的质量浓度为 30%~38%，钛铁矿粉与盐酸的质量比为 1：3~5。

3、根据权利要求 2 所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，在所述步骤（1）中，溶矿温度为 60~100℃；

所述步骤（2）包括：

（2a）结晶氯化亚铁：对所述步骤（1）中得到的所述原矿溶液进行冷却，获得结晶四水合氯化亚铁，过滤分离所述结晶四水合氯化亚铁，得到第一溶液；

（2b）氧化：向所述第一溶液中添加氧化试剂，以将所述第一溶液中残存的氯化亚铁氧化为氯化铁，获得第二溶液；

（2c）萃取：对所述第二溶液进行溶剂萃取，得到含铁离子的反萃液和含钛离子的萃余液；

（2d）除硅：去除所述萃余液中的硅，以获得所述最终溶液。

4、根据权利要求 3 所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，在所述步骤（2a）中，将所述步骤（1）中的得到的所述原矿溶液冷却至 0~4℃。

5、根据权利要求 3 所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，在所述步骤（2b）中选用的所述氧化试剂为氯酸钠、双氧水和氯气中的任意一者。

6、根据权利要求 3 所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，所述步骤（4）中获得的纳米二氧化钛为金红石型二氧化钛，在所述步骤（2c）中，用含有胺类萃取剂的有机油相进行 3～5 级连续萃取。

7、根据权利要求 3 所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，在所述步骤（4）中获得的纳米二氧化钛为锐钛型二氧化钛粉末，

所述步骤（2c）包括:

（$2c_1$）一次溶剂萃取：利用含有胺类萃取剂的有机油相对所述第二溶液进行 3～5 级连续萃取，得到含有三价铁离子的反萃液和含有钛离子的萃余液;

（$2c_2$）二次溶剂萃取：利用含有机磷萃取剂的油相对所述步骤（$2c_1$）中获得的含有钛离子的萃余液进行二次萃取，萃取过程为 3～5 级连续萃取，得到油相的含钛离子的萃余液和水相的含有盐酸的反萃液，其中，

在所述步骤（2d）中，除去所述步骤（$2c_2$）中获得的含钛离子的萃余液中的硅。

8、根据权利要求 7 所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，所述有机磷萃取剂包括有机磷化合物或有机磷化合物的混合物，其通式为 $R_1R_2R_3PO$，其中 $R_1$、$R_2$、$R_3$ 为直链或支链的烃基，$R_1$、$R_2$、$R_3$ 的碳原子之和大于 12。

9、根据权利要求 6 至 8 中任意一项所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，所述胺类萃取剂包括叔胺，其通式是 $R_1R_2R_3N$，其中 $R_1$、$R_2$、

$R_3$为具有 8～10 个碳原子的直链或支链的烃基。

10、根据权利要求 6 至 8 中任意一项所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，所述步骤（2d）包括向所述步骤（2c）中获得的萃余液加入胶凝剂，使所述萃余液中的硅凝聚沉降，滤除沉淀物后获得所述最终溶液。

11、根据权利要求 1 至 8 中任意一项所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，所述步骤（3）包括:

（3a）对所述步骤（2d）中获得的所述最终溶液进行加热水解，水解温度为 80~110℃;

（3b）对所述步骤（3a）中获得的水解产物进行酸洗和无离子水洗涤，以获得二氧化钛粉末。

12、根据权利要求 1 至 8 中任意一项所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，所述步骤（4）包括:

（4a)将步骤(3)中获得的二氧化钛粉末进行干燥，干燥温度为 200~300℃;

（4b）将步骤（4a）中获得的产物进行煅烧，煅烧温度为 800~900℃。

13、根据权利要求 1 至 8 中任意一项所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，所述步骤（4）包括对所述步骤（3）中获得的二氧化钛粉末进行煅烧，煅烧温度为 800~900℃。

14、根据权利要求 1 至 8 中任意一项所述的制备纳米二氧化钛的方法，其特征在于，所述方法还包括:

（5）对所述步骤（4）中获得的产物进行粉碎，以获得分散的纳米二氧化钛粉末。

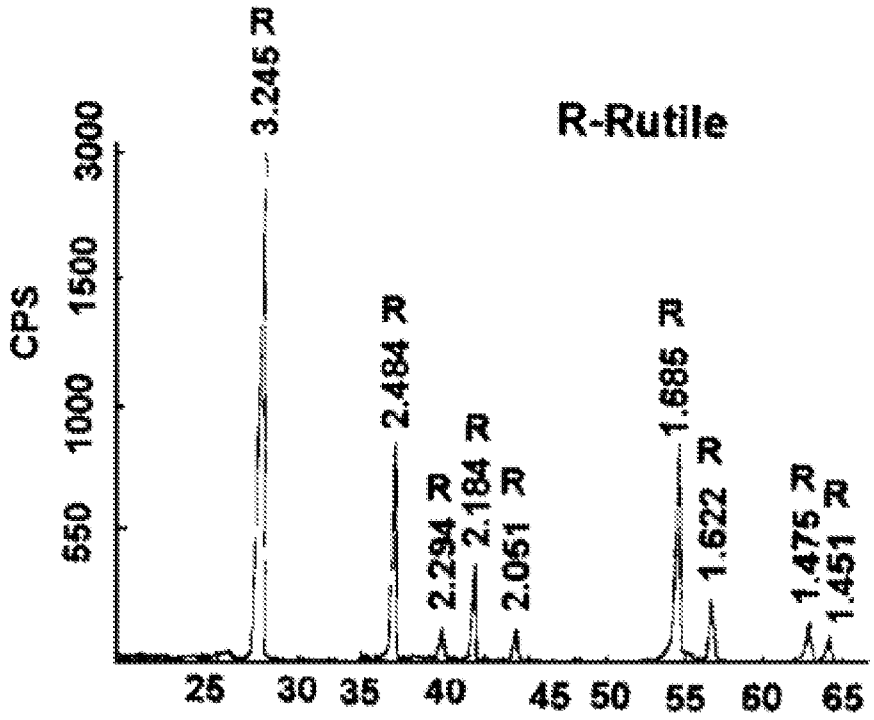
R-Rutile
CPS
3000
1500
1000
650
3.245 R
2.484 R
2.294 R
2.184 R
2.051 R
1.685 R
1.622 R
1.475 R
1.451 R
25
30
35
40
45
50
55
60
65

图 1

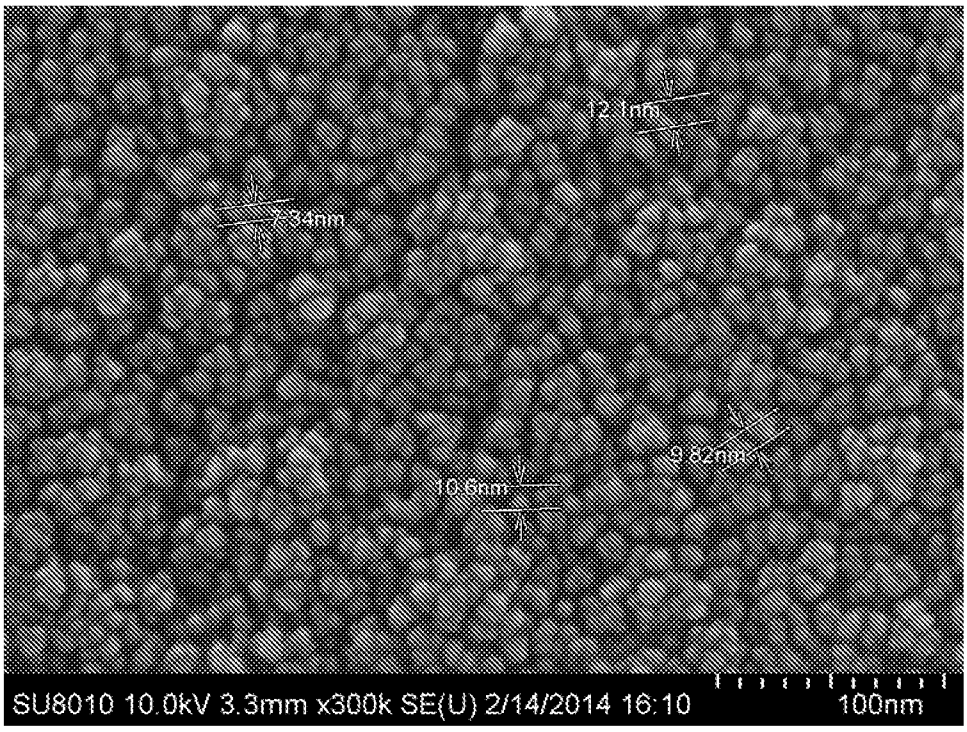
12.1nm
7.34nm
9.82nm
10.6nm
SU8010 10.0kV 3.3mm x300k SE(U) 2/14/2014 16:10
100nm

图 2

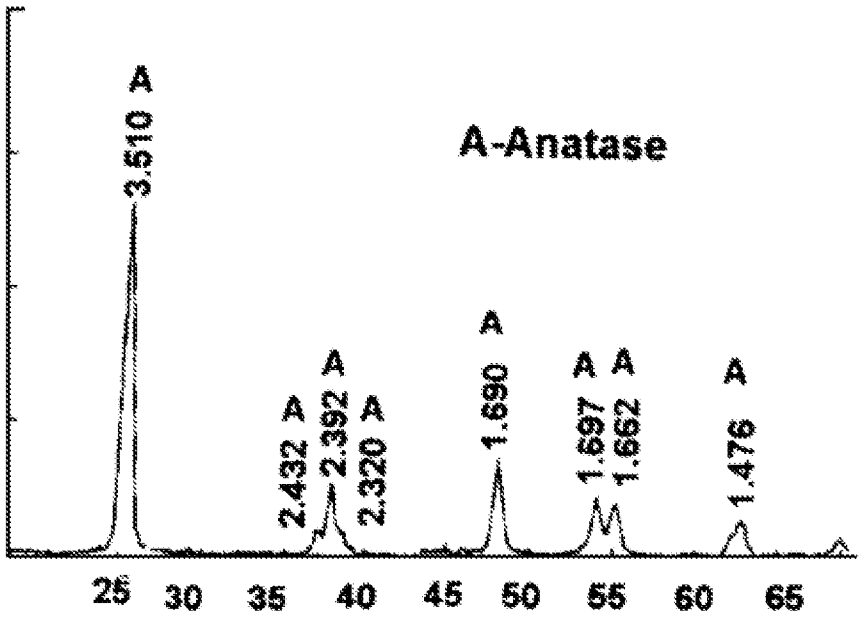
A-Anatase
A
3.510
A
2.432
A
2.392
A
2.320
A
1.690
A
1.697
A
1.662
A
1.476
25
30
35
40
45
50
55
60
65

图 3

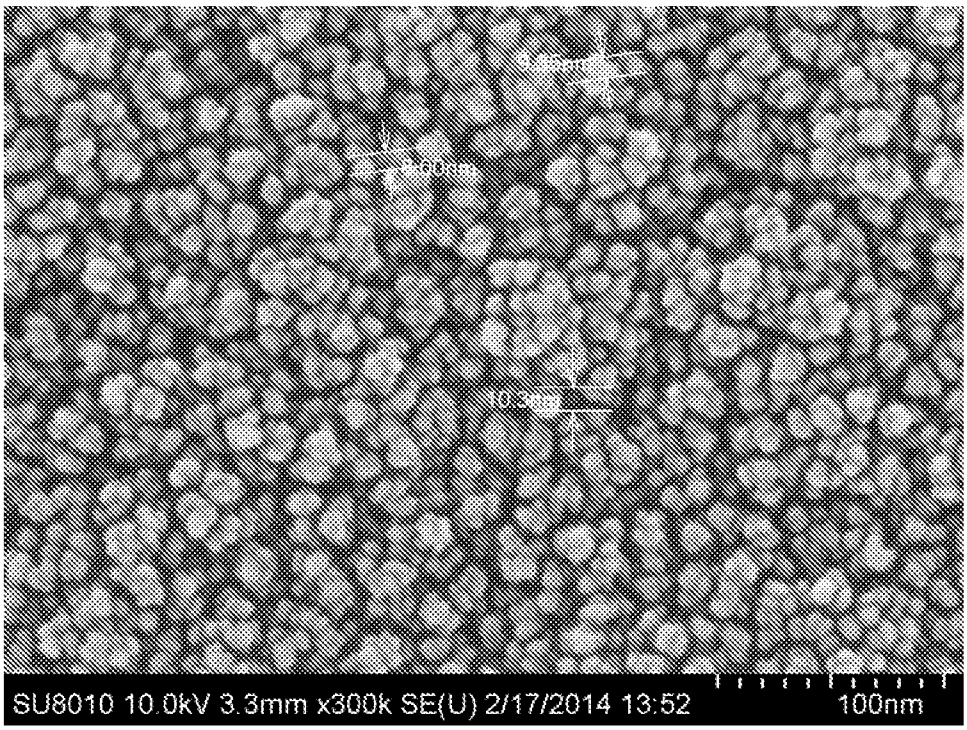
SU8010 10.0kV 3.3mm x300k SE(U) 2/17/2014 13:52
100nm

图 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/077495

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C01G 23/047 (2006.01) i; C01G 23/053 (2006.01) n; C01G 23/08 (2006.01) n; B82Y 30/00 (2011.01) n; B82Y 40/00 (2011.01) n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 23/-; B82Y 30/-; B82Y 40/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, CPRS, CNKI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: titania, titanium oxide, nano, hydrochloric acid, HCl, ilmenite, hydrolyze, extraction, leach, calcine, anatase, rutile, organophosphorus, amine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| P, X | CN 104071830 A (SHANDONG TIANDA FUSHAN RESEARCHED ENG) 01 October 2014 (01.10.2014) claims 1-6 and embodiment 1 | 1-14 |
| P, X | CN 104211110 A (SHANDONG TIANDA FUSHAN RESEARCHED ENG) 17 December 2014 (17.12.2014) claims 1-4 and embodiment 1 | 1-14 |
| X | US 6375923 B1 (ALTAIR NANOMATERIALS INC.) 23 April 2002 (23.04.2002) description, column 4, line 61 to page 11, line 16, and figure 3 | 1-14 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 08 June 2015 | 01 July 2015 |

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
SHI, Weiliang
Telephone No. (86-10) 62085011

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/077495

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| CN 104071830 A | 01 October 2014 | None | |
| CN 104211110 A | 17 December 2014 | None | |
| US 6375923 B1 | 23 April 2002 | EP 1194379 A1 | 10 April 2002 |
| | | CA 2377261 A1 | 04 January 2001 |
| | | AU 5488700 A | 31 January 2001 |
| | | DE 60010702 D1 | 17 June 2004 |
| | | EP 1194379 B1 | 12 May 2004 |
| | | AU 770209 B2 | 19 February 2004 |
| | | CA 2377261 C | 30 March 2010 |
| | | WO 0100531 A1 | 04 January 2001 |
| | | DE 60010702 T2 | 19 May 2005 |
| | | WO 0100530 A1 | 04 January 2001 |
| | | CA 2377241 A1 | 04 January 2001 |
| | | CA 2377241 C | 13 October 2009 |
| | | AU 5488600 A | 31 January 2001 |
| | | WO 0112555 A2 | 22 February 2001 |
| | | WO 0112555 A3 | 11 October 2001 |
| | | CA 2375623 A1 | 22 February 2001 |
| | | CA 2375623 C | 12 May 2009 |
| | | EP 1194380 A2 | 10 April 2002 |
| | | EP 1194380 B1 | 10 November 2004 |
| | | EP 1194380 B9 | 08 June 2005 |
| | | EP 1194378 A1 | 10 April 2002 |
| | | EP 1194378 B1 | 18 August 2004 |
| | | US 6440383 B1 | 27 August 2002 |
| | | JP 2003507300 A | 25 February 2003 |
| | | JP 4653916 B2 | 16 March 2011 |
| | | US 6548039 B1 | 15 April 2003 |
| | | AU 769225 B2 | 22 January 2004 |
| | | AU 776394 B2 | 09 September 2004 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/077495

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| | | DE 60015763 T2 | 31 March 2005 |
| | | DE 60013134 T2 | 08 September 2005 |
| | | AU 1912801 A | 13 March 2001 |

# 国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2015/077495

A. 主题的分类

C01G 23/047(2006.01)i；C01G 23/053(2006.01)n；C01G 23/08(2006.01)n；B82Y 30/00(2011.01)n；B82Y 40/00(2011.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01G 23/-；B82Y 30/-；B82Y 40/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

EPODOC,WPI,CPRS,CNKI,ISI WEB OF KNOWLEDGE:二氧化钛，氧化钛，纳米，盐酸，钛铁矿，水解，萃取，煅烧，锐钛矿，金红石，有机磷，胺，titania，titanium oxide，nano，hydrochloric acid，HCl，ilmenite，hydrolyze，extraction，leach，calcine，anatase，rutile，organophosphorus，amine

C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件，必要时，指明相关段落 | 相关的权利要求 |
|---|---|---|
| PX | CN 104071830 A (山东天大傅山工程技术研究院) 2014年 10月 1日 (2014-10-01)<br>权利要求1-6以及实施例1 | 1-14 |
| PX | CN 104211110 A (山东天大傅山工程技术研究院) 2014年 12月 17日 (2014-12-17)<br>权利要求1-4以及实施例1 | 1-14 |
| X | US 6375923 B1 (ALTAIR NANOMATERIALS INC) 2002年 4月 23日 (2002-04-23)<br>说明书第4栏第61行到第11页第16行以及图3 | 1-14 |

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

| 国际检索实际完成的日期 | 国际检索报告邮寄日期 |
|---|---|
| 2015年 6月 8日 | 2015年 7月 1日 |

| ISA/CN的名称和邮寄地址 | 受权官员 |
|---|---|
| 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)<br>北京市海淀区蓟门桥西土城路6号<br>100088 中国<br>传真号 (86-10)62019451 | 史卫良<br>电话号码 (86-10)62085011 |

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/077495

| 检索报告引用的专利文件 | | | 公布日（年/月/日） | 同族专利 | | | 公布日（年/月/日） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CN | 104071830 | A | 2014年 10月 1日 | 无 | | | |
| CN | 104211110 | A | 2014年 12月 17日 | 无 | | | |
| US | 6375923 | B1 | 2002年 4月 23日 | EP | 1194379 | A1 | 2002年 4月 10日 |
| | | | | CA | 2377261 | A1 | 2001年 1月 4日 |
| | | | | AU | 5488700 | A | 2001年 1月 31日 |
| | | | | DE | 60010702 | D1 | 2004年 6月 17日 |
| | | | | EP | 1194379 | B1 | 2004年 5月 12日 |
| | | | | AU | 770209 | B2 | 2004年 2月 19日 |
| | | | | CA | 2377261 | C | 2010年 3月 30日 |
| | | | | WO | 0100531 | A1 | 2001年 1月 4日 |
| | | | | DE | 60010702 | T2 | 2005年 5月 19日 |
| | | | | WO | 0100530 | A1 | 2001年 1月 4日 |
| | | | | CA | 2377241 | A1 | 2001年 1月 4日 |
| | | | | CA | 2377241 | C | 2009年 10月 13日 |
| | | | | AU | 5488600 | A | 2001年 1月 31日 |
| | | | | WO | 0112555 | A2 | 2001年 2月 22日 |
| | | | | WO | 0112555 | A3 | 2001年 10月 11日 |
| | | | | CA | 2375623 | A1 | 2001年 2月 22日 |
| | | | | CA | 2375623 | C | 2009年 5月 12日 |
| | | | | EP | 1194380 | A2 | 2002年 4月 10日 |
| | | | | EP | 1194380 | B1 | 2004年 11月 10日 |
| | | | | EP | 1194380 | B9 | 2005年 6月 8日 |
| | | | | EP | 1194378 | A1 | 2002年 4月 10日 |
| | | | | EP | 1194378 | B1 | 2004年 8月 18日 |
| | | | | US | 6440383 | B1 | 2002年 8月 27日 |
| | | | | JP | 2003507300 | A | 2003年 2月 25日 |
| | | | | JP | 4653916 | B2 | 2011年 3月 16日 |
| | | | | US | 6548039 | B1 | 2003年 4月 15日 |
| | | | | AU | 769225 | B2 | 2004年 1月 22日 |
| | | | | AU | 776394 | B2 | 2004年 9月 9日 |
| | | | | DE | 60015763 | T2 | 2005年 3月 31日 |
| | | | | DE | 60013134 | T2 | 2005年 9月 8日 |
| | | | | AU | 1912801 | A | 2001年 3月 13日 |