



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103663549 B

(45) 授权公告日 2016.02.10

(21) 申请号 201310660270.0

(22) 申请日 2013.12.09

(73) 专利权人 云南冶金新立钛业有限公司

地址 650100 云南省昆明市西山区春雨路
913 号

(72) 发明人 王洪江 刘建良 李建军 江书安
王佳林 史勤恺

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事
务所(普通合伙) 11201

代理人 李志东

(51) Int. Cl.

C01G 23/07(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1066043 A, 1992.11.11, 第 6、8-9 页.

US 5266108 A, 1993.11.30, 全文.

CN 1371340 A, 2002.09.25, 全文.

CN 1199385 A, 1998.11.18, 全文.

刘立文. 四氯化钛生产工艺探讨.《无机盐
工业》.2013, 第 45 卷(第 2 期), 第 38 页.

顾荣良. 四氯化钛的生产和市场研究.《上海
化工》.2008, 第 33 卷(第 1 期), 第 35-38 页.

审查员 李召

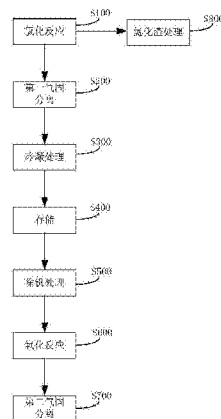
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

制备二氧化钛的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备二氧化钛的方法,该方法包括:(1)将含钛矿石、还原剂供给到氯化反应器中,并向氯化反应器中供给氧气、空气和氯气,以便在氯化反应器中发生氯化反应;(2)将步骤(1)中得到的氯化反应混合物进行第一气固分离处理;(3)对含有四氯化钛的气体混合物进行冷凝处理;(4)将步骤(3)中所得到的液体粗四氯化钛存储在四氯化钛存储装置中;(5)采用矿物油对液体粗四氯化钛进行除钒处理;(6)将步骤(5)中得到的精四氯化钛与氧气供给到氧化反应器中,以便在氧化反应器中发生氧化反应;(7)将步骤(6)中得到的氧化反应混合物进行第二气固分离处理;以及(8)通过对氯化粉尘渣进行处理。



1. 一种制备二氧化钛的方法,其特征在于,包括:

(1) 将含钛矿石、还原剂供给到氯化反应器中,并向所述氯化反应器中供给氧气、空气和氯气,以便在所述氯化反应器中发生氯化反应,并且得到含有四氯化钛气体的氯化反应混合物,其中,所述还原剂为石油焦,所述含钛矿石为高钛渣或金红石钛矿;

(2) 将步骤(1)中得到的所述氯化反应混合物进行第一气固分离处理,以便得到含有四氯化钛的气体混合物和氯化粉尘渣;

(3) 对所述含有四氯化钛的气体混合物进行冷凝处理,以便得到液体粗四氯化钛;

(4) 将步骤(3)中所得到的所述液体粗四氯化钛存储在四氯化钛存储装置中;

(5) 采用矿物油对所述液体粗四氯化钛进行除钒处理,以便对所述液体粗四氯化钛进行精制,以便得到经过精制的精四氯化钛,其中,所述经过精制的精四氯化钛中钒的含量为3ppm以下;

(6) 将步骤(5)中得到的所述精四氯化钛与氧气供给到氧化反应器中,以便在所述氧化反应器中发生氧化反应,以便得到含有二氧化钛和氯气的氧化反应混合物;

(7) 将步骤(6)中得到的所述氧化反应混合物进行第二气固分离处理,以便分别得到固体二氧化钛和氯气;以及

(8) 通过下列步骤对所述氯化粉尘渣进行处理:

(8-1) 对所述氯化粉尘渣进行制浆、压滤、洗涤和过滤,以便去除所述氯化粉尘渣中的可溶性金属氯化物,并得到含有二氧化钛和石油焦的固体渣,其中,通过对所述氯化粉尘渣进行洗涤,使得所述氯化粉尘渣中的氯化亚铁溶解,从而得到含有氯化亚铁的洗涤水;

(8-2) 对所述含有二氧化钛和石油焦的固体渣进行依次进行碳粗选和碳精选,以便得到石油焦和二氧化钛渣;

(8-3) 对所述二氧化钛渣进行钛重选,以便得到二氧化钛固体;

(8-4) 使所述含有氯化亚铁的洗涤水与所述氯化尾气接触,以便去除所述氯化尾气中的氯气,

其中,步骤(3)进一步包括:

将所述液体粗四氯化钛的一部分与所述含有四氯化钛的气体混合物接触,以便进行第一冷却处理;以及

利用冷冻剂对经过第一冷却处理的气体混合物进行第二冷却处理,以便得到所述液体粗四氯化钛,所述冷冻剂为温度-23摄氏度的R507冷凝介质,

在步骤(6)中,在将步骤(5)中得到的精四氯化钛与氧气供给到氧化反应器中之前,预先将所述精四氯化钛和氧气分别进行预热处理,预先将所述精四氯化钛预热至不低于350摄氏度,将所述氧气预热至不低于1500摄氏度,

所述氯化反应是在850摄氏度的温度下进行的,

所述除钒处理是在蒸发容器中进行的,所述蒸发容器中的压力为0.5~0.7MPa。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,进一步包括:将步骤(7)中获得的氯气返回至步骤(1)中进行氯化反应。

制备二氧化钛的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工领域,具体而言,本发明涉及一种制备二氧化钛的方法。

背景技术

[0002] 目前生产二氧化钛的方法主要有硫酸法和氯化法。由于硫酸法的流程长,污染严重,产品质量差而逐步被氯化法取代。

[0003] CN 1066043 公开了一种制备金红石型钛白粉的工艺方法,其包括 1),将高钛渣与石油焦均匀混合后放入氯化炉中,通入氯气在 800 ~ 900℃ 温度下进行沸腾氯化,2),对氯化后得到的粗制四氯化钛进行分离提纯除去、镁、铁、硅和钒等杂质,得到精制四氯化钛,3),制得的精制四氯化钛液体在蒸发器中,转化为气相,并予热至 450 ~ 800℃,4),气相四氯化钛与少量的晶型转化剂气相三氯化铝混合进入氧化炉,氧气经等离子发生器加热进入氧化炉,在 1300 ~ 1500℃ 温度下,小于 0.1 秒内进行氧化反应生成固相二氧化钛,5),迅速将二氧化钛固体粉末移出反应区并使反应热在迅速移去,收集二氧化钛生成氯气返回氯化炉,6),将收集的二氧化钛颗粒粉末打浆成液体,经两级分选,小于 1 微米的细颗粒二氧化钛再进行后处理,粗颗粒研磨然后再分级,7),使用助剂在 50 ~ 70℃ 温度下 pH=7 ~ 8 进行包膜后处理,8),将后处理后二氧化钛浆液,经两次过滤,进料含水小于 45%,出料含水小于 1%,9) 在 120 ~ 160℃ 温度下干燥,超微粉碎,产品平均粒度在 0.3 μm 以下占 70%。

[0004] 然而,目前制备二氧化钛的手段仍有待改进。

发明内容

[0005] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种能够有效制备二氧化钛的方法。

[0006] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种制备二氧化钛的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:(1)将含钛矿石、还原剂供给到氯化反应器中,并向所述氯化反应器中供给氧气、空气和氯气,以便在所述氯化反应器中发生氯化反应,并且得到含有四氯化钛气体的氯化反应混合物,其中,所述还原剂为石油焦,所述含钛矿石为高钛渣或金红石钛矿;(2)将步骤(1)中得到的所述氯化反应混合物进行第一气固分离处理,以便得到含有四氯化钛的气体混合物和氯化粉尘渣;(3)对所述含有四氯化钛的气体混合物进行冷凝处理,以便得到液体粗四氯化钛;(4)将步骤(3)中所得到的所述液体粗四氯化钛存储在四氯化钛存储装置中;(5)采用矿物油对所述液体粗四氯化钛进行除钒处理,以便对所述液体粗四氯化钛进行精制,以便得到经过精制的精四氯化钛,其中,所述经过精制的精四氯化钛中钒的含量为 3ppm 以下;(6)将步骤(5)中得到的所述精四氯化钛与氧气供给到氧化反应器中,以便在所述氧化反应器中发生氧化反应,以便得到含有二氧化钛和氯气的氧化反应混合物;(7)将步骤(6)中得到的所述氧化反应混合物进行第二气固分离处理,以便分别得到固体二氧化钛和氯气;以及(8)通过下列步骤对所述氯化粉尘渣进行处理:(8-1)对所述氯化粉尘渣进行制浆、压滤、洗涤和过滤,以便去除所述氯化粉尘渣中的可溶性金属氯化物,

并得到含有二氧化钛和石油焦的固体渣,其中,通过对所述氯化粉尘渣进行洗涤,使得所述氯化粉尘渣中的氯化亚铁溶解,从而得到含有氯化亚铁的洗涤水;(8-2)对所述含有二氧化钛和石油焦的固体渣进行依次进行碳粗选和碳精选,以便得到石油焦和二氧化钛渣;(8-3)对所述二氧化钛渣进行钛重选,以便得到二氧化钛固体;(8-4)使所述含有氯化亚铁的洗涤水与所述氯化尾气接触,以便去除所述氯化尾气中的氯气。

[0007] 发明人发现,利用该方法能够有效地制备二氧化钛,进而通过对二氧化钛进行包膜处理,可以有效地获得粒径分布优异的钛白粉,并且能够有效地对氯化渣进行回收处理,同时,通过洗涤水与氯化尾气的接触,可以除去氯化尾气中的氯气,从而降低了对环境的污染。

[0008] 另外,根据本发明上述实施例的制备二氧化钛的方法还可以具有如下附加的技术特征:

[0009] 在本发明的一个实施例中,所述氯化反应是在 700 ~ 900 摄氏度的温度下进行的。优选地,氯化反应是在 850 摄氏度的温度下进行的。发明人经过大量实验意外发现,在 850 摄氏度下进行氯化反应,能够以显著优于其他温度的效率生成四氯化钛。

[0010] 在本发明的一个实施例中,在步骤(3)中,进一步包括:将所述液体粗四氯化钛的一部分与所述含有四氯化钛的气体混合物接触,以便进行第一冷却处理;以及利用冷冻剂对经过第一冷却处理的气体混合物进行第二冷却处理,以便得到所述液体粗四氯化钛,其中,所述冷冻剂为温度 -23 摄氏度的 R507 冷凝介质。发明人发现,通过该冷却方法,能够有效地将含有四氯化钛的气体混合物进行冷却,从而实现对四氯化钛的进一步纯化。其中,对于第一冷却处理,能够有效地利用已经得到冷却的液体粗四氯化钛进行冷却,从而降低了生产二氧化钛的生产成本,另外,采用温度 -23 摄氏度的 R507 冷凝介质作为冷冻剂,是发明人通过大量筛选工作而意外获得的,并且发现,其能够以显著优于其他温度和类型的冷凝介质发挥作用。

[0011] 在本发明的一个实施例中,在步骤(6)中,在将步骤(5)中得到的精四氯化钛与氧气供给到氧化反应器中之前,预先将所述精四氯化钛和氧气分别进行预热处理。在本发明的一个实施例中,预先将所述精四氯化钛预热至不低于 350 摄氏度,将所述氧气预热至不低于 1500 摄氏度。由此,可以进一步提高制备二氧化钛的效率,降低制备二氧化钛的成本。发明人发现,通过将精四氯化钛预热至不低于 350 摄氏度,将氧气预热至不低于 1500 摄氏度,可以显著有效地降低制备二氧化钛的成本。当温度过高时,预热所需要的成本会显著增加,而当温度过低时,则在氧化反应器中会消耗过多的能量。

[0012] 在本发明的一个实施例中,进一步包括:将步骤(7)中获得的氯气返回至步骤(1)中进行氯化反应。发明人发现,通过第二气固分离后得到的氯气,能够直接用于氯化反应,从而降低了生产二氧化钛的成本,减少了污染。

[0013] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0014] 本发明的上述和 / 或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0015] 图 1 是根据本发明一个实施例的制备二氧化钛的方法的流程示意图；

[0016] 图 2 是根据本发明又一个实施例的制备二氧化钛的方法的流程示意图。

具体实施方式

[0017] 下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，旨在用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

[0018] 此外，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本发明的描述中，“多个”的含义是两个或两个以上，除非另有明确具体的限定。

[0019] 在本发明的一个方面，本发明提出了一种制备二氧化钛的方法。参考图 1-2，根据本发明的实施例，该方法包括：

[0020] S100：氯化反应

[0021] 将含钛矿石、还原剂供给到氯化反应器中，并向氯化反应器中供给氧气、空气和氯气，以便在氯化反应器中发生氯化反应，并且得到含有四氯化钛气体的氯化反应混合物，其中，还原剂为石油焦，含钛矿石为高钛渣或金红石钛矿。根据本发明的具体实施例，进行氯化反应的温度条件并不受特别限制，根据本发明的具体示例，氯化反应可以在 700 ~ 900 摄氏度的温度下进行，优选地，氯化反应是在 850 摄氏度的温度下进行的。发明人经过大量实验意外发现，在 850 摄氏度下进行氯化反应，能够以显著优于其他温度的效率生成四氯化钛。具体地，四氯化钛气体的生产主要是向氯化反应器内连续不断的添加钛矿（高钛渣或金红石）和还原性物质（石油焦），并连续不断的向反应器内通入氧气、压缩空气、氯气；且温度在 850℃ 时（高钛渣或金红石）和氯气连续发生反应持续生成 TiCl_4 气体，反应方程式为： $2\text{TiO}_2 + 3\text{C} + 4\text{Cl}_2 = 2\text{TiCl}_4 + 2\text{CO} + \text{CO}_2$ 。由此，可以有效地将钛矿石中二氧化钛转换为四氯化钛气体，进而利于后续获得高质量的二氧化钛产品。

[0022] 根据本发明的实施例，通过控制氯化反应器中氯气和高钛渣的加入量，始终保持高钛渣过量，由此，可以明显提高氯气的反应率。同时，在氯化反应过程中，产生大量的 CO 气体，因此使得反应器中保持还原气氛，从而使得高钛渣中 Fe 元素生成为 FeCl_2 。

[0023] S200：第一气固分离

[0024] 将前面步骤中所得到的氯化反应混合物进行第一气固分离处理，从而可以得到含有四氯化钛的气体混合物。在该步骤中，通过氯化反应产生的四氯化钛气体、一氧化碳、二氧化碳夹杂着一些未反应的石油焦、钛矿及反应生成的一些固体物质一起离开氯化反应器进入第一气固分离装置，实现了四氯化钛气体与固体废物的分离。根据本发明的实施例，进行第一气固分离处理的方法可以是本领域中任何已知的手段。

[0025] S300：冷凝处理

[0026] 将所得的含有四氯化钛的气体混合物进行冷凝处理，从而可以得到液体粗四氯化钛。具体地，冷凝处理包括：将液体粗四氯化钛的一部分与含有四氯化钛的气体混合物接触，以便进行第一冷却处理；以及利用冷冻剂对经过第一冷却处理的气体混合物进行第二冷却处理，从而可以得到液体粗四氯化钛，其中，冷冻剂为温度 -23 摄氏度的 R507 冷凝介

质。发明人发现,通过该冷却方法,能够有效地将含有四氯化钛的气体混合物进行冷却,从而实现四氯化钛的进一步纯化。其中,对于第一冷却处理过程中,能够有效地利用已经得到冷却的液体粗四氯化钛对含有四氯化钛的气体混合物进行冷却,从而显著降低了二氧化钛的生产成本,另外,采用温度-23摄氏度的R507冷凝介质作为冷冻剂,是发明人通过大量筛选工作而意外获得的,并且发现,其能够以显著优于其他温度和类型的冷凝介质发挥作用。同时,采用该步骤中的冷凝处理方式,可以将气体中99%的四氯化钛气体冷凝成液体。

[0027] S400:存储

[0028] 在该步骤中,将前面冷凝处理步骤所得到的液体粗四氯化钛存储在四氯化钛存储装置中。

[0029] S500:除钒处理

[0030] 在该步骤中,采用矿物油对液体粗四氯化钛进行除钒处理,以便对液体粗四氯化钛进行精制,从而可以得到经过精制的精四氯化钛,其中,经过精制的精四氯化钛中钒的含量为3ppm以下。具体地,采用矿物油对液体粗四氯化钛进行除钒处理包括:在蒸发容器中,将液体粗四氯化钛与矿物油混合,其中矿物油占所得混合物的1重量%;以及随着搅拌,对所得到的液体粗四氯化钛与矿物油的混合物进行加热,以便将液体粗四氯化钛中的钒由低沸点的 VOCl_3 转化为高沸点的 VOCl_2 杂质,以便实现钒与四氯化钛的分离,从而得到经过精制的精四氯化钛。在该步骤中,在将液体粗四氯化钛与矿物油进行混合之前,预先利用氮气向蒸发容器中加入矿物油的一部分,以防止矿物油碳化堵塞管路。根据本发明的实施例,蒸发容器中的压力并不受特别限制,根据本发明的具体实施例,蒸发容器中的压力可以为0.5~0.7MPa。发明人经过大量实验意外发现,在0.5~0.7MPa压力下进行除钒处理能够以显著优于其他压力精制得到精四氯化钛。由此,可以显著提高后续获得的二氧化钛产品的质量。

[0031] S600:氧化反应

[0032] 在该步骤中,将前面步骤中得到的精四氯化钛与氧气供给到氧化反应器中,以便在氧化反应器中发生氧化反应 $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$,以便得到含有二氧化钛和氯气的氧化反应混合物。

[0033] S700:第二气固分离

[0034] 将前面步骤中得到的氧化反应混合物进行第二气固分离处理,以便分别得到固体二氧化钛和氯气。根据本发明的实施例,进行第二气固分离处理的方法可以是本领域中任何已知的手段。发明人发现,氧化反应混合物经第二气固分离处理,能够有效地制备二氧化钛,进而通过对二氧化钛进行包膜处理,可以有效地获得粒度分布优异的钛白粉。根据本发明的实施例,将该步骤中获得的氯气返回至氯化反应步骤中进行氯化反应。发明人发现,通过第二气固分离处理后得到的氯气,能够直接用于氯化反应,从而显著降低了生产二氧化钛的成本,减少了污染。

[0035] S800:氯化渣处理

[0036] 前述氯化反应中,生产钛白粉的原料主要为高钛渣,在高钛渣中除了主元素Ti外,还存在大量的Fe元素(8%左右),若氯化反应后尾气直接排放,势必对环境造成严重污染,因此需要对氯化渣进行进一步处理。

[0037] 根据本发明的实施例,将所得氯化粉尘渣制浆、压滤、洗涤和过滤,以便去除氯化

粉尘渣中的可溶性金属氯化物,从而可以得到含有二氧化钛和石油焦的固体渣,其中,通过对氯化粉尘渣进行洗剂,可以使得氯化粉尘渣中的氯化亚铁溶解,从而可以得到含有氯化亚铁的洗剂水。具体地,向制浆罐中加入工艺水进行搅拌制浆,将浆液送至板框压滤机进行压滤,压滤结束后用工艺水对滤饼进行洗涤,最终得到固体渣。

[0038] 根据本发明的实施例,对所得含有二氧化钛和石油焦的固体渣依次进行碳粗选和碳精选,从而可以分别得到石油焦和二氧化钛渣。根据本发明的实施例,对所得到的二氧化钛渣进行钛重选,从而可以得到二氧化钛固体。具体的,将氯化废渣输送至分离装置(如摇床等),利用石油焦和高钛渣密度不同,通过重选分离出石油焦和高钛渣。高钛渣通过摇床、水力旋流等进一步精选分离。

[0039] 根据本发明的实施例,精选所得到的 TiO_2 的二氧化钛由于粒度太小不能用于沸腾氯化炉作为原料,而熔盐氯化对二氧化钛的粒度要求比较细,分离出来的二氧化钛满足熔盐氯化的要求,因此分离出来的二氧化钛送至干燥系统进行干燥,干燥可采用自然风干、闪蒸干燥、微波干燥、普通干燥机干燥等方式,干燥达到要求后送往熔盐炉作为原料,石油焦直接送至锅炉房作为燃料。

[0040] 根据本发明的实施例,将所得含有与氯化尾气接触,从而可以去除氯化尾气中的氯气。具体地,将含有氯化亚铁的洗剂水从洗剂塔的上端加入,而氯化尾气从洗剂塔从洗剂塔下部加入,使得氯化亚铁与尾气中含有未反应的氯气接触,发生反应: $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$, 并且将洗剂液在洗剂塔中不断循环,从而可以将尾气中的 Cl_2 除掉,使得氯化尾气中的氯气含量为 1% 左右,以达到环保要求。另外,与以往使用碱性试剂去除尾气中的 Cl_2 相比,本发明通过将氯化反应粉尘渣中的氯化亚铁制成洗剂液,可以有效去除尾气中的 Cl_2 ,从而明显降低尾气处理成本。

[0041] 由此,通过采用本发明实施例的制备二氧化钛的方法,可以有效制备粒度分布优异的二氧化钛产品,同时通过对氯化渣中二氧化钛和石油焦进行回收处理,可以明显提高原料利用率,从而显著降低二氧化钛生产成本,另外,通过将氯化反应粉尘渣中的氯化亚铁制成洗剂液,可以有效去除尾气中的 Cl_2 ,从而明显降低尾气处理成本。

[0042] 参考图 2,根据本发明实施例的制备二氧化钛的方法进一步包括:

[0043] S900:预处理

[0044] 在将所得到的精四氯化钛与氧气供给到氧化反应器中之前,预先将精四氯化钛和氧气分别进行预处理。根据本发明的实施例,预先对精四氯化钛和氧气进行预处理的温度并不受特别限制,根据本发明的具体实施例,可以预先将精四氯化钛预热至不低于 350 摄氏度,将氧气预热至不低于 1500 摄氏度。由此,可以进一步提高制备二氧化钛的效率,降低制备二氧化钛的成本。发明人发现,通过将精四氯化钛预热至不低于 350 摄氏度,将氧气预热至不低于 1500 摄氏度,可以显著有效地降低制备二氧化钛的成本。当温度过高时,预热所需要的成本会显著增加,而当温度过低时,则在氧化反应器中会消耗过多的能量。

[0045] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0046] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,本领域的普通技术人员可以理解:在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由权利要求及其等同物限定。

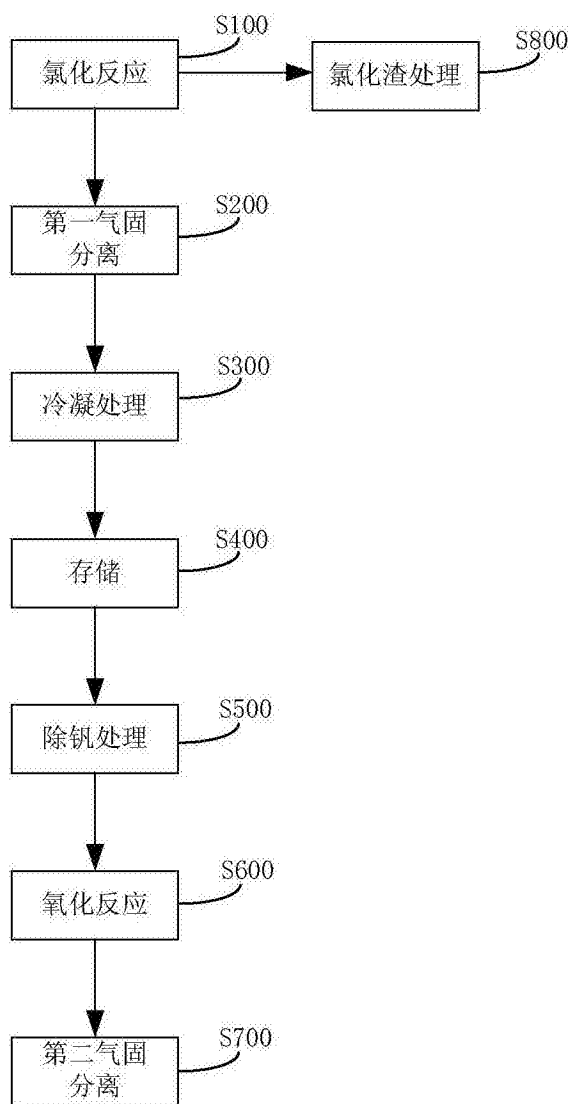


图 1

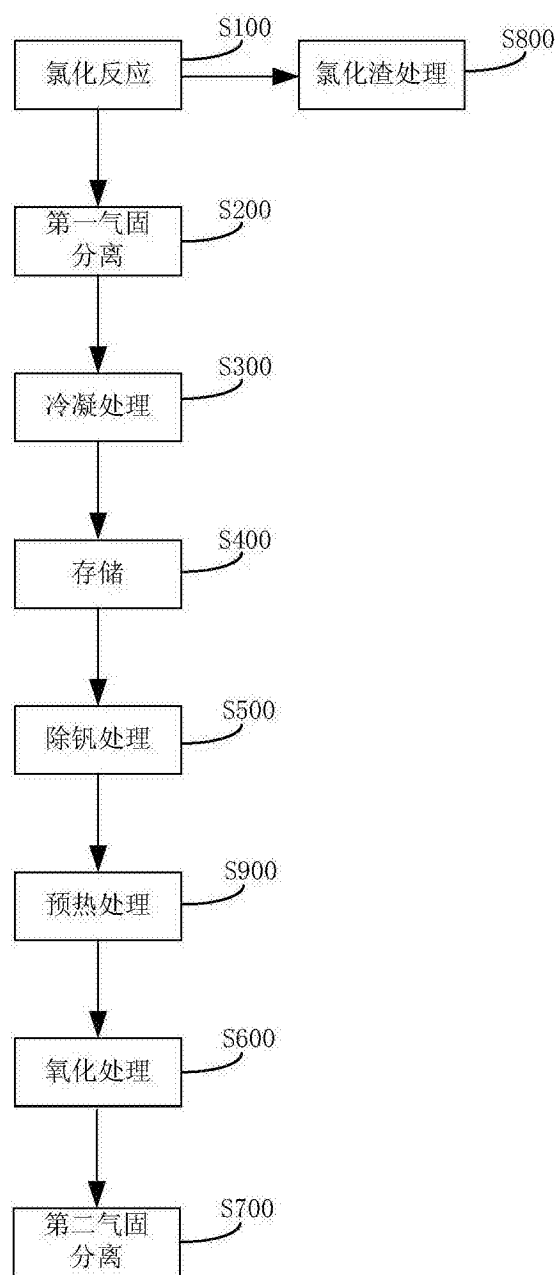


图 2