



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102923767 A

(43) 申请公布日 2013.02.13

(21) 申请号 201110231146.3

(22) 申请日 2011.08.12

(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所  
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1 号

(72) 发明人 初景龙 王东 齐涛 王丽娜  
薛天艳

(74) 专利代理机构 北京法思腾知识产权代理有限公司 11318  
代理人 高宇 杨小蓉

(51) Int. Cl.  
C01G 23/047(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种防中间产物结块的碱法熔盐生产钛白粉的方法

(57) 摘要

本发明涉及的防中间产物结块的碱法熔盐生产钛白粉的方法,步骤是:将氢氧化钠溶液加热 100℃~150℃;将富钛料加入其中进行脱硅反应得脱硅富钛料;氢氧化钠溶液和富钛料的重量份比为 2~4:1;将脱硅富钛料与过氧化钠粉末按重量份比 1:5~50 比例均匀混合得混合料;将混合物料加至温度为 350~400℃熔融态氢氧化钠中反应 1~5 小时;再继续升温到 450~550℃反应 1~3 小时,得疏松熔盐反应中间产物;混合物料与氢氧化钠的重量份比为 1:0.8~1.2;再将中间产物依次经水洗、酸溶、还原、水解和煅烧得锐钛型或金红石型二氧化钛;优点在于:克服了富钛料和氢氧化钠熔盐反应时中间产物结块的难题,操作简单方便。

1. 一种防中间产物结块的碱法熔盐生产钛白粉的方法,其步骤如下:

(1) 将浓度为 15%~40%的氢氧化钠溶液加热到 100℃~150℃;将富钛料加入到上述加热后的氢氧化钠溶液中进行脱硅反应,得到脱硅富钛料;

所述浓度为 15%~40%的氢氧化钠溶液和富钛料的重量份比为 2~4:1;

(2) 将步骤(1)得到的脱硅富钛料与过氧化钠粉末均匀混合得混合料;

所述过氧化钠粉末与富钛料的重量份比为 1:5~50;

(3) 将混合料加入到温度为 350~400℃的熔融态氢氧化钠中反应 1~5 小时;再继续升温到 450~550℃反应 1~3 小时,得到疏松熔盐反应中间产物;

所述混合料与氢氧化钠的重量份比为 1:0.8~1.2;

(4) 将得到的疏松熔盐反应中间产物依次经过水洗、酸溶、还原、水解和煅烧得到锐钛型或金红石型的二氧化钛。

2. 按权利要求 1 所述的防中间产物结块的碱法熔盐生产钛白粉的方法,其特征在于,所述的富钛料中二氧化钛含量为 70wt%~85wt%。

3. 按权利要求 1 所述的防中间产物结块的碱法熔盐生产钛白粉的方法,其特征在于,所述熔融态氢氧化钠由固体氢氧化钠加热到 350~400℃得到。

## 一种防中间产物结块的碱法熔盐生产钛白粉的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于钛白粉的生产加工领域,具体涉及一种防中间产物结块的碱法熔盐生产钛白粉的方法。

### 背景技术

[0002] 二氧化钛俗称钛白粉,是化学工业中一种重要原料,无毒,对健康无害,它是最重要的白色颜料,占全部白色颜料使用量的 80%,它也是钛系的最主要产品,世界上钛资源的 90%都用来制造二氧化钛,二氧化钛在现代工业、农业、国防、科学技术诸多领域中得到了广泛的应用,与人民生活 and 国民经济有着密切的联系。

[0003] 目前,钛白粉的工业生产方法有硫酸法和氯化法,这些方法均存在废物量大、毒性强和环境污染重等问题。中国科学院过程工程研究所在研发的亚熔盐化工冶金技术的基础上,提出了低温熔盐清洁生产钛白的方法,该方法以高钛渣(含二氧化钛大于 90wt%)为原料,以氢氧化钠熔盐为反应介质,从生产源头消除环境污染,实现钛资源及有价组分的高效和清洁的综合利用;在此方法中,首先将高钛渣和氢氧化钠按照重量份比 1.2 : 1 混合均匀,然后将混合物直接加热到 550℃并在此温度下反应 1 小时得到熔盐中间产物;然后根据专利申请号为 CN200610114130.3 的技术方案中的水洗,酸溶,还原,水解和煅烧等步骤,得到锐钛型或金红石型的二氧化钛。

[0004] 研究人员曾尝试用富钛料(含二氧化钛含量 70wt%~85wt%)替代高钛渣通过熔盐反应制备钛白粉,但由于富钛料中钙,镁,硅等杂质含量较多,在熔盐反应过程中,相应的杂质会生成硅酸钠盐类,氢氧化钙和氢氧化镁等杂质,这些杂质会将生成的偏钛酸钠中间产物粘粘在一起,存在着生成的熔盐反应中间产物结块比较严重,并粘覆反应器壁面,阻碍反应过程的传质、传热,主元素钛的反应转化率大幅度降低。

### 发明内容:

[0005] 本发明的目的是克服用富钛料替代高钛渣通过熔盐反应制备钛白粉的生产工艺中的反应中间产物结块的难题,而提供一种防中间产物结块的碱法熔盐生产钛白粉的方法。

[0006] 本发明是通过以下技术方案加以实现的:

[0007] 本发明提供的防中间产物结块的碱法熔盐生产钛白粉的方法,其步骤如下:

[0008] (1) 将浓度为 15%~40%的氢氧化钠溶液加热到 100℃~150℃;将富钛料加入到上述加热后的氢氧化钠溶液中进行脱硅反应,得到脱硅富钛料;

[0009] 所述浓度为 15%~40%的氢氧化钠溶液和富钛料的重量份比为 2~4 : 1;

[0010] (2) 将步骤(1)得到的脱硅富钛料与过氧化钠粉末均匀混合得混合料;

[0011] 所述过氧化钠粉末与富钛料的重量份比为 1 : 5~50;

[0012] (3) 将混合料加入到温度为 350~400℃的熔融态氢氧化钠中反应 1~5 小时;再继续升温到 450~550℃反应 1~3 小时,得到疏松熔盐反应中间产物;

[0013] 所述混合料与氢氧化钠的重量份比为 1 : 0.8 ~ 1.2 ;

[0014] (4) 将得到的疏松熔盐反应中间产物依次经过水洗、酸溶、还原、水解和煅烧得到锐钛型或金红石型的二氧化钛。

[0015] 所述的富钛料中二氧化钛含量为 70wt% ~ 85wt%。

[0016] 所述熔融态氢氧化钠由固体氢氧化钠加热到 350 ~ 400℃ 得到。

[0017] 本发明的防中间产物结块的碱法熔盐生产钛白粉的方法, 首先使用碱液对富钛料进行脱硅, 降低了熔盐反应中硅酸钠的生成量 ; 其次改变了加热方式, 在 350℃ 至 550℃ 进行熔盐反应, 这样不同的元素不会同时发生熔盐反应, 因此减少了粘粘量 ; 最后, 在熔盐反应中加入一定量的过氧化钠, 过氧化钠在熔盐反应过程中会生成氧气泡, 使得熔盐反应产物呈现出一个多孔的结构 ; 因此本发明可以有效减少富钛料和氢氧化钠发生熔盐反应时反应中间产物结块的现象, 使得熔盐反应产物更多地以粉状形态呈现, 并增加了反应的转化率 ;

[0018] 本发明的防中间产物结块的碱法熔盐生产钛白粉的方法具有如下优点 : 该方法可以有效防止富钛料和氢氧化钠在熔盐反应时中间产物发生烧结 ; 其生产工艺中的添加剂为过氧化钠, 没有引入除原体系中之外的杂质 ; 在保证反应转化率的同时, 防止结块效果明显, 操作简单方便。

### 具体实施方式

[0019] 实施例 1 :

[0020] 将 48g 固体氢氧化钠放入到镀镍反应釜中加热到 350℃, 将 40g 高钛渣 ( 其组成如表 1 所示 ) 加入到反应釜中与液态的氢氧化钠发生反应。将温度在 2 小时内逐渐升高到 500℃, 在 500℃ 下保持 1 小时, 取出反应中间产物 ( 表 2 中的试样一 ) 待测。

[0021] 将 48g 固体氢氧化钠放入到镀镍反应釜中加热到 350℃, 将 40g 富钛料 1 ( 其组成如表 1 所示 ) 加入到反应釜中与液态的氢氧化钠发生反应。将温度在 2 小时内逐渐升高到 500℃, 在 500℃ 下保持 1 小时。取出反应中间产物 ( 表 2 中的试样二 ) 待测。

[0022] 将 48g 固体氢氧化钠放入到镀镍反应釜中加热到 350℃, 将 40g 富钛料 2 ( 其组成如表 1 所示 ) 加入到反应釜中与液态的氢氧化钠发生反应。将温度在 2 小时内逐渐升高到 500℃, 在 500℃ 下保持 1 小时。取出反应中间产物 ( 表 2 中的试样三 ) 待测。

[0023] 将 48g 固体氢氧化钠放入到镀镍反应釜中加热到 350℃, 将 40g 富钛料 3 ( 其组成如表 1 所示 ) 加入到反应釜中与液态的氢氧化钠发生反应。将温度在 2 小时内逐渐升高到 500℃, 在 500℃ 下保持 1 小时。取出反应中间产物 ( 表 2 中的试样四 ) 待测。

[0024] 由上可以看出 : 使用富钛料代替高钛渣碱法熔盐生产钛白粉的工艺过程中, 会出现中间产物结块现象 ; 这严重影响着熔盐法钛白工艺生产的可行性。

[0025] 实施例 2 :

[0026] 1、将 32g 氢氧化钠放入到镀镍反应釜中加热到 350℃ 得熔融态氢氧化钠 ;

[0027] 2、将 40g 脱硅富钛料 1 和 8g 过氧化钠粉末均匀混合得混合料, 再将混合料加至步骤 1 的镀镍反应釜中与熔融态氢氧化钠在 350℃ 反应 5 小时 ; 之后在 1 小时内将镀镍反应釜温度逐渐升高到 450℃, 在 450℃ 下保持 1 小时, 得到疏松熔盐反应中间产物 ( 表 2 中的试样五 ) 待测 ;

[0028] 其中脱硅富钛料 1 的制备如下：

[0029] 将浓度 15wt% 的氢氧化钠溶液放入反应釜中加热到 100℃，将富钛料 1（富钛料 1 组成如表 1 所示）加入到反应釜中，与碱液（氢氧化钠溶液）发生脱硅反应 2 小时；之后过滤得脱硅富钛料 1，再对脱硅富钛料 1 进行水洗和干燥，得到脱硅富钛料 1；

[0030] 本实施例中，所述浓度 15wt% 的氢氧化钠溶液和富钛料 1 的重量份比为 2：1。

[0031] 实施例 3：

[0032] 1、将 48g 氢氧化钠放入到镀镍反应釜中加热到 380℃得熔融态氢氧化钠；

[0033] 2、将 40g 脱硅富钛料 1 和 0.8g 过氧化钠粉末均匀混合得混合料，再将混合料加至步骤 1 的镀镍反应釜中与熔融态氢氧化钠在 350℃反应 1 小时；之后在 1.5 小时内将镀镍反应釜温度逐渐升高到 500℃，在 500℃下保持 1 小时，得到疏松熔盐反应中间产物（表 2 中的试样六）待测；

[0034] 其中脱硅富钛料 1 的制备如下：

[0035] 将浓度 40wt% 的氢氧化钠溶液放入反应釜中加热到 150℃，将富钛料 1（富钛料 1 组成如表 1 所示）加入到反应釜中，与碱液（氢氧化钠溶液）发生脱硅反应 2 小时；之后过滤得脱硅富钛料 1，再对脱硅富钛料 1 进行水洗和干燥，得到脱硅富钛料 1；

[0036] 本实施例中，所述浓度 40wt% 的氢氧化钠溶液和富钛料 1 的重量份比为 4：1。

[0037] 实施例 4：

[0038] 1、将 40g 氢氧化钠放入到镀镍反应釜中加热到 400℃得熔融态氢氧化钠；

[0039] 2、将 40g 脱硅富钛料 1 和 4g 过氧化钠粉末均匀混合得混合料，再将混合料加至步骤 1 的镀镍反应釜中与熔融态氢氧化钠在 400℃反应 2 小时；之后在 1.5 小时内将镀镍反应釜温度逐渐升高到 550℃，在 550℃下保持 1 小时，得到疏松熔盐反应中间产物（表 2 中的试样七）待测；

[0040] 实施例 5：

[0041] 1、将 40g 氢氧化钠放入到镀镍反应釜中加热到 400℃得熔融态氢氧化钠；

[0042] 2、将 40g 富钛料 2 和 4g 过氧化钠粉末均匀混合得混合料，再将混合料加至步骤 1 的镀镍反应釜中与熔融态氢氧化钠在 400℃反应 2 小时；之后在 1.5 小时内将镀镍反应釜温度逐渐升高到 550℃，在 550℃下保持 1 小时，得到疏松熔盐反应中间产物（表 2 中的试样八）待测；

[0043] 实施例 6：

[0044] 1、将 40g 氢氧化钠放入到镀镍反应釜中加热到 400℃得熔融态氢氧化钠；

[0045] 2、将 40g 富钛料 3 和 4g 过氧化钠粉末均匀混合得混合料，再将混合料加至步骤 1 的镀镍反应釜中与熔融态氢氧化钠在 400℃反应 2 小时；之后在 1.5 小时内将镀镍反应釜温度逐渐升高到 550℃，在 550℃下保持 1 小时，得到疏松熔盐反应中间产物（表 2 中的试样九）待测；

[0046] 其中脱硅富钛料 1 的制备如下：

[0047] 将浓度 30wt% 的氢氧化钠溶液放入反应釜中加热到 120℃，将富钛料 1（富钛料 1 组成如表 1 所示）加入到反应釜中，与碱液（氢氧化钠溶液）发生脱硅反应 2 小时；之后过滤得脱硅富钛料 1，再对脱硅富钛料 1 进行水洗和干燥，得到脱硅富钛料 1；

[0048] 本实施例中，所述浓度 30wt% 的氢氧化钠溶液和富钛料 1 的重量份比为 3：1。

[0049] 表 1 为高钛渣和富钛料 1 所含组分的重量百分含量：

[0050]

	TiO <sub>2</sub> 含量	ΣFe 含量	CaO 含量	MgO 含量	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量	MnO 含量	SiO <sub>2</sub> 含量
高钛渣	91.739	3.433	0.362	1.046	1.762	1.484	1.727
富钛料 1	79.546	7.435	0.944	2.04	1.898	0.948	2.223
富钛料 2	70.527	11.757	1.247	1.889	1.825	1.944	5.751
富钛料 3	85.443	5.515	0.449	1.408	1.795	1.483	1.797

[0051] 表 2

[0052]

	粒径小于 0.83mm 反应中间产物的质量百分数？	熔盐反应转化率
试样 1	94.4%	>97%
试样 2	49.3%	>97%
试样 3	46.1%	>97%
试样 4	50.2%	>97%
试样 5	90.6%	>97%
试样 6	89.7%	>97%
试样 7	95.1%	>97%
试样 8	85.2%	>97%
试样 9	89 %	>97%

[0053] 从表 2 中可以看出，实施例 2-4 采用本发明的方法，以富钛料 1 为原料得到的熔盐反应中间产物与以高钛渣为原料得到的熔盐反应中间产物的小颗粒质量分数相当，有效地防止了反应结块的现象。