

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C22B 34/12

C22B 7/04 C22B 3/08

C01G 23/047 C01G 23/053



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01820485.6

[43] 公开日 2004年3月3日

[11] 公开号 CN 1479795A

[22] 申请日 2001.6.12 [21] 申请号 01820485.6

[30] 优先权

[32] 2000.12.12 [33] ZA [31] 2000/7400

[32] 2000.12.21 [33] ZA [31] 2000/7773

[86] 国际申请 PCT/IB01/01020 2001.6.12

[87] 国际公布 WO02/48412 英 2002.6.20

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.12

[71] 申请人 海威尔德钢铁和钒矿有限公司

地址 南非威特班克

共同申请人 罗斯玛丽科技控股(PTY)有限公司

[72] 发明人 简·亨德里克·贝克尔

丹尼尔·弗雷德里克·达顿

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

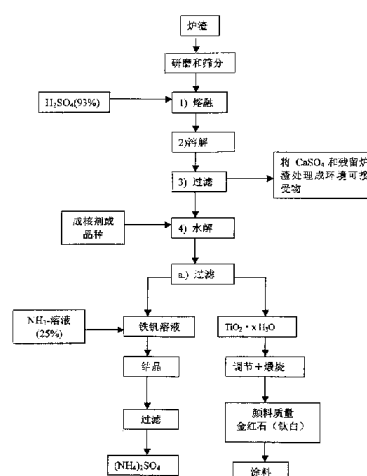
代理人 于辉

权利要求书3页 说明书12页 附图1页

[54] 发明名称 从含有二氧化钛的物料如炼钢炉渣中回收二氧化钛的方法

[57] 摘要

从含二氧化钛的原料，如富含 TiO<sub>2</sub> 的钢炉渣中回收二氧化钛的方法，包括以下步骤：研磨二氧化钛原料，使该颗粒状原始进料与硫酸在规定条件下反应，溶解和过滤含有硫酸氧钛的所得饼状物，水解硫酸氧钛，以及在洗涤水解产物后，煅烧该水解产物，以获得二氧化钛。



1、从含有二氧化钛的原料中回收二氧化钛的方法，包括以下步骤：

- a) 研磨含二氧化钛的物料，以形成颗粒状原始进料，
- b) 让该颗粒状原始进料与预定量的硫酸在反应容器中接触，并将反应容器中的温度升高到进行反应的预定温度，以产生含有硫酸氧钛的饼状物料；
- c) 让该饼状物料与足量的水，和可有可无的回收加工酸接触，以溶解含有硫酸氧钛的饼状物料；
- d) 过滤所得悬浮液和收集含有硫酸氧钛的溶液；
- e) 通过让该溶液与事先已加入的适量金红石晶种并加热的水，或一部分含有水合二氧化钛的预先已水解的溶液接触，来水解含硫酸氧钛的溶液，以及将该溶液加热到沸点以沉淀出水合二氧化钛；
- f) 用铵溶液洗涤水解产物以除去作为硫酸铵的残留硫酸盐，随后过滤出水合二氧化钛；或
- g) 过滤该水解产物，随后用氢氧化钠，氢氧化铵，水，磷酸和/或稀硫酸洗涤；和
- h) 煅烧该水解产物，以驱除任何残留酸和结晶水，获得二氧化钛。

2、根据权利要求1的方法，其中将步骤a)中的炉渣研磨成其中至少80%的颗粒能够通过45微米筛目的颗粒状物料。

3、根据权利要求1或权利要求2的方法，其中在步骤b)中的硫酸溶液和颗粒状进料的反应在熔融反应器中进行。

4、根据权利要求3的方法，其中通过将预热空气引入到反应容器中来升高熔融反应器中的温度。

5、根据权利要求1—4中任一项的方法，其中在反应完成后将冷

空气吹入到该饼状物料中以产生多孔饼状物。

6、根据权利要求5的方法，其中将冷空气吹入到饼状物料中达大约4小时。

7、根据权利要求5或权利要求6的方法，其中让该多孔饼状物熟化。

8、根据权利要求7的方法，其中让该多孔饼状物熟化大约8小时。

9、根据权利要求1-8中任一项的方法，其中在步骤c)中，将空气与水及可有可无的回收加工酸一起引入，以便有助于在搅拌下溶解该饼状物。

10、根据权利要求9的方法，其中空气是控制反应温度的冷空气，以便防止TiO<sub>2</sub>的过早结晶。

11、根据权利要求10的方法，其中反应温度保持在大约85°C以下。

12、根据权利要求11的方法，其中反应温度保持在大约75°C以下。

13、根据权利要求9-12中任一项的方法，其中在已引入所需量的水后，使用空气和机械搅拌来将该饼状物粉碎成均匀悬浮液。

14、根据权利要求1-13中任一项的方法，其中水解步骤e)在没有预先结晶，但已进行真空浓缩步骤的情况下进行。

15、根据权利要求1的方法，其中进一步纯化在步骤h)中生产的钛。

16、根据权利要求15的方法，其中附加纯化包括以下步骤：

i) 将该二氧化钛破碎成小块或颗粒，并进行氯化步骤，以便产生气体TiCl<sub>4</sub>；

j) 将气体TiCl<sub>4</sub>冷凝，以产生粗制液体TiCl<sub>4</sub>；

k) 蒸馏该粗制液体TiCl<sub>4</sub>，以获得基本纯的TiCl<sub>4</sub>液体；和

- 
- l) 将该纯  $\text{TiCl}_4$  液体气化，以形成气体  $\text{TiCl}_4$ ，以及氧化该气体  $\text{TiCl}_4$ ，以产生二氧化钛颜料，或
  - m) 用传统方法处理该纯  $\text{TiCl}_4$  液体，以获得金属钛。

从含有二氧化钛的物料如炼钢炉渣中回收二氧化钛的方法

### 背景技术

本发明涉及从含钛材料中回收钛的方法，特别是从含二氧化钛的物料中回收二氧化钛或钛金属的方法。

Highveld Steel and Vanadium Corporation 是使用其自身独特的炼钢方法的大型钢制造商。在这种炼钢方法中生产的炉渣富含二氧化钛，通常为炉渣料的 22—32% 的量。

纯二氧化钛是纯白色的，因此是在许多应用如涂料、纸、水泥，聚合物等的生产中的有价值颜料。在 Highveld Steel 炼钢方法中生产的炉渣是用于此目的的理想二氧化钛来源。然而，目前没有从炉渣料中回收二氧化钛的可行的工业方法。

### 发明概述

从含二氧化钛的原料中回收二氧化钛的方法包括以下步骤：

- a) 研磨含二氧化钛的物料，以形成颗粒状原始进料，
- b) 让该颗粒状原始进料与预定量的硫酸在反应容器中接触和将反应容器中的温度升高到进行反应的预定温度，以产生含有硫酸氧钛的饼状物料；
- c) 让该饼状物料与足量的水，和可有可无的回收加工酸接触，以溶解含有硫酸氧钛的饼状物料；
- d) 过滤所得悬浮液和收集含有硫酸氧钛的溶液；
- e) 通过让该溶液与事先已加入适量金红石晶种并加热的水，或与一部分含有水合二氧化钛的预先已水解的溶液接触，来水解含硫酸氧钛的溶液，以及将该溶液加热到沸点以沉淀出水合二氧化钛；

f) 用铵溶液洗涤水解产物以除去作为硫酸铵的残留硫酸盐，随后过滤出水合二氧化钛；或

g) 过滤该水解产物，随后用氢氧化钠，氢氧化铵，水，磷酸和/或稀硫酸洗涤；和

h) 煅烧该水解产物，以驱除任何残留酸和结晶水，获得二氧化钛。

在步骤 a)中的炉渣优选被研磨成其中至少有 80%的颗粒能够通过 175 微米筛目，更优选有 80%的颗粒能够通过 45 微米筛目的颗粒物料。

在步骤 b) 中的硫酸溶液和颗粒进料的反应一般在熔融反应器中进行，它可以是间歇或连续熔融反应器。

熔融反应器中的温度优选通过将预热空气引入到反应容器中来升高。

在反应完成后，优选将冷空气吹入饼状材料，尤其持续大约 4 小时的时间，以产生多孔饼状物。

优选将该多孔饼状物熟化适当时间，一般为大约 8 小时。

在步骤 c)中，空气优选与水，以及可有可无的回收加工酸一起引入，以便于在搅拌下溶解该饼状物。

空气优选是冷空气，以控制反应温度，优选在大约 85°C 以下，更优选在大约 75°C 以下，以便防止  $\text{TiO}_2$  的过早结晶。

在引入所需量的水后，使用空气和机械搅拌将该饼状物变成均匀悬浮液。

水解步骤 e) 优选在没有预先结晶，但已进行真空浓缩步骤的情况下进行。

炉渣料一般还含有  $\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{FeO}$  和钙。钙一般以硫酸钙的形式，通常在过滤步骤 d)期间被去除。钒和铁一般以  $\text{VOSO}_4$  和  $\text{FeSO}_4$  或  $\text{FeOSO}_4$  的形式在步骤 e)剩余的溶液中去除。

如果必要，在步骤 h)中产生的二氧化钛可以进一步纯化。附加纯化方法优选包括以下步骤：

i) 将该二氧化钛破碎成小块或颗粒，并对其进行氯化，尤其是气体氯化，以便产生  $\text{TiCl}_4$  气体；

j) 将气体  $\text{TiCl}_4$  冷凝，以产生粗制液体  $\text{TiCl}_4$ ；

k) 蒸馏该粗制液体  $\text{TiCl}_4$ ，以获得基本纯的  $\text{TiCl}_4$  液体；和

l) 将该纯  $\text{TiCl}_4$  液体气化，以形成气体  $\text{TiCl}_4$ ，以及氧化该气体  $\text{TiCl}_4$ ，以产生二氧化钛颜料，或

m) 用传统方法，如 Krohl 方法处理该纯  $\text{TiCl}_4$  液体，以获得金属钛。

### 附图简述

现在参照附图来更详细地描述本发明（仅仅作为例子），该图是根据本发明的回收二氧化钛的方法的优选实施方案的示意图。

### 优选实施方案详述

本发明涉及用于从含钛物料，尤其在炼钢方法中产生的含有二氧化钛的炉渣中回收钛，尤其二氧化钛的所谓硫酸化方法。

在本发明的第一个实施方案中，将含钛物料研磨至适当的粒度，然后进行筛分。为了简化该方法的描述，提到了在炼钢方法中产生的炉渣，该炉渣含有大约 22 到 32% 二氧化钛。将原料研磨成颗粒物料，直到在炉渣中的至少 80% 的二氧化钛颗粒被释出并能够通过 175 微米筛目，更优选 80% 的二氧化钛颗粒能够通过 45 微米筛目。

该颗粒物料然后与硫酸在连续或间歇熔融反应器中反应。为了进行该反应，首先将所需量的硫酸，一般是在适合温度下的 93% 到 96% 的硫酸溶液引入到熔融反应器中。然后将颗粒进料加入到硫酸溶液中。然后通过反应器的底部引入预热空气或适宜情况下的蒸汽，使之

穿过反应混合物上升，以便将反应混合物加热到反应开始的温度。加热空气一般在大约 400℃ 下引入，而反应通常在大约 100℃ 下开始。

硫酸和细进料的放热反应是强烈反应，这可以从反应混合物中冒出的  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  的白色烟雾看出来。在反应基本进行完全后，形成了含有硫酸氧钛的致密的饼状物。增加空气流速，使之通过该饼状物料，以便“熟化它”，即产生多孔饼状物料。

一旦生成多孔饼状物料，从反应器的底部引入水，使之流经该饼状物以开始使其溶解。在该沥滤步骤中，重要的是将冷空气引入到反应器中以便保持温度在大约 85℃ 以下，优选在 75℃ 以下，取决于原料（例如，如果它具有高铬含量），以避免二氧化钛的过早沉淀。继续沥滤工艺，直到饼状物料已完全被溶解，获得大约 1:1 的液固比，具有高浓度的  $\text{TiOSO}_4$ ， $\text{VOSO}_4$ ，和  $\text{FeOSO}_4$  或  $\text{FeSO}_4$ 。一般，让冷空气通过该饼状物并起到混合和搅拌作用，直到该饼状物完全被溶解和获得悬浮液。该工艺阶段一般花费大约 4 小时达到完成。

一旦该饼状物料被溶解，排空反应器，并在适宜的过滤系统（如沉降鼓和压榨机）中对悬浮液进行过滤，以便除去硫酸钙和其它炉渣残留物。硫酸钙和炉渣残留物能够用普通方法进一步处理，以回收  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，使尾料更环境友好。

含有  $\text{TiOSO}_4$ ， $\text{VOSO}_4$ ， $\text{FeOSO}_4$  和  $\text{FeSO}_4$  和微量钙的溶液由于浓度高而显得非常稠（具有油的外观）。

该稠密溶液在水解步骤中加工，以便沉淀出  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。在该水解步骤中，将大约 1% 金红石核加入到 25℃ 的水中，此后将水加热到大约 60℃ 的温度。然后将硫酸氧钛溶液加入到含有晶种的水中，再升温到沸点（大约 95℃），在此阶段，发生水解。水解可以从所产生的白色悬浮液明显看出。让该步骤进行大约 1 小时，以便水解完全。然后在热过滤步骤中过滤，以便回收水合二氧化钛。在热过滤步骤中进行过滤，以便保持被过滤介质截留的粒度。



该溶液由于 Fe 和 V 组分的存在而呈现模糊的蓝色，这些组分能够从该溶液中回收。一旦 Fe 和 V 被回收，该溶液可以再用于洗涤或沥滤。

在过滤方法中回收的水解产物含有  $\text{TiO}_x\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3$ 。该产物用铵溶液，一般 12.5%  $\text{NH}_3$  溶液洗涤，以便除去任何残留 Fe 和 V 以及除去作为硫酸铵的硫酸盐。

然后通过在大约  $950^\circ\text{C}$  下将空气通入含有大约 91%  $\text{TiO}_2$  和一些  $\text{SO}_4^{2-}$ ， $\text{VOSO}_4$ ， $\text{FeOSO}_4$  和  $\text{FeSO}_4$  的所得  $\text{TiO}_2\text{xH}_2\text{O}$  水解产物达 1 小时来使该产物在氧化环境中煅烧。 $\text{SO}_3$  被排出，并能够作为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与结晶水一起回收。所得二氧化钛产物具有大约 98% 的纯度。

倘若需要，将含有  $\text{VOSO}_4$  和  $\text{FeOSO}_4/\text{FeSO}_4$  的沥滤液结晶，再过滤，以回收  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  肥料。含有 Fe 和 V 组分的溶液然后能够以普通方式处理，以回收铁和钒。

如前面所述，纯二氧化钛作为白色颜料是非常有价值的产物。然而，98% 二氧化钛产物不适合于该目的。因此，所回收的二氧化钛进一步通过纯化方法来纯化，以便获得纯度高于 99.99% 二氧化钛的产物。

该附加纯化方法中的第一步是气体氯化步骤。在该步骤中，将二氧化钛破碎成小块或颗粒，然后引入到竖式炉或添加了少量活性炭的盐浴中。然后在环境温度下将氯气通入该床的底部。床中的温度一般达到大约  $900^\circ\text{C}$ ，于是气体  $\text{TiCl}_4$  被排出。

然后在普通冷凝器中冷凝气体  $\text{TiCl}_4$ ，回收含有  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{VOCl}_3$  的粗制液体  $\text{TiCl}_4$ 。

粗制  $\text{TiCl}_4$  液体在具有氯化钠晶体反应器的蒸馏塔中蒸馏，以便除去  $\text{FeCl}_3$  和一些  $\text{VOCl}_3$ 。残留的  $\text{VOCl}_3$  能够以普通方式通过用铝作为试剂的分馏方法来回收。在分馏方法中回收的  $\text{VOCl}_3$  能够进一步处理以回收钒。

纯化的  $\text{TiCl}_4$  液体然后在氧化方法中氧化，以便获得具有高于 99.9%纯度的二氧化钛颜料。另外，纯化的  $\text{TiCl}_4$  液体能够以普通 Krohl 方法处理，以获得钛金属。

现在参照以下非限制性实施例来进一步描述本发明的以上实施方案。

### 实施例

在本实施例中使用的炉渣包含以下组分：

CaO	14%
MgO	13%
SiO <sub>2</sub>	25%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15%
S	0.3%
TiO <sub>2</sub>	25%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.7%
FeO	6.5%

将未加工的炉渣料研磨并筛分，直到 80%的细颗粒物料具有低于 175 微米的平均直径，通过让颗粒物料通过 175 微米筛目来测定。

在 25°C 下，将 15L 的 93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  引入到密封反应器中。然后将 20kg 的细炉渣料引入到反应器中，在大约 2 分钟后，温度从 25°C 上升到大约 63°C，这是已发生放热反应的指示。然后将已预热到 400°C 的空气引入到反应器的底部。将指定阀门打开到其通量的大约 25%。在 5 分钟内，反应混合物的温度达到 100°C，于是开始发生放热反应，这可以从反应混合物中冒出的强烈的  $\text{SO}_3$  白色烟雾看出来。再过 3 分钟后，温度会上升到大约 173°C 并继续上升到最高大约 210°C，此后温度开始下降。再过 10 分钟后，温度下降到大约 100°C，此时开始形成饼状物。然后将空气阀门打开到最大量，温度再次上升到大

约 130°C，此后温度开始下降。让空气继续流经该饼块达 6 小时，以形成多孔饼状物。

然后通过从反应器的底部通入水和压缩空气以将温度保持在大约 90°C 以下来沥滤该多孔饼状物。重要的是保持温度在 90°C 以下，优选在 85°C 以下，更优选在 75°C 以下，以便防止二氧化钛的过早水解。液固比测得为 1:1，具有高浓度的  $\text{TiOSO}_4$ ， $\text{VO}_2\text{SO}_4$ ， $\text{FeOSO}_4$  和  $\text{FeSO}_4$ 。将该空气持续鼓入该混合物达 4 小时，起到混合和搅拌的作用，直到整个饼状物已被溶解，获得液体悬浮液。然后排空反应器。

将该悬浮液过滤，以除去硫酸钙和炉渣残留物。然后将含有硫酸氧钛、 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{FeOSO}_4$  和  $\text{FeSO}_4$  和 ppm 量的钙的沥滤液或溶液（由于其高浓度而是非常稠的溶液，几乎是油状的）水解，获得二氧化钛。为了进行水解，在适量的水中加入大约 1% 金红石晶种，然后加热到 60°C。然后将硫酸氧钛溶液加入到预热的含有晶种的水溶液中，再将温度升至沸点（大约 95°C），此后进行水解，产生了白色悬浮液。将该过程持续 1 小时，以便水解完全，此后过滤热悬浮液以回收水合二氧化钛。然后用 12.5%  $\text{NH}_3$  溶液洗涤该水解产物，以除去任何残留的 Fe 和 V 以及作为硫酸铵的残留硫酸盐。除去过滤的水解产物并在 950°C 下在氧化环境中煅烧 1 小时，以便排出  $\text{SO}_3$  和结晶水。

所得产物是白色二氧化钛，分析测得纯度为大约 98% 纯。

虽然对 98% 二氧化钛没有进一步纯化，但上述附加纯化方法能够用于从该 98% 二氧化钛物料生产高于 99.99% 二氧化钛。

虽然附加纯化步骤获得了纯度高于 99.99% 二氧化钛产物，但氯气是极度危险的产物，因而不得不在严格控制的条件下使用。申请人因此开始采用不需附加气体氯化步骤的方法来生产纯度为 99.9% 二氧化钛。令人惊奇地，通过在多处优化该方法，能够获得具有高于 99.9% 的纯度的二氧化钛产物。

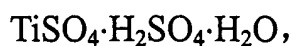
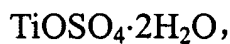
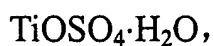
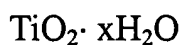
因此，现在将参照附图描述第二个，也是特别优选的实施方案。

根据需要干燥所利用的钛炉渣，并研磨成均匀的精细粒度。粉碎的炉渣与大约 1.3 重量份的 93% 硫酸混合，并用预热空气在反应容器中加热。在大约 100°C 下，放热反应开始，该炉渣被转化为由可溶性硫酸钛、硫酸钒和硫酸铁组成的固体物质。已经发现使用加热空气代替加热蒸汽是优选的。其中的理由是，在本方法中使用的 Highveld Steel 炉渣具有亚铁状态的大约 4% 量的游离铁存在。因此，不希望在熔解反应中具有水，因为它会将游离铁转化为  $\text{Fe}^{3+}$  态。另外，加热空气中的氧可以将  $\text{Ti}^{3+}$  转化为  $\text{Ti}^{4+}$ ，从而有助于钛的回收。

在反应完成后，将冷空气吹入该饼状物中达大约 4 小时，以获得多孔饼状物。让这样获得的饼状物熟化大约 8 小时。

反应饼状物然后在水和可有可无的回收加工酸中溶解，水与固体的比率为大约 1.5:1，以溶解所预期的钛化合物。在水的引入过程中，同时引入空气以帮助搅拌，因为由于固体饼状物的形成，机械搅拌这时不再有效。在空气和水的引入过程中，发生了放热反应。反应温度控制在 75°C 以下是重要的，为了避免  $\text{TiO}_2$  的过早结晶，保持对进入反应容器的冷空气流量的适当控制。在引入所需量的水后，使用空气和机械搅拌来将该饼状物粉碎成均匀悬浮液。获得悬浮液的适宜时间是大约 4 小时，但通过肉眼观测也可以确定已获得该悬浮液。

当用水溶解该饼状物时，据信进入溶液的一些钛化合物包括：



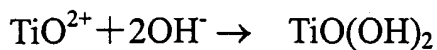
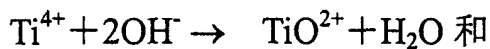
在使用钛铁矿作为原料时，溶液一般含有三价铁或“高铁”。这些铁离子可以用废铁作为还原剂还原为二价或“亚铁”形式。该步骤

在使用 Highveld Steel 炉渣的情况下不需要，因为在该炉渣中的铁已处于“亚铁”态。

这样获得的悬浮液通过过滤系统过滤，一般使用大沉降槽。滤液主要由硫酸钙  $\text{CaSO}_4$  和残留物组成。可以对  $\text{CaSO}_4$  残留物进行处理以回收  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。在过滤后获得了非常稠的黄色溶液，它富含过氧化物  $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。资料表明该过氧化物是在水的存在下不稳定并比  $\text{TiO}_2$  或  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶解性高得多的氧化物质。它溶解在酸溶液中，形成了黄色到红色过钛氧根离子 ( $\text{TiO}_2^{2+}$ )。在碱性溶液中，它形成了钛酸根离子 ( $\text{HTiO}_3^-$ ) 和/或无色过钛酸根离子 ( $\text{HTiO}_4^-$  和  $\text{TiO}_4^{2-}$ )。该过氧化物的溶解度在 0.5 的 pH (酸性介质) 下和在 pH12 (碱性介质) 下是大约 1g. Mol/l。通过过氧化氢对该三或四价钛的强酸溶液的作用，获得了过氧化  $\text{TiO}_2^{2+}$  离子，在 pH 增加时，它作为过氧化物  $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的沉淀物沉积。

在水解步骤中，钛溶液转化为白色氢氧化钛浆状物。居前的几个步骤主要为了制备用于水解的钛化合物。当使用 Highveld 炉渣时结晶和真空浓缩步骤便不再需要。因此，水解是通过让含有硫酸氧钛的溶液与已加入成核剂或晶种，尤其是金红石晶种的热热水接触，然后煮沸来进行。

氢氧化氧钛的形成根据以下反应来进行：



为了增加硫酸盐溶液在大气压下的热水解的速度和同时获得颜料级产物，添加成核剂或晶种。通常仅需要 1% 成核剂或晶种。

水解沉淀的二氧化钛的组成、纯度和物理性能很大程度上取决于发生分解的条件，如所用溶液的组成，温度和煮沸的持续时间。在通常使用的方法中，当形成水解产物和释放等量的酸时，溶液的浓度会发生巨大的变化。因此，在操作的开始和末尾在完全不同的条件下形

成了钛酸。

为了克服该影响，由炉渣制备富含钛的溶液，转移到沉淀容器中并加热，直到发生基本上完全的水解为止。然后除去该溶液的 4/5。依旧是在沉淀温度下，以一定的速度向剩余的 1/5 添加新鲜母液，以确保溶解钛的浓度基本恒定，直到容器装满为止。在整个过程中持续加热。然后中断溶液的供应，并再次除去该溶液的 4/5。在需要时重复该操作。以上方法仅需要在开始引入成核剂或晶种，此后，那 1/5 溶液中便含有足够的成核剂或晶种以引发水解反应。该作业的总循环时间是在 3 和 6 小时之间。

通过过滤系统过滤来除去  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。水解产物然后用氢氧化钠，氢氧化铵，水，磷酸或稀硫酸洗涤，以改进钛白的性能。用特殊过滤器通过大量洗涤从水解产物中去除会给成品带来不理想颜色的污染物。

铁/钒溶液能够用 25%  $\text{NH}_3$  溶液加热，结晶和过滤，以回收铁和钒及  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

洗涤水解产物的主要原因是要中和该溶液和改进晶体性能。在该洗涤阶段还可以引入调节剂如稀酸和锌或铝粉或强力非金属还原剂或磷酸或碱金属，以确保在随后的煅烧工艺过程中形成金红石结构。

通过钛盐溶液的热水解获得的彻底纯化和洗涤水解产物是还含有作为化学吸附酸杂质的无定形水合氧化物。另外，它的颗粒太细而且几乎是无定形的，这对于颜料级  $\text{TiO}_2$  是不理想的。因此，在颜料级  $\text{TiO}_2$  的生产方法中，煅烧步骤对于驱除水和残留酸，并同时二氧化钛转化为所需粒度的结晶形式是必要的。同时，还可以形成所需的颜料性能。

如由硫酸盐溶液获得的无定形二氧化钛或氢氧化钛 ( $\text{TiO} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ ) 通过在 950°C 下煅烧 1 小时来转化为颜料级  $\text{TiO}_2$  的隐晶质变型。

通过对煅烧产物的研磨、筛分和粉碎获得了具有高于 99.9%的纯度的  $\text{TiO}_2$  颜料。

在本发明的试验方法中产生的各种溶液由 Anglo American Research Laboratories (Pty) Ltd 进行分析以确定 Si, Ca, Ti, V 和 Fe 的含量, 分析结果在表 1 中给出。

表 1: 用 ICP-OES 分析溶液的结果

	Si mg/L	Ca mg/L	Ti mg/L	V mg/L	Fe mg/L
1	11	209	60498	2025	20952
2	4.4	98	8632	475	4943
3		51	178	18	186
4	14	354	12887	777	11914
5		80	1045	74	1151
8		151	4922	267	4077

上表的注解:

- 1、步骤 2 中在 1:1 水溶解熔解饼状物的过程中获得的溶液。
- 2、在步骤 4 中的水解后获得的滤液。
- 3、当通过过滤除去  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  并经过洗涤后在水解步骤 4 中获得的滤液洗涤溶液。
- 4、在水解后的滤液 (第 1 批)。
- 5、滤液洗涤溶液 (第 1 批)。
- 6、在水解后的滤液 (第 2 批)。

分析在上述方法中获得的各批  $\text{TiO}_2$ , 以测得最佳煅烧参数。该分析的结果在以下表 2 中给出。

表 2: TiO<sub>2</sub> 的分析结果

	TiO <sub>2</sub> %	Fe μg/g	S μg/g	V μg/g
6	99.9	413	1969	176
7	97.4	234	18817	26
9	99.9	525	446	198
10	81.3	546	65126	205

表 2 的注解:

- 6、煅烧 1 小时的 TiO<sub>2</sub> 。
- 7、煅烧 1/2 小时的 TiO<sub>2</sub> 。
- 9、煅烧 2 小时的 TiO<sub>2</sub> 。
- 10、不进行煅烧的 TiO<sub>2</sub> 。

从以上表中可以看出, 获得 99.9% TiO<sub>2</sub> 需要至少 1 小时。然而, 为了减少 S 的量 (以 SO<sub>3</sub> 的形式), 发现煅烧操作 2 小时是最佳的。

从以上结果可以看出, 在不进行附加纯化方法的情况下, 可以获得具有等于或高于 99.9% 的纯度的颜料级二氧化钛。

因为本方法能够生产极纯的二氧化钛, 所以它提供了从炉渣或其它含二氧化钛物料中回收二氧化钛以生产出工业有价值产物的白色颜料或钛金属的理想方式。



图 1

