



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102583421 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210057848. 9

C01G 23/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 07

C01B 35/06 (2006. 01)

(71) 申请人 深圳市新星轻合金材料股份有限公司

地址 518107 广东省深圳市光明新区光明高新技术产业园新星厂区

(72) 发明人 陈学敏 余跃明 叶清东 杨军 周志

(74) 专利代理机构 深圳市科吉华烽知识产权事务所 44248

代理人 胡吉科 孙伟

(51) Int. Cl.

C01B 35/04 (2006. 01)

C01F 7/54 (2006. 01)

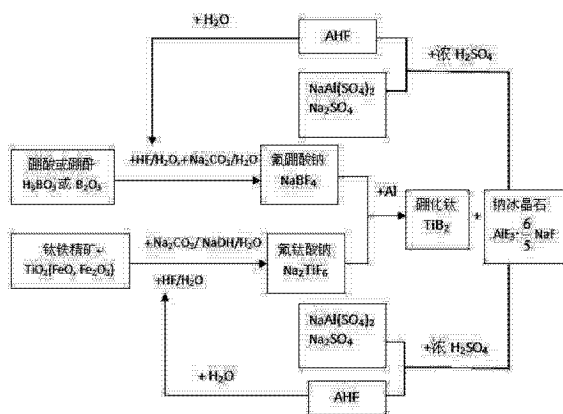
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

以钠基钛硼氟盐混合物为中间原料生产硼化钛并同步产出钠冰晶石的循环制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以钠基钛硼氟盐混合物为中间原料生产硼化钛并同步产出钠冰晶石的循环制备方法,包括如下步骤:A)往硼酸或硼酐中加入氢氟酸,再加入碳酸钠溶液,浓缩结晶得到氟硼酸钠;往钛铁精矿中加入氢氟酸,加入碳酸钠和氢氧化钠,获得氟钛酸钠;B)将氟硼酸钠与氟钛酸钠混合,与铝反应生成硼化钛和钠冰晶石;C)将钠冰晶石抽出,与浓硫酸一并送入旋转反应釜中,反应生成氟化氢气体以及硫酸钠、硫酸铝钠,收集氟化氢气体并溶于水得到氢氟酸水溶液;D)将获得的氢氟酸水溶液进行循环利用。本发明可对副产物钠冰晶石循环利用,减化了硼化钛制备的工艺流程,降低了硼化钛制备的工艺条件和综合生产成本,提高了生产效率,减少了环境污染。



1. 一种以钠基钛硼氟盐混合物为中间原料生产硼化钛并同步产出钠冰晶石的循环制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

A) 往硼酸或硼酐中加入氢氟酸,在  $100\sim 200^{\circ}\text{C}$  反应生成氟硼酸,再加入碳酸钠水溶液反应生成氟硼酸钠溶液,经浓缩、结晶、漂洗后得到氟硼酸钠;往钛铁精矿中加入氢氟酸,在  $100\sim 200^{\circ}\text{C}$  反应生成氟钛酸,再加入碳酸钠和氢氧化钠的混盐水溶液,控制  $\text{PH}=3\sim 4$ ,分离二价铁和三价铁的水和氧化物后,进一步添加所述混盐水溶液至  $\text{PH}=7\sim 8$ ,获得氟钛酸钠溶液,浓缩、结晶、漂洗得到氟钛酸钠;

B) 将所述氟硼酸钠与所述氟钛酸钠以 2:1 的摩尔比放入反应器中,抽真空后通入惰性气体,升温至  $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ ,加入铝,快速搅拌,反应  $4\sim 6\text{h}$ ,生成硼化钛和钠冰晶石;或者将铝放入反应器中,抽真空后通入惰性气体,升温至  $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ ,加入摩尔比为 2:1 的氟硼酸钠与氟钛酸钠的钠基钛硼氟盐混合物,快速搅拌,反应  $4\sim 6\text{h}$ ,生成硼化钛和钠冰晶石;

C) 将所述钠冰晶石抽出,与浓硫酸一并送入旋转反应釜中,反应生成氟化氢气体以及硫酸钠、硫酸铝钠,收集氟化氢气体并溶于水得到氢氟酸;硫酸钠和硫酸铝钠的固体混合物经破碎后用水溶解,加入氢氧化钠反应,分离固体氢氧化铝后得到硫酸钠水溶液;

D) 将获得的氢氟酸水溶液进行循环再利用,若用于浸取钛铁精矿,可制备氟钛酸钠;若用于浸取硼酸或硼酐可制备氟硼酸钠。

2. 根据权利要求 1 所述的以钠基钛硼氟盐混合物为中间原料生产硼化钛并同步产出钠冰晶石的循环制备方法,其特征在于:所述步骤 B 中,铝为液态铝,以滴加的方式加入反应器中或者将干燥流动态的钠基钛硼氟盐混合物以可计量流动的方式加入反应器中。

3. 根据权利要求 1 所述的以钠基钛硼氟盐混合物为中间原料生产硼化钛并同步产出钠冰晶石的循环制备方法,其特征在于:所述步骤 B 中,惰性气体为氩气。

## 以钠基钛硼氟盐混合物为中间原料生产硼化钛并同步产出 钠冰晶石的循环制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硼化钛的制备方法,尤其涉及一种以钠基钛硼氟盐混合物为中间原料生产硼化钛并同步产出钠冰晶石的循环制备方法。

### 背景技术

[0002] 工业上生产硼化钛一般为下述三种方法:

(1) 金属钛和元素硼在高温下直接反应:  $Ti+2B=TiB_2$ ;

(2) 碳化硼法:二氧化钛和碳化硼在 C 存在下,在碳管内直接反应:

$2TiO_2+B_4C+3C=2TiB_2+4CO$ , 如果碳管内为  $H_2$  气氛,反应温度为  $1800\sim 1900^\circ C$ ;如果碳管为真空,则反应温度可以降至  $1650\sim 1750^\circ C$ ;

(3) 气相沉积法:以  $TiCl_4$  和  $BCl_3$  为原料,在  $H_2$  参与下,进行如下反应:

$TiCl_4+BCl_3+5H_2=TiB_2+10HCl$ ;沉积温度为  $8000-1000^\circ C$ ,可以制得磨料级和电子级产品。

[0003] 以上三种制备方法的共性特点是反应温度高、反应条件苛刻,反应的得率一般低于 90%,综合制备成本高。

[0004] 工业上制备氟铝酸钠(钠冰晶石)的制备方法一般为合成法:将无水氢氟酸与氢氧化铝反应,生成氟铝酸,然后在高温下与氢氧化钠反应,再经过滤、烘干、熔融、破碎,制得氟铝酸钠产品,其反应如下: $6HF+Al(OH)_3=AlF_3\cdot 3HF+3H_2O$ ,  $AlF_3\cdot 3HF+3NaOH=Na_3AlF_6+3H_2O$ ;用此法合成的氟铝酸钠其相对分子量为 209.94,分子式为: $AlF_3\cdot mNaF$  ( $m=3.0$ ),一般地用工业合成法制得的钠冰晶石其分子比为  $m=2.0\sim 3.0$  之间,难以获得分子比  $m=1.0\sim 1.5$  之间较为纯净的低分子量钠冰晶石。

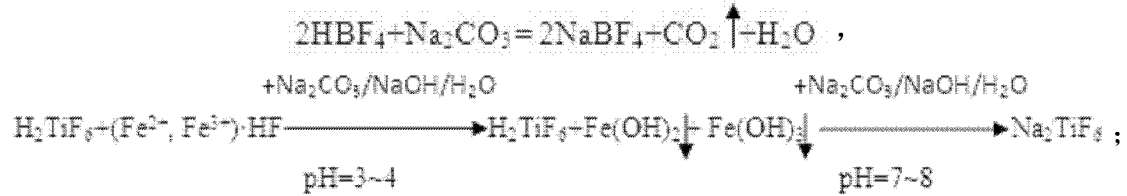
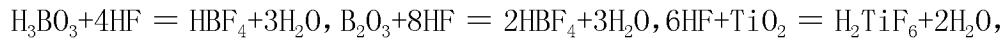
### 发明内容

[0005] 为解决现有技术中如何大规模工业化生产获取较为纯净的低分子比钠冰晶石制备的问题,以满足低温铝电解工业对电解质的需求,发明人在中间原料的选择以及副产物的循环处理方面进行了大量的探索,预料不到地发现,以钠基钛硼氟盐混合物(氟硼酸钠与氟钛酸钠的混合物)为中间原料生产硼化钛( $TiB_2$ )并可同步产出相对分子量为 134.4、分子比  $m=1.2$  的钠冰晶石,并且若对该钠冰晶石实施进一步的化学反应,可实现循环制备硼化钛的目的,本发明所得的产物硼化钛( $TiB_2$ )可作为涂料覆盖于铝电解工业碳阴极的表面,以提高金属铝与电极之间的润湿性,对低温铝电解工业的发展有益;本发明工艺简单,与传统的流行制备方法比较,制备成本低,反应温度低,反应得率大于 95%,所获得的产品质量高,并可实现副产物的循环利用,提高了生产效率并减少了环境的污染。

[0006] 本发明提供一种以钠基钛硼氟盐混合物为中间原料生产硼化钛并同步产出钠冰晶石的循环制备方法,包括如下步骤:

A) 往硼酸或硼酐中加入氢氟酸,在  $100\sim 200^\circ C$  反应生成氟硼酸,再加入碳酸钠水溶液

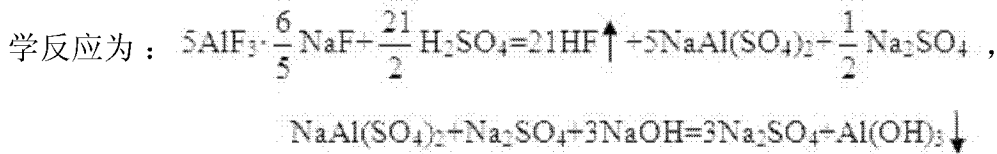
反应生成氟硼酸钠溶液,经浓缩、结晶、漂洗后得到氟硼酸钠;往钛铁精矿中加入氢氟酸,在 100 ~ 200°C 反应生成氟钛酸,再加入碳酸钠和氢氧化钠的混盐水溶液,控制 PH = 3 ~ 4,分离二价铁和三价铁的水和氧化物后,进一步添加所述混盐水溶液至 PH = 7 ~ 8,获得氟钛酸钠溶液,浓缩、结晶、漂洗得到氟钛酸钠;涉及的化学反应为:



B) 将所述氟硼酸钠与所述氟钛酸钠以 2 : 1 的摩尔比放入反应器中,抽真空后通入惰性气体,升温至 700 ~ 800°C,加入铝,快速搅拌,反应 4 ~ 6h,生成硼化钛和钠冰晶石;或者将铝放入反应器中,抽真空后通入惰性气体,升温至 700 ~ 800°C,加入摩尔比为 2 : 1 的氟硼酸钠与氟钛酸钠的钠基钛硼氟盐混合物,快速搅拌,反应 4 ~ 6h,生成硼化钛和钠冰晶石;涉及的化学反应为:



C) 将所述钠冰晶石抽出,与浓硫酸一并送入旋转反应釜中,反应生成氟化氢气体以及硫酸钠、硫酸铝钠,收集氟化氢气体并溶于水得到氢氟酸;硫酸钠和硫酸铝钠的固体混合物经破碎后用水溶解,加入氢氧化钠反应,分离固体氢氧化铝后得到硫酸钠水溶液;涉及的化学反应为:



D) 将获得的氢氟酸水溶液进行循环再利用,若用于浸取钛铁精矿,可制备氟钛酸钠;若用于浸取硼酸或硼酐可制备氟硼酸钠。

[0007] 采用上述技术方案,达到如下目的:发明了一种制备分子比 m=1.2、相对分子量为 153.6 的低温铝电解质(钠冰晶石)的方法,发明了一种将钠冰晶石中的氟元素循环提取利用的对地下萤石资源延伸的保护方法,副产物钠冰晶石的应用前景好,可对副产物钠冰晶石循环利用;与传统的硼化钛制备方法相比较,减化了硼化钛制备的工艺流程,降低了硼化钛制备的工艺条件,综合制造生产成本大大下降,提高了生产效率,减少了环境污染。

[0008] 作为本发明的进一步改进,所述步骤 B 中,铝为液态铝,以滴加的方式加入反应器中,或者先将金属铝放入反应器中,经熔融后向反应器流加干燥的钠基钛硼氟盐混合物(氟硼酸钠与氟钛酸钠以 2 : 1 的摩尔比混合),本反应的完成度可达大于或等于 95%。

[0009] 作为本发明的进一步改进,所述步骤 B 中,惰性气体为氩气。

[0010] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:发明了一种可用于大规模工业化生产低分子比 m=1.2 的低分子量钠冰晶石的工艺制备方法,以满足低温铝电解工业对电解质的需求;本发明同步产出了硼化钛产品,与现有技术比较,其具备制备工艺简单、生产得率高的特点,可作为涂料覆盖于铝电解工业碳阴极的表面,以提高金属铝与电极之间的润湿性,对低温铝电解工业的发展有益;钠冰晶石中的氟元素可循环提取利用,对实现萤石资源寿命

的延伸有益,减少了对环境的污染。

### 附图说明

[0011] 图 1 为本发明硼化钛和钠冰晶石循环制备的工艺路线图。

[0012] 图 2 为本发明硼化钛和钠冰晶石循环制备的工艺流程图。

### 具体实施方式

[0013] 下面通过具体实施例对本发明做进一步详细说明。

[0014] 实施例一

将 0.62 吨硼酸或 0.35 吨硼酐置于反应釜中,加入 4 吨质量百分含量为 20% 的氢氟酸,在 100℃ 反应生成氟硼酸;往氟硼酸中加入 3 吨质量百分含量为 20% 的碳酸钠水溶液反应生成氟硼酸钠,经浓缩、结晶、漂洗后得到氟硼酸钠 0.95 吨;将 2 吨钛铁精矿粉置于反应釜中,加入体积分数为 20% 的氢氟酸 4.5 吨,在 120℃ 条件下充分反应,生成氟钛酸,待氟钛酸冷却后,加入质量分数为 10% 的碳酸钠和氢氧化钠的混盐水溶液 10 吨,控制  $\text{PH}=3\sim 4$ ,分离二价和三价铁的水和氧化物后,进一步添加混盐水溶液 4 吨至  $\text{PH}=7\sim 8$ ,获得氟钛酸钠溶液,浓缩、结晶、漂洗得到氟钛酸钠,从中称取 1.24 吨氟钛酸钠;将 0.95 吨氟硼酸钠与 1.24 吨氟钛酸钠混合均匀后,置于反应器中,抽真空后通入氩气,升温至 700℃,按反应比例往反应器中缓慢滴加 0.53 吨铝液,快速搅拌,反应 5h 后反应完全,生成硼化钛和钠冰晶石;将熔融的液态钠冰晶石抽出,冷却后破碎,称重,与按反应比例加入的浓硫酸一起定量送入旋转反应釜中,在 400~500℃ 环境下反应,生成氟化氢气体以及硫酸铝钠和硫酸钠,收集氟化氢气体并溶于水得到氢氟酸,硫酸铝钠和硫酸钠的混合物经破碎后与氢氧化钠的水溶液混合反应,分离固体氢氧化铝后得到硫酸钠溶液;将获得的氢氟酸水溶液进行循环再利用,若用于浸取钛铁精矿,可制备氟钛酸钠;若用于浸取硼酸或硼酐可制备氟硼酸钠。

[0015] 实施例二

将 0.62 吨硼酸或 0.35 吨硼酐置于反应釜中,加入 4 吨质量百分含量为 20% 的氢氟酸,在 100℃ 反应生成氟硼酸;往氟硼酸中加入 3 吨质量百分含量为 20% 的碳酸钠水溶液反应生成氟硼酸钠,经浓缩、结晶、漂洗后得到氟硼酸钠 0.95 吨;将 2 吨钛铁精矿粉置于反应釜中,加入体积分数为 20% 的氢氟酸 4.5 吨,在 120℃ 条件下充分反应,生成氟钛酸,待氟钛酸冷却后,加入质量分数为 10% 的碳酸钠和氢氧化钠的混盐水溶液 10 吨,控制  $\text{PH}=3\sim 4$ ,分离二价和三价铁的水和氧化物后,进一步添加混盐水溶液 4 吨至  $\text{PH}=7\sim 8$ ,获得氟钛酸钠溶液,浓缩、结晶、漂洗得到氟钛酸钠,从中称取 1.24 吨氟钛酸钠;按反应比例称取铝 0.53 吨置于反应器中,抽真空后通入氩气,升温至 700℃,将 0.95 吨氟硼酸钠与 1.24 吨氟钛酸钠的混合物以可计量流动的方式加入反应器中,快速搅拌,反应 5h 后反应完全,生成硼化钛和钠冰晶石;将熔融的液态钠冰晶石抽出,冷却后破碎,称重,与按反应比例加入的浓硫酸一起定量送入旋转反应釜中,在 400~500℃ 环境下反应,生成氟化氢气体以及硫酸铝钠和硫酸钠,收集氟化氢气体并溶于水得到氢氟酸,硫酸铝钠和硫酸钠的混合物经破碎后与氢氧化钠的水溶液混合反应,分离固体氢氧化铝后得到硫酸钠溶液;将获得的氢氟酸水溶液进行循环再利用,若用于浸取钛铁精矿,可制备氟钛酸钠;若用于浸取硼酸或硼酐可制备氟硼酸钠。

[0016] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定

本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

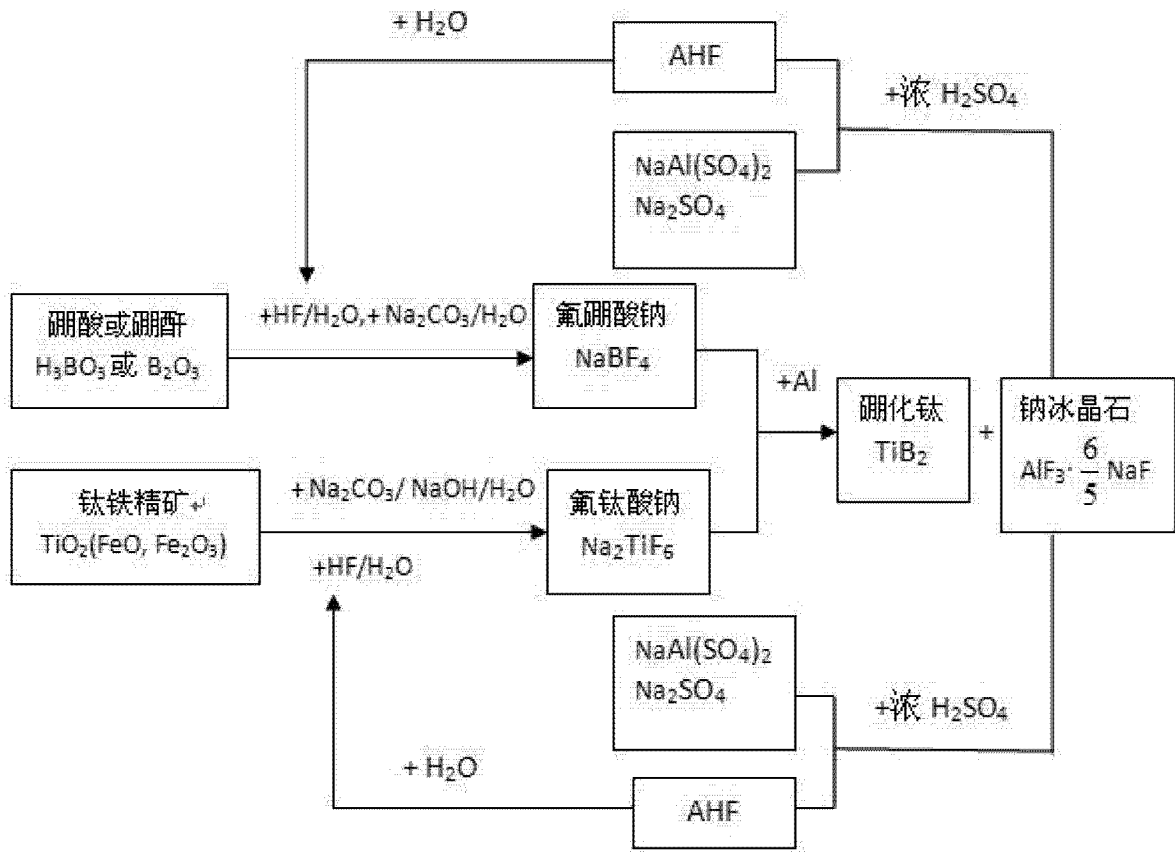


图 1

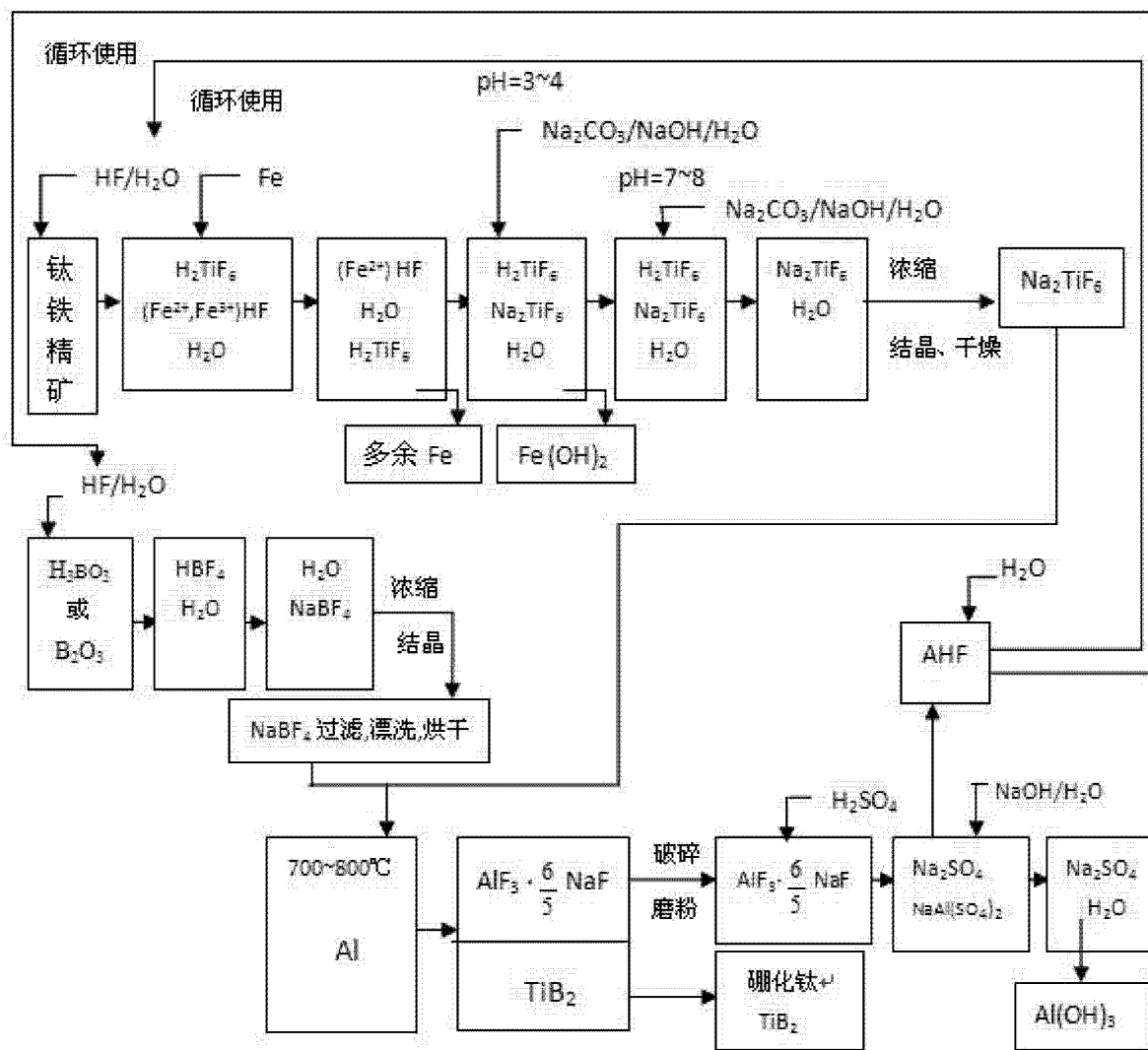


图 2