·资料·

降低钛渣中三价钛的方法

发明背景

为了用含钛矿物生产高品位的TiO_2，必须把钛矿中的大部份铁除去。在工业生产中通常是用热还原法处理含钛矿物，把钛矿中的铁还原成金属铁而达到的，这就很容易把铁与钛分开。铁被除去以后，得到一种富钛料，这种富钛料在工业上通常称为钛渣。可是，由于这种钛渣中三价钛（Ti^{3+}）的含量高，因而作为供给生产TiO_2颜料工艺的原料还是不适用的。三价钛含量高主要是由于上述除铁的热还原过程造成的，因为随着铁的还原，热还原过程把含钛矿石中的一部份四价钛还原为三价钛。用硫酸浸渍钛渣生产颜料用TiO_2的方法，使用含有大量三价钛的原料是特别不适宜的，因为在此过程中会放出大量的有毒气体SO_2。这就带来一些处理问题。

可以把三价钛氧化到四价钛，使钛渣中三价钛的含量降低，然后把氧化过的渣送入无机酸处理。一般地说，在有氧存在的情况下，直接地使钛渣连续加热到450℃以上就可以实现氧化过程。然而，尽管用这种方法可以降低三价钛的含量，但是会形成大量的不希望产生的金红石，特别是在三价钛的含量降低到接近总钛量的20%时，更是如此。因此，由于生成金红石，用此法所获得低含量三价钛的富钛料是十分不利的。其实，不希望生成金红石的原因是金红石不溶于硫酸，这样就有一些钛损失了。

因此，本发明的目的就是提供一种可以降低固体含钛原料中的三价钛，而又不伴随产生大量金红石的方法。

本发明叙述的是可降低含有三价钛的固体含钛原料中的三价钛的含量，而又不伴随有大量的金红石产生的方法。该方法是：在有氧存在的情况下，加热含钛原料，直到三价钛的放热反应过程开始为止；氧化反应开始时便停止加热，依靠三价钛的放热氧化反应产生的热，使含钛原料的温度继续升高；在含钛物料的温度达到最大值（即表示原料氧化能力下降）之后，再加热含钛物料，使含钛物料的温度升高，并保持在300—450℃范围内，直到三价钛含量的降低要求达到为止。

使用本发明所述的方法，专业人员可以使钛渣中三价钛的含量大大降低，即三价钛可降至约10%（按三价钛计），而不会伴随有大量金红石的生成。实际上，生成的金红石量小于3.0%（wt.%）。与以前的一些工艺（这些工艺要对钛渣进行多种多样的处理，因而需要繁多的设备和复杂的生产过程）相比，本发明提出的方法不仅能获得优良的效果，而且也是典型的简单方法。例如，据美国№2980508专利报导，加热前，用电解液使钛渣润湿的方法，可以降低三价钛的含量。这种方法仍然是很困难的，因为要控制所要求的润湿量，未必总是很容易的。其它一些步骤复杂的方法有：美国№2990250专利，细磨的

精矿结块；美国№2589910专利，这种方法要求硫酸和钛渣形成多孔的块结物。

在本发明所述的方法中，最初加热含有三价钛的钛渣是为了提高钛渣的温度，使三价钛开始氧化为四价钛。这个氧化反应开始出现时，钛渣的温度大约是150℃。最初的加热和全过程一样，是在有氧存在的情况下进行的。纯氧或含氧气体(例如：空气）都能满足需要，但最好是使用空气，因为空气既容易获得又经济。

在钛渣开始氧化之后，则停止对钛渣加热。但由于反应是放热的，所以三价钛的氧化将继续进行。氧化反应所产生的热可使钛渣的温度提高到170～300℃的范围；视钛渣的反应能力而定——渣的活性越大，温度升得越高。在上述温度范围内，当渣的温度已达到最大值（即表明氧化能力降低）之后，则重新对钛渣加热，使其温度上升，并保持在约300～450℃的范围内。已经发现，对于占325目80%的钛渣来说，温度在350—400℃的范围内为好。为了避免物料过热，在氧化反应能力降低时再重新加热，因为过热会形成金红石。钛渣在上述温度范围内，一直保持到三价钛的含量下降到约10～20%或所要求的值为止。例如，如果占325目80%的含钛原料保温1—5h，就足以使Ti^{3+}的含量下降到小于20%；原料粒度越大，保温时间越长，这可在保温时对所处理的钛渣进行取样分析来确定。但不希望钛渣的保温温度超过450℃，因为这会加速金红石的形成。

用本发明的方法对钛渣进行处理之后，再使处理过的渣冷却到适宜于下一步处理（例如：生产颜料级TiO_2的过程)的温度。

本发明所述的整个过程用很简单的设备就可以完成。已经发现，采用回转窑完成本发明的过程能获得特别好的结果。当然也可以用其它的方法（例如：用加热流态化床法，或者在磨渣的时候进行加热）来完成。

在加热装置中安置一根热电偶，使热电偶与钛渣接触，这样就能很容易地控制钛渣的温度。技术熟练的人也能很容易地掌握其它记录钛渣温度的方法。

如前所述，由含钛矿热还原除铁得到的渣在工业上一般称为钛渣。含钛矿的这种热还原可以在熔炼炉中（在有还原剂碳存在的情况下，把矿石的温度升高到铁的还原温度）完成。

应用本发明的方法，钛渣最好破碎或研磨，以便使其粒度在4～325目范围内，并且最好使钛渣中粒度为325目的部分至少应占75%。已发现，使用粒度小的渣，采用本发明的方法所需的时间比使用大粒度的渣所需的时间要短。可用球磨机、辊磨机等破碎钛渣。

当然，除了钛渣，本发明的方法还可以成功地处理其它三价钛的原料。经回转窑处理得到的含钛原料就是这种原料的典型例子。在回转窑中，铁被还原了，但没有产生熔化或烧结的产物。这样处理之后，用机械或磁选的方法分离铁。

为进一步说明本发明的方法，并给出下面的例子，但并不希望受这些例子的限制。

下面的例子中，是使用电弧炉，在有碳存在的情况下，温度保持在约1400—1800℃的范围内。冶炼含钛矿石制备待处理的钛渣。冶炼后形成两层，一层是铁，一层是渣，使渣和铁分离，分别倒出渣和铁。

测定Ti^{3+}的含量（按Ti^{3+}的百分数计），是用名称为“钛渣中铁和钛的测定”的分析法来完成的，这个方法发表在

“Scotts化学分析标准法”（第六版，卷一，P1188，Van Norstrand公司出版）一书上。得到的钛的百分数用Ti^{3+}来表示。

用X-射线衍射法测定金红石含量，含量用重量百分数表示（按总渣量计）。

例1

将含49.0%Ti^{3+}的钛渣破碎，使粒度为325目的部分占80%，磨过的渣送入回转窑，回转窑内装有一根铁铜镍热电偶。使热电偶与钛渣接触，以便控制钛渣的温度，通过回转窑下的煤气火焰来加热破碎的渣，直到温度达到150℃为止。在此温度下，迅速减弱气体火焰，以便不再迅速加热钛渣。控制钛渣的温度，直到达到最高的温度，并开始保持恒定。在此温度下，加强气体火焰，以便重新向破碎的钛渣供热、升温，并且在350℃下保温150min。保温150min以后，使渣冷却并进行分析，Ti^{3+}的含量降低到14.9%，而渣中金红石的含量仅为1.4%（wt.%）。

例2

重复例1的步骤。只是最初的Ti^{3+}的含量为49.8%，重新加热的温度为400℃，并且保温105min。分析处理过的钛渣表明，Ti^{3+}的含量降低到15.1%，而渣中金红石的含量仅为2.3%（wt.%）。

例3

重复例1的步骤。只是最初的Ti^{3+}的含量为53.7%，重新加热的温度为430℃，并且保温70min。分析处理过的渣表明，Ti^{3+}的含量降低到26.0%，渣中金红石的含量仅为1.6%（wt.%）。

在上面的全部例子中，都是用空气供氧。

（申请略）

钱忠辉　译自美国专利№3868441

郭新春　校