

钛渣熔盐反应制备 TiO_2 体系中水解 制备偏钛酸过程研究

韩艳芳^{1,2}, 孙体昌¹, 徐承彦¹, 曲景奎², 齐涛², 王桂玲¹

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产国家工程实

摘要: NaOH 熔盐法用钛渣制备 TiO_2 是一种制备二氧化钛的新方法, 水解制备偏钛酸是新工艺中重要的环节之一。试验考察了钛液的浓度、 F 值及水解时间等影响偏钛酸粒度及转化率的因素。结果表明, 钛液水解率在开始的 30 min 左右均较低, 50 min 以后迅速提高, 100 min 以后水解率随时间变化趋于平缓。温度越高, F 值越低, 钛液浓度越低, 水解反应进行得越快, 且最终转化率较高。水解产物偏钛酸粒度开始随水解反应时间增加而增大, 3 h 后偏钛酸的粒度随时间增加略有波动, 偏钛酸的粒径随钛液浓度及 F 值增大而减小, 随钛液稳定度提高而减小。试验确定的偏钛酸制备工艺条件如下: TiO_2 浓度 200 g/L 左右, F 值 1.8 ~ 1.9, 微沸状态下水解, 水解时间 4 h。

关键词: TiO_2 ; 熔盐法; 偏钛酸; 水解; 钛渣

中图分类号: TF841.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-7638(2012)03-0001-05

Study on Preparation of Metatitanic Acid by Hydrolysis in the Process of Producing Titanium Dioxide by Decomposition of Titanium Slag with Alkali Molten Salt

Han Yanfang^{1,2}, Sun Tichang¹, Xu Chengyan¹, Qu Jingkui², Qi Tao², Wang Guiling¹

(1. Civil and Environmental Engineering Institute, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology (NELHCPT), Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Preparation of TiO_2 with titanium slag by molten-salt method is a new way to produce TiO_2 in which the preparation of metatitanic acid by hydrolysis is an important step due to its huge influence on the quality and yield of the finished products. This paper has identified the factors including concentration of titanium solution, F value and hydrolysis time that influence the grain size and conversion ratio of the metatitanic acid. The results show that the hydrolysis ratio of the titanium solution under different temperatures remains relatively low during the initial 30 min, and after 50 min it rises quickly while after 100 min, the variation of the hydrolysis ratio with time becomes milder. With the increase of temperature, the F value becomes lower, and with the decrease of the concentration of titanium solution, hydrolysis reaction proceeds faster and a higher ultimate conversion ratio can be obtained as a result. At the beginning, the grain size of the metatitanic acid resulting from hydrolysis increases with the time of the hydrolysis reaction. Three hours later, the grain size of the metatitanic acid exhibits a little fluctuation with time. The grain diameter of the metatitanic acid decreases with the increase of the concentration of titanium solution and F value and increases with better stability of the titanium solution. During preparation of metatitanic acid in the new TiO_2 pigment production process, the TiO_2 concentration and F value should be controlled at about 200 g/L and 1.8 ~ 1.9 respectively, and hydrolysis process should be carried out for 4 hours under the condition of slight boiling.

Key words: TiO_2 ; molten-salt method; metatitanic acid; hydrolyzing; titanium slag

0 引言

目前世界上 90% 以上的钛资源用于生产钛白粉^[1],工业上生产钛白粉的方法主要为硫酸法与氯化法^[2-3]。但无论是硫酸法还是氯化法生产钛白,均存在排废量大、废物毒性大、对环境污染重等问题^[4]。

为从生产源头上消除对环境的污染,有人在亚熔盐清洁生产技术的基础上,提出了常压钠碱熔盐分解钛渣或高钛渣制备二氧化钛的低污染清洁生产新工艺^[5-6]。该工艺可以实现:①钛资源的深度转化;②酸、碱反应介质内循环,从源头控制污染。前期的研究确定了最佳的碱洗条件及水洗条件,其碱洗工艺参数对钛转化率以及硅去除率的影响详见文献^[7]。钛液的水解是二氧化钛组分从液相(钛液)重新转变为固相(偏钛酸)的过程,从而与母液中的可溶性杂质分离以提取纯二氧化钛,它对最终产品的质量有极大影响。因此,对于该体系中水解制备偏钛酸的过程研究很有必要。

笔者主要对熔盐体系下钛液的水解进行研究,考察钛液浓度和钛液的酸度系数(F 值)与硫酸浓度以及水洗物料用量的关系,研究由该体系中的钛液水解制备偏钛酸过程中,钛液性质及水解条件对钛液水解率及偏钛酸产物粒度的影响,确定合适的钛液水解条件。

1 试验

1.1 原料性质及原料准备过程

试验用原料钛渣为澳大利亚阿斯创酸溶性钛渣, TiO_2 含量约为 74%,主要杂质元素为 Fe、Si、Mg、Al 等。氢氧化钠为分析纯。钛渣性质详见文献^[7]。熔盐反应的反应釜材质为不锈钢,电热套加热,反应器上装有回流冷凝;锚式搅拌器由不锈钢制造。首先将氢氧化钠加入反应器中加热至熔融,一定温度后边搅拌边加入钛渣;继续加热到设定温度值,并持续搅拌 1 h。之后,熔盐反应产物经过洗涤与相分离得到中间产物即本试验原料—水洗物料。

1.2 试验过程

取 250 mL 30% 硫酸置于 1 000 mL 三口烧瓶中,预热至 55 ℃,加入一定量的 1.1 节所述水洗物料,将烧瓶置于油浴锅中,反应 4 h,冷却,过滤,除去不溶物,得到钛液。

将上述钛液置于三口瓶中,将油浴加热至设定温度,再将三口瓶置于油浴锅内,开始计时。钛液发

生水解反应,得到偏钛酸沉淀。水解后的料浆用布氏漏斗真空抽滤,固相用稀酸和水洗涤数次。

在水解过程中,每隔一定时间从反应体系中取出少量浆液,过滤,测定液相中的总钛浓度,分析钛液中的钛浓度和有效酸系数,测定水解率随时间的变化和水解过程中固相产物的粒度分布随时间的变化。

1.3 分析方法

1) 硫酸钛溶液中总钛的测定

氧化还原滴定方法测定硫酸钛溶液中的总钛含量:盐酸存在下,用铝片将硫酸钛中的四价钛还原成三价钛,还原生成三价钛与硫酸高铁铵中的三价铁反应。滴定反应到达终点时,过量的三价铁与指示剂硫氰酸铵生成橙色络合物。

2) 钛液中有效酸和有效酸系数 F 值测定

钛液中的游离酸和与钛结合的酸都能与氯化钡反应生成盐酸,然后再用氢氧化钠标准溶液滴定生成的盐酸。

3) 偏钛酸粒度分析

用一定波长的光照射含一定浓度粒子的试液,测定光的衍射强度和透过的光通量,由于不同大小的粒子对光的衍射效果不同,根据二者的相关性可得知粒子的大小。

4) 水解率的测定

水解率是指钛液中的钛转化为偏钛酸的百分含量,通过测定水解后偏钛酸的含量与未水解的钛含量,计算出水解率。

5) 偏钛酸中杂质含量的测定

将上述方法处理过的偏钛酸置于马弗炉中煅烧 2 h,煅烧温度为 650 ℃,煅烧后得到二氧化钛,取出后放入干燥器中冷却到室温。精确称取约 0.1 g 的二氧化钛样品,置于烧杯中,加入 10 mL 硫酸和 5 g 硫酸铵,煮沸溶解后完全转移到 250 mL 容量瓶中,定容后用 ICP-AES 测定其中的铁含量。

2 结果与讨论

偏钛酸亦称水合二氧化钛,分子式可以写成 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 H_2TiO_3 、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 。偏钛酸的制造是钛白粉生产工艺的核心部分之一,也是整个工艺控制的重要部分。钛液通过加热水解,从母液中洗出白色水合二氧化钛的沉淀,从而与母液中其他可溶性金属杂质离子分离,以进一步提纯得到二氧化钛。

钛液水解过程发生的反应为: $\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{TiO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4 - Q$

钛液的水解与一般盐类水解的区别是没有固定的 pH 值,只要在加热或稀释的条件下,不需要附加反应剂即能水解出水合二氧化钛的沉淀^[4]。

2.1 钛液浓度对水解的影响

F 值为 2.0 的不同浓度的钛液,在 103 °C 下水解 4 h,考查钛液浓度对水解率的影响,其结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着钛浓度的增加,水解速率和最终水解率都在降低,但即使钛浓度高达 214 g/L,反应 4 h,水解率依然大于 90%。

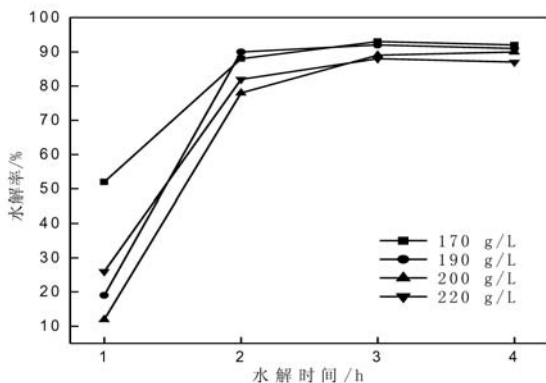


图 1 不同钛液浓度水解率

Fig. 1 Hydrolysis rate of titanium sulfate solution with different concentration

钛浓度不仅影响水解率,也对产品质量产生影响。不同钛浓度下水解得到的偏钛酸平均粒径如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着钛浓度的提高,水解得到偏钛酸的平均粒径逐渐减小。这是因为浓度增大反映单位体积中的过饱和度增大,有利于更多晶核的形成,使得生成的粒子更为细小均匀^[8]。

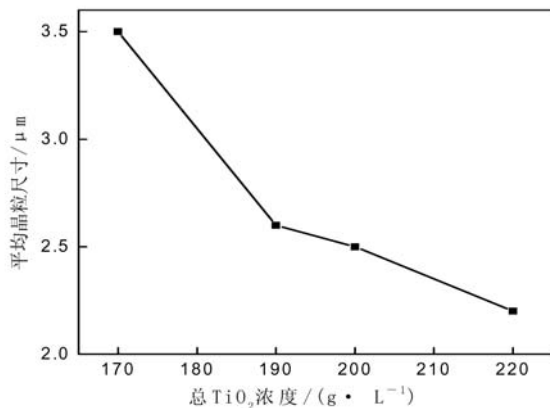


图 2 钛液浓度对偏钛酸平均粒径的影响

Fig. 2 Effect of TiO₂ concentration on the mean grain size of metatitanic acid

因此,为提高后续二氧化钛产品的消色力,初始钛浓度控制在 190 ~ 220 g/L 即可。

2.2 F 值对水解的影响

F 值即钛液的酸度系数,是影响水解过程的主要因素之一。 F 值不同,水解时偏钛酸的聚合程度也不同,因此,在初始钛液浓度为 200 g/L 时,考察钛液酸度系数对水解率以及偏钛酸粒径的影响,其结果如图 3、图 4 所示。

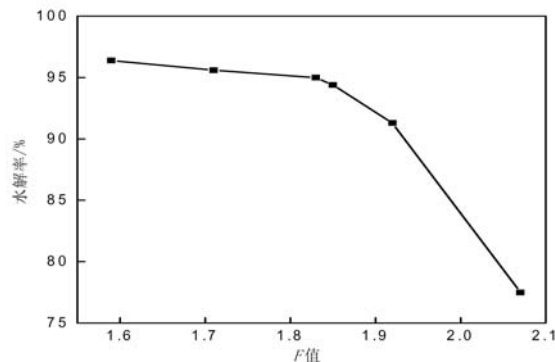


图 3 F 值对水解率的影响

Fig. 3 Effect of F value on hydrolysis rate

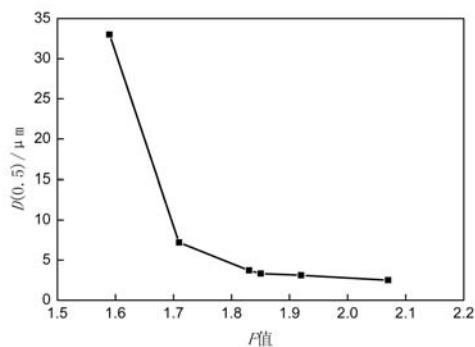


图 4 F 值对偏钛酸粒径分布的影响

Fig. 4 Effect of F value on $D_{(0.5)}$ of metatitanic acid

配制钛含量为 200 g/L, F 值分别为 1.59、1.71、1.83、1.85、1.92、2.07 的钛液,保持钛液微沸状态,水解时间 4 h,考查水解率及粒径分布变化。

由图 3 可以看出,水解率随 F 值的增大而降低,这是由于在相同浓度的钛液中, F 值越大,溶液中的酸度相应提高,根据水解反应的化学平衡,水解反应受到抑制,使水解速度变慢,水解率低。

由图 4 可以看出,随着 F 值增加,水解得到的偏钛酸粒度逐渐变小,粒径分布变窄。在 F 值比较

低时发生前期水解,钛液的稳定性较差,可能未水解时就已存在不良的结晶中心,导致水解产物的粒径不均匀;当 F 值约为2.07时,水解得到的偏钛酸的 $D_{(0.5)}$ 约为 $2.5\ \mu\text{m}$ 。

综合之前的分析,当 F 值较高时,水解反应受到限制,水解率低,生成的水合二氧化钛粒子较细,水洗速度慢;而 F 值低的钛液,溶液中的酸度低,水解速度快,水解率高,生成的水合二氧化钛粒子较粗,影响产品的颜料性能。因此,适宜的 F 值在1.8到1.9之间。

2.3 温度对水解的影响

在钛液组成已经确定的情况下,水解温度和时间是影响水解速度和水解率的主要因素。水解温度不仅影响水解的速度,也影响水解产物的粒子大小。

在钛液中钛浓度为 $200\ \text{g/L}$, F 值为1.8的条件下,在 92 、 103 、 $110\ ^\circ\text{C}$ 下水解,考察不同温度下水解率的变化趋势,结果如图5所示。

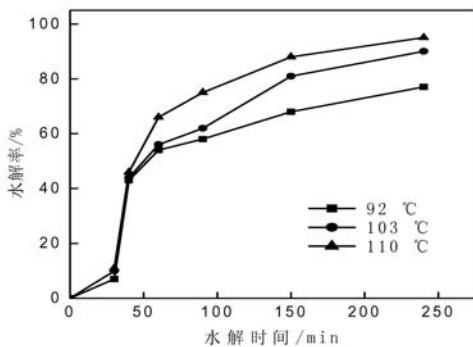


图5 不同温度下水解率随时间的变化

Fig. 5 Variation of the hydrolysis rate with time under different temperature

由图5可以看出,水解率随时间的变化趋势大致可以分为三个阶段:

1) 开始的 $30\ \text{min}$ 左右,水解率较低。此期间澄清的钛液中生成极细小的水合二氧化钛胶粒,成为后续水解产物的结晶中心—晶核,这批晶核的数量、结构、组成为最后水解产物的性质和组成奠定了基础。为了缩短诱导期并正确引导水解过程,往往在溶液中外加一定数量的晶种作为结晶中心。

2) $50\ \text{min}$ 以后,水解率随时间的增加迅速提高。这时晶核已经长大并聚集形成水合二氧化钛一次聚集体,聚集体大小取决于水解条件,直接影响颜料的性能,一次聚集体可被化学和机械力打碎。这

个时期是钛液开始变色的阶段,一次聚集体颗粒很小,分散在液相中不足以形成沉淀,此时溶液的化学组成已经发生变化。

3) $100\ \text{min}$ 以后,水解率随时间变化趋于平缓。水合二氧化钛一次聚集体再次聚集长大形成二次聚集体,并从溶液中以沉淀的形式析出。此时聚集颗粒的大小会影响偏钛酸的过滤和洗涤性能,对颜料性能影响不大。这个阶段中由于从溶液中析出了固体偏钛酸颗粒,打破了原来溶液中的平衡,液相中的钛不断转变成固体偏钛酸沉淀,使溶液中的钛浓度不断降低,游离酸浓度急剧升高,直至水解结束。

从图5还可以看出反应温度越高,反应的诱导期越短,水解反应进行得越快,而且最终转化率较高,这是因为钛液水解反应是一个吸热反应,提高温度利于水解反应的进行。当温度由 $103\ ^\circ\text{C}$ 提高到 $110\ ^\circ\text{C}$ 时,诱导期显著缩短,水解速度明显加快,最终转化率大幅度提高。

综合考虑,适宜的水解条件为:水解温度 $110\ ^\circ\text{C}$,水解时间 $4\ \text{h}$,钛液中钛浓度 $200\ \text{g/L}$ 左右, F 值为 $1.8\sim 1.9$ 。

2.4 水解产物的微晶体结构

水解生成的水合二氧化钛即偏钛酸的分子式可以写成 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 或 H_2TiO_3 或 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SO}_3$ 。在钛浓度 $200\ \text{g/L}$ 左右, F 值为 $1.8\sim 1.9$,水解温度 $110\ ^\circ\text{C}$,水解时间 $4\ \text{h}$ 下得到的偏钛酸的物相及形貌分析如图6、图7所示。

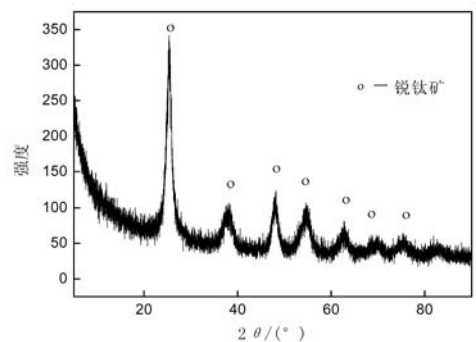


图6 水解产物的XRD图

Fig. 6 XRD pattern of hydrolysis product

由图6可知,经X射线分析,水解产物偏钛酸具有一定的晶体结构,与锐钛型二氧化钛的晶型结构完全相同。据此可以认为偏钛酸实质上是高分散

和活性状态的二氧化钛,它牢固的吸附着一定数量的水^[9]。由图7可知,水解产物为球状团聚体,产物呈类球状颗粒聚集,颗粒大小约为 $1 \mu\text{m}$ 。

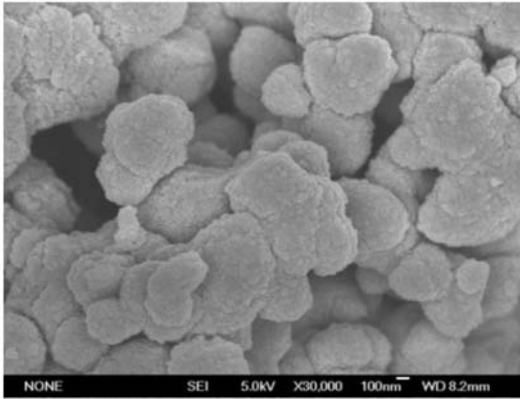


图7 水解产物偏钛酸形貌

Fig. 7 SEM image of metatitanic acid

3 结论

1) 水洗物料在不同浓度的硫酸溶液中,于 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 下溶解 4 h , 反应基本达到平衡。

2) 钛液的水解率在开始的 30 min 左右较低, 50 min 以后迅速提高, 100 min 以后水解率随时间变化趋于平缓。水解温度越高, F 值越低, 钛液中钛浓度越低, 水解反应进行得越快, 而且最终转化率较高。

3) 水解产物偏钛酸粒度开始随水解反应时间增加而增大, 3 h 后, 偏钛酸的粒度随时间增加略有波动, 但变化幅度不大; 偏钛酸的粒径随钛浓度及 F 值增大而减小, 随钛液稳定度提高而减小。

4) 在钛白粉生产新工艺中, 偏钛酸的制备工艺条件如下: TiO_2 浓度 200 g/L 左右, F 值在 $1.8 \sim 1.9$, 微沸状态下水解, 水解时间 4 h 。

参考文献

- [1] Deng Guozhu, Wang Xiangdong, Che Xiaokui. Today and tomorrow of titanium industry[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2003, 24(1): 2-7.
(邓国珠, 王向东, 车小奎. 钛工业的现状与未来[J]. 钢铁钒钛, 2003, 24(1): 2-7.)
- [2] Liang B, Li C, Zhang C G, et al. Leaching kinetics of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid[J]. Hydrometallurgy, 2005, 76: 173-179.
- [3] Han Mingtang. Current situation and development of chlorination process titanium pigment[J]. Titanium Industry Progress, 1997(1): 1-5.
(韩明堂. 氯化法钛白生产的现状和发展[J]. 钛工业进展, 1997(1): 1-5.)
- [4] Tang Zhenning. Titanium white production and environmental management[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 82-86, 111-112.
(唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 82-86, 111-112.)
- [5] Liu Y M, Qi T, Chu J L, et al. Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 81: 79-84.
- [6] Xue Tianyan. Cleaner production process of titanium dioxide by decomposition of titanium slag with molten sodium hydroxide[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
(薛天艳. 氢氧化钠熔盐分解高钛渣制备二氧化钛清洁新工艺的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.)
- [7] Liu Jianhua, Chu Jinglong, Han Yanfang, et al. Kinetics on the desilicization during alkaline leaching of titanium slag[J]. Advanced Materials Research, 2011, 5: 233-235.
- [8] Xiang Bin. Hydrolysis kinetics of titanium dioxide and optimization[D]. Chongqing: Chongqing University, 2001.
(向斌. 二氧化钛的水解动力学研究及优化[D]. 重庆: 重庆大学, 2001.)
- [9] Duncan J F, Richards R G. Solution equilibriums, kinetics and mechanism[J]. N. Z. J. Sci, 1976, 19(2): 179-183.