

钛液指标对水解率的影响

吴健春 路瑞芳

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 以工业钛液为原料, 采用外加晶种工艺进行水解, 考察钛液关键指标: 总钛浓度、 F 值、铁钛比、三价钛浓度对水解率的影响, 然后通过水解平衡反应理论推导水解达到平衡时水解率与钛液指标的关系式。试验结果表明: 随着总钛浓度的增加, 水解率呈现降低趋势; 随 F 值的增加, 水解率急剧下降; 随铁钛比的增加, 水解率也呈下降趋势; 随三价钛的增加, 水解率呈下降趋势。理论推导的结果表明, 在相同稀释比下, 水解达到平衡时的水解率与总钛浓度和 F 值平方乘积成线性关系, 其截距与三价钛含量有关。

关键词: 钛白; 工业钛液; 水解; 外加晶种; 水解率

中图分类号: TF823, TF803.2

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)06-0030-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.06.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of Titanium Liquid Index on Hydrolysis Rate

Wu Jianchun, Lu Ruifang

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Using the industrial titanium liquid as the raw material, the hydrolysis was carried out by external seeding. The effects of titanium liquid index including TiO_2 concentration, F value, Fe/TiO_2 ratio and Ti^{3+} concentration on the hydrolysis rate were investigated. Then the relationship between the hydrolysis rate and the index of titanium liquid was deduced by hydrolysis equilibrium theory. The results show that with the increase of TiO_2 concentration, the hydrolysis rate decreases. With the increase of F value, the hydrolysis rate decreases sharply. With the increase of Fe/TiO_2 , the hydrolysis rate also decreases. With the increase of Ti^{3+} concentration, the hydrolysis rate is on a downward trend. The theoretical derivation results show that at the same dilution ratio, the hydrolysis rate at the equilibrium is linear with the product of the total titanium concentration and the square F value, and the intercept is related to the concentration of Ti^{3+} .

Key words: titanium dioxide, industrial titanium liquid, hydrolysis, external seeding, hydrolysis rate

0 引言

钛白粉是一种应用广泛的白色颜料,其生产工艺有硫酸法和氯化法两种,国内主要采用的是硫酸法工艺。水解是硫酸法钛白粉生产中非常关键的工序,常用的水解工艺有自生晶种水解工艺和外加晶

种水解工艺两种,其中自生晶种工艺要求水解钛液浓度在 230 g/L 左右,传统外加晶种水解工艺要求钛液浓度在 190~200 g/L。相比自生晶种工艺,外加晶种工艺钛液浓缩的蒸汽消耗量较低,国内大部分硫酸法钛白工厂均采用外加晶种水解工艺制备偏钛酸。水解率是钛液水解的关键指标之一,水解率

收稿日期: 2019-05-10

作者简介: 吴健春(1978—),男,四川简阳人,主要从事硫酸法钛白的工艺开发及纳米二氧化钛制备与应用研究, E-mail: wujianchun@126.com。

的高低直接影响生产成本,水解率每提高一个百分点,二氧化钛的总收率相应提高。若水解率从96%提高到97%,则二氧化钛的全流程总收率可从88%提高到88.9%。因此研究水解率的影响因素对提升钛白收率,降低钛白生产的生产成本极其重要。

对于硫酸氧钛外加晶种水解工艺,影响水解率的因素主要有钛液指标、晶种加量、水解时间、稀释水加量、水解温度、水解保沸压力、灰变点等^[1-4],通常晶种加量增加、水解时间延长、稀释水加量增加,水解温度提高、水解保沸压力提高、变灰点延长都会不同程度提高水解率。刘翠翠等^[5]的研究表明随着加料速率的降低,低浓度钛液的水解率增加。但是,现有文献研究主要都通过试验数据分析各种试验条件下水解率的变化情况,未能给出影响水解率的各个因素共同作用对水解率的影响规律,也未能从化学反应的基础理论方面给出合理的解释。

笔者从化学平衡的角度出发,考察水解达到最终平衡时钛液关键指标对水解率的影响,并通过化学平衡计算,得到达到平衡时水解率与钛液指标的关系式,从而揭示了钛液关键指标对水解率的影响规律。

1 试验部分

1.1 试验原料与设备

试验所需主要原料浓度为190~205 g/L的工业钛液,取自攀枝花某钛白厂。8%~10%氢氧化钠溶液。碳酸氢钠:饱和溶液;铝片:纯度99.5%以上;硫氰酸铵:50 g/L水溶液;硫酸高铁铵: $C[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}$ 。

试验所需主要设备电加热套、四口烧瓶。

1.2 试验方法

采用外加晶种水解工艺,晶种钛液和稀碱液均预热到85℃左右,然后将晶种钛液快速加入到稀碱液中,在96℃保温一段时间,直到稳定性达到11~13。然后快速把水解晶种加入到预热至96℃的钛液中,预混5~10 min后升温到沸腾,保温至钛液变为钢灰色(灰变点),停止加热,30 min后二次升温至沸腾,保温90 min后缓慢加入0.17倍钛液体积的稀释水,继续保沸2 h后,水解结束。水解过程中取样检测粒度分布和样品的透过率,考察粒度变化和水解速率变化。

1.3 水解率的检测

将水解结束样品摇匀,取10 mL样品注入100

mL容量瓶中(注:移液管须用蒸馏水冲洗),加蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

1) 钛液中 TiO_2 测定

取上述滤液20 mL于500 mL锥形瓶中,加硫酸混酸60 mL,铝片2 g,装上液封管塞紧胶塞,在液封管中加入饱和碳酸氢钠溶液至容器体积的2/3左右,先小火加热,待反应激烈时移开热源,至反应渐缓时,继续加热,最后用强火加热煮沸1~2 min,将溶液中的氢气全部赶尽,用流水冷却至室温,在冷却过程中,注意随时补加碳酸氢钠饱和溶液,冷却后移去液封管,加入硫氰酸铵指示剂5 mL,用0.1 mol/L的标液滴定至淡橙色为终点,然后按照式(1)计算总钛。

$$\text{TiO}_2(\text{g/L}) = \frac{C \times V \times 0.0799}{\frac{20}{200} \times 20} \times 1000 \quad (1)$$

式中 C —硫酸高铁铵标准溶液的物质的量浓度, mol/L;

V —消耗硫酸高铁铵标准溶液的体积, mL;

0.0799—与1.00 mL硫酸高铁铵标准溶液 $C[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=1 \text{ mol/L}$ 相当的以克表示的二氧化钛的质量。

2) 可溶钛的测定

将测总钛制备样用2层普通滤纸过滤于100 mL烧杯中(烧杯须用滤液清洗几次或烘干),吸取10 mL清液测钛,测定步骤同前总钛的测定,但铝片量1 g即可(注:当样品出现穿滤情况时必须反复过滤直至清澈为止才能吸取测定)。

$$\text{可溶钛}(\text{g/L}) = \frac{C \times V \times 0.0799}{10/100 \times 10} \times 1000 \quad (2)$$

3) 水解率的计算

$$\text{水解率}(\%) = \frac{\text{浆料总钛} - \text{可溶钛}}{\text{浆料总钛}} \times 100 \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 总钛对水解率的影响

取 $F=1.9$,铁钛比为0.3,三价钛为1.5 g/L,总钛为205 g/L的钛液稀释到不同浓度,然后按1.2节的方法进行水解操作,稀释水加入量按水解结束体积与水解前体积比为1.17加入,水解结束检测水解率,结果见表1。

从表1可见,在加入相同稀释水的前提下,随总钛浓度的降低,水解率呈上升趋势。在 F 值和铁钛

比相同的前提下,总钛浓度降低导致钛液稳定性下降,水解速率变快,达到平衡的时间缩短,同时由于稀释比例相同,最终平衡时低浓度钛液水解的游离酸浓度更低,水解更彻底。

表1 总钛浓度对水解率的影响

Table 1 Effect of titanium dioxide concentration on hydrolysis rate

编号	总钛浓度/(g·L ⁻¹)	水解率/%
1	205	96.02
2	200	96.15
3	195	96.24
4	190	96.31
5	185	96.43
6	180	96.55

2.2 F值对水解率的影响

使用190 g/L钛液,晶种加量均为2.0%,调节浓钛液F值进行试验,试验结果见图1。

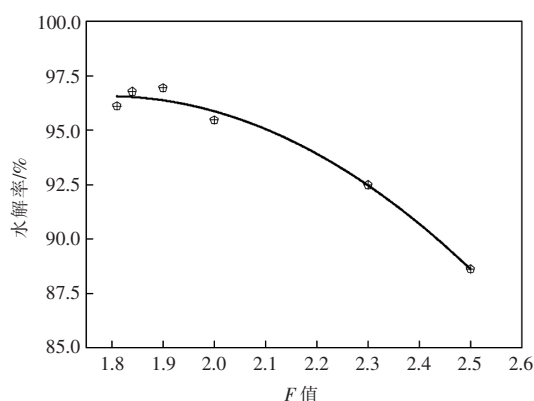


图1 F值对水解的影响

Fig.1 Effect of F value on hydrolysis rate

从图1可见,随着F值的增加,水解率下降,特别是F值超过2.0以后水解率急剧下降。F值的增加导致钛液稳定性增加,其它条件不变时导致其水解速率降低,变灰缓慢,粒子变大,同时水解终点的酸浓度大,水解反应不易向正方向进行,使得相同二氧化钛浓度条件下水解率降低,为保证水解率,钛液F值控制在1.80~1.95比较合适。

2.3 铁钛比对水解率的影响

采用外加晶种方式进行水解,钛液浓度为195 g/L,选择不同铁钛比进行试验,水解结束样品指标见图2。

从图2可见,随着铁钛比增加水解率呈现下降趋势。铁钛比的增加会导致总离子强度增大,钛液

比重和黏度变大,粒子扩散速率降低,从而水解速率降低,水解达到平衡的时间延长,因而在不改变水解时间的前提下提高铁钛比,水解未达到平衡,水解率下降,因此高铁钛比的钛液水解可以适当延长水解时间,使其尽可能接近水解平衡点。

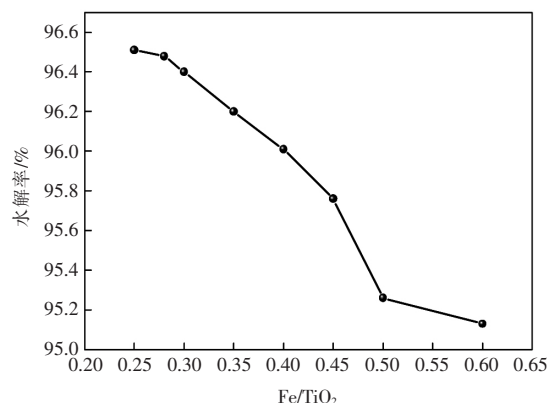


图2 铁钛比对水解率的影响

Fig.2 Effect of Fe/TiO₂ ratio on hydrolysis rate

2.4 三价钛含量对水解率的影响

采用外加晶种方式进行水解,钛液浓度为195 g/L, F值为1.9,铁钛比为0.30,选择不同三价钛含量钛液进行试验,水解结束样品指标见图3。

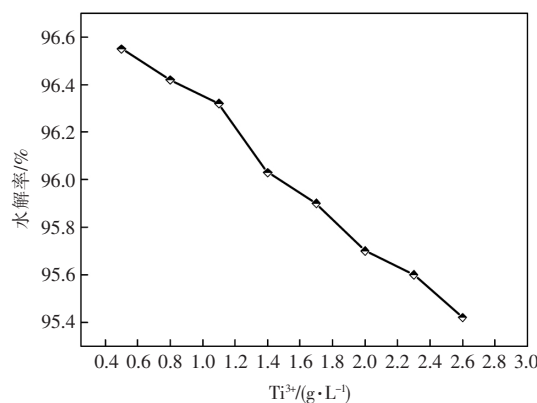


图3 三价钛浓度对水解率的影响

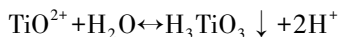
Fig.3 Effect of Ti³⁺ concentration on hydrolysis rate

从图3可见,随着三价钛含量的提高,水解率逐渐下降。水解过程未被氧化部分的三价钛在钛液水解过程中是不参与水解的,因此三价钛含量的增加,导致总钛中实际参与水解的钛变少,因而最终水解率下降。

2.5 钛液指标对水解率的影响机理分析

设钛液初始二氧化钛浓度为 C_0 ,钛液体积为 V ,水

解反应达到平衡时液相中的二氧化钛浓度为 C_T , 三价钛浓度为 $C_{Ti^{3+}}$; 氢离子浓度为 C_{H^+} , 钛液体积为 nV , 水解率为 η , 水解常数为 K_h , 根据水解平衡方程:



水解常数:

$$K_h = \frac{C_{H_3TiO_3} \times C_{H^+}^2}{C_T} \quad (4)$$

当水解达到平衡时,可近似认为有效酸完全以游离酸的形式存在,结合 F 值定义(与钛结合的酸和游离酸之和(有效酸)与总钛的比值),因此有:

$$C_{H^+} = 2C_{H_2SO_4} \approx \frac{2FC_0V}{98nV} = \frac{FC_0}{49n} \quad (5)$$

$$\eta = 1 - \frac{(C_T + C_{Ti^{3+}})nV}{C_0V} = 1 - \frac{n(C_T + C_{Ti^{3+}})}{C_0} \quad (6)$$

将(4)(5)代入式(6)可得到:

$$\eta = 1 - \frac{C_{H_3TiO_3} F^2 \times C_0}{2 \cdot 401 K_h n^2} - \frac{n C_{Ti^{3+}}}{C_0} \quad (7)$$

由于在一定温度下水解常数和偏钛酸的溶解度

为常数,令 $K = \frac{C_{H_3TiO_3}}{2 \cdot 401 K_h}$

$$\eta = 1 - K \frac{F^2 C_0}{n^2} - \frac{n C_{Ti^{3+}}}{C_0} \quad (8)$$

式中, C_0 为初始钛液总钛浓度, g/L; F 为钛液 F 值; $C_{Ti^{3+}}$ 为水解结束三价钛浓度, g/L; n 为水解结束时与水解前的体积比; η 为水解率; K 为与水解常数相关的常数。

由式(8)可知,在相同稀释比下,水解达到平衡时的水解率与总钛浓度和 F 值平方乘积成线性关系,其截距与三价钛含量有关。由此可以理论上解释前面试验结果中总钛浓度、 F 值和三价钛对水解率的影响规律。在相同温度和三价钛含量的条件下达到水解平衡时的水解率与稀释倍数 n 、初始浓度 C_0 和 F 值相关。 F 值的平方和总钛浓度与水解率呈负相关,与稀释倍数的平方成正相关。特别是 F 值和稀释倍数对水解率影响很大。水解率还和三价钛有关,由于三价钛不参与水解,而测量中的总钛又包括了三价钛。因此钛液中三价钛越高,不参与水解的部分越多,其水解率就越低。

式(8)是达到水解平衡时的理论水解率,但实际生产中,水解是按时间来控制的,通常二沸保持沸腾 3.5 h 判定水解结束。这个时候水解不一定达到真正的水解平衡,因此通过进一步延长水解时间也可能进一步提高水解率,特别是在铁钛比较高的钛液水解时,由于黏度和比重大,离子扩散速率降低导致水解速率降低,其达到水解平衡需要更长的时间,因此在相同水解时间下表现为高铁钛比的钛液水解率低。

3 结论

1) 钛液指标对钛液水解率有显著影响。在稀释比和其它钛液指标不变的情况下,水解率随钛液浓度、 F 值、铁钛比、三价钛浓度的增加而降低。

2) 水解达到平衡时的水解率与总钛浓度和 F 值平方乘积成线性关系,其截距与三价钛含量有关。

参考文献

- [1] Wu Jianchun, Wang Bin. Influence of hydrolysis process of titanium sulfate solution on performance of metatitanic acid [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(8): 33-35.
(吴健春,王斌.钛液水解工艺对偏钛酸性能的影响[J].无机盐工业,2013,45(8):33-35.)
- [2] Lu Ruifang. Analysis of the impact of hydrolysis process on the grey point [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(6): 27-32.
(路瑞芳.水解工艺对灰点判定的影响[J].钢铁钒钛,2017,38(6):27-32.)
- [3] Zhang Guiwen, Liu Xinwen. Factors affecting the hydrolysis of titanium dioxide [J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(23): 121-122.
(张桂文,刘新文.影响钛白水水解的因素探讨[J].广东化工,2013,40(23):121-122.)
- [4] Yu Xuemei, Jiang Yanhong, Zhang Linjie. The status quo of sulfuric acid method titanium dioxide hydrolysis technology [J]. China Well and Rock Salt, 2013, 44(3): 11-14.
(余雪梅,江艳红,张琳洁.硫酸法钛白水水解的工艺技术现状[J].中国井矿盐,2013,44(3):11-14.)
- [5] Liu Cuicui, Liang Bin, Lü Li et al. Effect of feed rate on the hydrolysis of titanyl sulfate solutions with low titanium concentration [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(2): 21-26.
(刘翠翠,梁斌,吕莉,等.加料速率对低浓度钛液水解的影响[J].钢铁钒钛,2016,37(2):21-26.)

编辑 杨冬梅