

钒钛分离与提取

攀枝花钛渣 NaOH 分解-HCl 浸出 制备 TiO₂ 的工艺研究

刘松良¹, 孙林², 王进军², 王志煜²

(1. 海军驻沈阳地区航空军事代表室, 辽宁 沈阳 110000; 2. 东北大学冶金物理化学研究所, 辽宁 沈阳 110006)

摘要: 以攀枝花钛渣为原料, 采用 NaOH 分解-HCl 浸出的方法制备 TiO₂。通过 XRD 射线衍射手段分析钛渣被 NaOH 分解过程中的物相变化。结果表明: NaOH 分解钛渣是分步进行的, 即 M_3O_5 ($M = Fe^{2+}, Ti^{3+}, Ti^{4+}$) $\rightarrow Fe_3Ti_3O_{10} \rightarrow Fe_2TiO_5 \rightarrow \alpha-NaFeO_2, Na_2TiO_3$ 。在 HCl 浸出制备 TiO₂ 的试验中, 分析盐酸浓度、加铁量、溶液 pH 值、沉积温度和沉积时间等因素对最终样品 TiO₂ 含量的影响。通过优化试验, 确定最优工艺条件为: 沉积温度 45 °C、沉积时间 40 min、盐酸浓度 5 mol/L、加铁粉量 0.6 g、溶液 pH=2。按照最佳条件进行验证试验, 所制备样品 TiO₂ 含量达 98.36%。

关键词: TiO₂; 钛渣; NaOH 分解-HCl 浸出; 物相

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019)03-0001-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.03.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of TiO₂ from Panzhihua Titanium Slag by NaOH Decomposing-HCl Leaching

Liu Songliang¹, Sun Lin², Wang Jinjun², Wang Zhiyu²

(1. Naval Aeronautic Military Representative Office in Shenyang, Shenyang 110000, Liaoning, China; 2. Institute of Metallurgical Physical Chemistry, Northeastern University, Shenyang 110006, Liaoning, China)

Abstract: TiO₂ was prepared by a process of NaOH decomposing-HCl leaching with titanium slag from Panzhihua as raw material. The phase transformations of titanium slag during NaOH decomposition were analyzed using XRD. The results suggest that the decomposition of titanium slag by NaOH is a multistage process, viz. M_3O_5 ($M = Fe^{2+}, Ti^{3+}, Ti^{4+}$) $\rightarrow Fe_3Ti_3O_{10} \rightarrow Fe_2TiO_5 \rightarrow \alpha-NaFeO_2, Na_2TiO_3$. The effects of HCl concentration, amount of Fe additive, solution pH, deposition temperature and time on the content of TiO₂ in the final products were studied during the HCl leaching process. The optimized conditions are determined at HCl concentration of 5 mol/L, Fe addition amount of 0.6 g, deposition time of 40 min, deposition temperature of 45 °C and solution pH=2, with 98.36% of TiO₂ in the final products.

Key words: TiO₂; titanium slag; NaOH decomposing-HCl leaching; phase

0 引言

钛白粉(TiO₂)是重要的化工原料,其光泽度好、密

度适宜、稳定性高,广泛适用于涂料、塑料、造纸和油墨等工业^[1]。世界上90%以上的钛矿用于生产钛白粉,是仅次于合成氨和磷酸的第三大无机化工原料。

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 50874026)。

作者简介: 刘松良(1979—),男,山东宁津人,工程师,主要研究方向: 冶金质量控制, E-mail: ynmwfp@sina.com。

目前,钛白粉工业生产主要采用硫酸法^[2-3]和氯化法^[4-5]。硫酸法是将钛铁矿与浓硫酸进行酸解反应生产硫酸氧钛,经水解生成偏钛酸,再经煅烧、粉碎得到钛白粉产品。硫酸法可以以低价易得的钛铁矿和硫酸为原料,但最大的问题是副产大量的硫酸亚铁和稀硫酸废液,每生产 1 t 钛白粉,需要排放硫酸亚铁 3~4 t 和稀硫酸 8~10 t,这两种副产品销路窄,回收成本高,对环境污染极其严重^[6]。氯化法是一种比较先进的钛白粉生产方法,该方法用氯气分解钛原料,使其中钛化合物转变为四氯化钛,经过提纯的四氯化钛在高温下氧化生成二氧化钛和氯气,二氧化钛经过后处理成为产品钛白粉,而氯气可以循环使用。相对于硫酸法,氯化法钛白粉的生产工艺流程短、三废排量少、产能档次高,但该方法通常以含 TiO_2 90% 以上的高品位金红石或钛渣为原料,且钙、镁总含量必须控制在 0.5% 以内,原料成本高且来源困难^[7]。我国钛资源丰富,但矿石的品位低、 MgO 等杂质含量高、不适宜采用氯化法,因此,探索适合我国钛资源特点的冶金新工艺意义重大。

笔者以攀枝花钛渣为原料,利用 NaOH 分解-HCl 浸出的方法制备 TiO_2 。相对于硫酸法和氯化法,本工艺优势在于使用的化学药品 NaOH 、 HCl 及生成产物 FeCl_3 易于回收利用,同时对原料要求不苛刻。

1 试验

1.1 试验原料

本试验以攀枝花钛渣为原料,其化学和物相组成见表 1、图 1。试验用 NaOH 、 HCl 和 Fe 粉等化学试剂均为分析纯。

表 1 攀枝花钛渣的化学组成

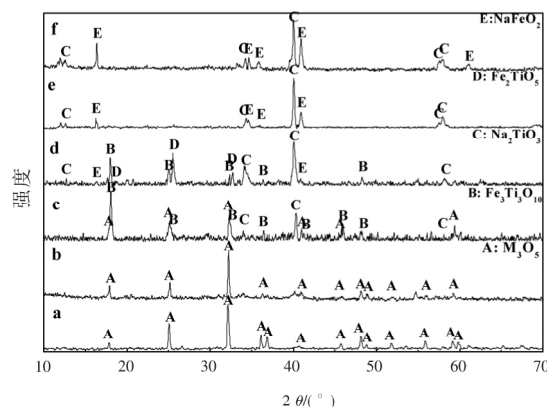
Table 1 Chemical compositions of titanium slag from Panzhihua

TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	CaO	其他
69.6	16.3	7.9	2.0	1.4	1.3	0.8	0.7

1.2 试验方法

NaOH 分解-HCl 浸出制备 TiO_2 的工艺流程见图 2,具体如下:将 4 g 钛渣与 NaOH 混合装入镍坩埚中,然后放置在加热的电阻炉内进行分解反应,达到预定分解时间后,取出镍坩埚,置于空气中冷却;冷却的反应物倒入烧杯里,向烧杯中加入去离

子水洗除未反应完全的 NaOH ,然后离心分离得到分解产物;利用 100 mL 的稀盐酸溶液对分解产物进行溶解,然后向溶液中加入一定量铁粉反应 5 min,若铁粉未反应完全,滤除未反应铁粉;再向溶液中滴加 5 mol/L NaOH 溶液,期间利用 pH 计确定所要达到的 pH 值;在磁力搅拌环境下沉积一定时间,生成的沉淀被离心分离,在 900 °C 焙烧 4 h 后得到最终样品。



a: 钛渣; b: 300 °C; c: 400 °C; d: 500 °C; e: 600 °C; f: 700 °C

图 1 钛渣与 NaOH (质量比 1 : 2) 在不同温度下反应 2 h 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of titanium slag and titanium slag reacting with NaOH (the mass ratio of 1 : 2) at different temperatures for 2 h

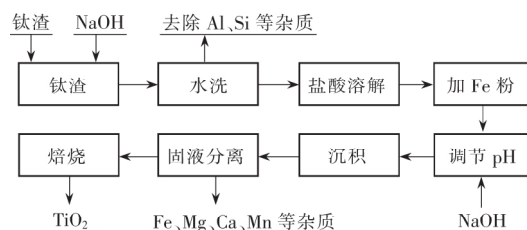


图 2 NaOH 分解-HCl 浸出制备 TiO_2 流程

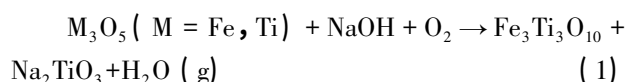
Fig.2 Flow sheet of the process of NaOH decomposition-HCl leaching

2 结果与讨论

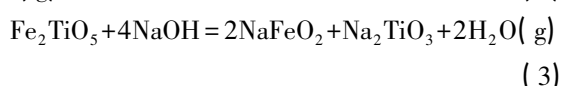
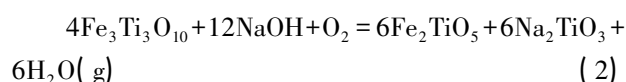
2.1 NaOH 分解钛渣反应历程

钛渣与 NaOH 在 300~700 °C 的温度下反应 2 h,为避免反应物与水发生水解反应,用无水乙醇洗除未反应的 NaOH 。图 1 显示了不同温度下 NaOH 分解钛渣所得产物的 XRD 谱图。由图 1 可见:攀枝花钛渣的主相为假板钛矿结构的黑钛石固熔体 M_3O_5 ($\text{M}=\text{Ti}^{4+}$ 、 Ti^{3+} 、 Fe^{2+})^[8]。在 300 °C 的分解温度下,黑钛石相未发生明显变化(见图 1b);当分解温

度达到 400 °C 时, M₃O₅ 减少, 产物中出现 Fe₃Ti₃O₁₀ 和 Na₂TiO₃ 的衍射峰(见图 1c)。Na₂TiO₃ 的生成表明黑钛石固熔体中的 TiO₂ 先与 NaOH 反应。Fe₃Ti₃O₁₀ 是钛渣分解过程中的中间产物, 该化合物中的 Fe 分别显 +2 和 +3 价, Ti 显 +4 价, 所以 Fe₃Ti₃O₁₀ 的生成表明钛渣被 NaOH 分解的同时也与空气中的 O₂ 发生氧化反应。值得指出的是: 氧化反应在钛渣的分解过程中可能扮演着重要的角色。这是因为氧化的过程中, 氧原子进入到假板钛矿晶格中, 破坏临近 Ti⁴⁺ 与氧离子之间的电离平衡, 从而增加了 Ti⁴⁺ 活性, 加快黑钛石固熔体中 TiO₂ 转化为 Na₂TiO₃。根据上述分析, 钛渣与 NaOH 早期的分解反应可以表示为反应式(1)。



随着分解温度提高至 500 °C 后, 分解产物主要由 Fe₃Ti₃O₁₀、Fe₂TiO₅、Na₂TiO₃ 和 NaFeO₂ 构成(见图 1d)。Fe₂TiO₅ 是 Fe₃Ti₃O₁₀ 的再分解产物。该结果表明: Fe₃Ti₃O₁₀ 中的 TiO₂ 将继续与 NaOH 反应生成 Na₂TiO₃ 和 Fe₂TiO₅(如式 2)。而 NaFeO₂ 是 Fe₂TiO₅ 与 NaOH 的反应产物, 其化学反应如式(3)所示。



当反应温度升高至 600 °C 后, 反应产物主要由 Na₂TiO₃ 和 NaFeO₂ 构成。继续升高温度至 700 °C, 反应产物变化不明显。

2.2 HCl 浸出制备 TiO₂

钛渣与 NaOH 在 600 °C 反应 2 h, 经水洗后所得分解产物用于盐酸浸出制备 TiO₂ 的试验。该试验通过加铁粉还原 HCl 溶液中的 Fe³⁺ 为 Fe²⁺, 再调节 pH 值, 使溶液中的钛形成沉淀而铁仍以 Fe²⁺ 的形式存在于溶液中, 以此达到铁钛分离的目的。本试验首先对盐酸浓度、加铁量、溶液 pH、沉积时间、沉积温度等因素进行分析。

2.2.1 盐酸浓度的影响

通过改变盐酸溶液的浓度, 考察盐酸浓度对所制备样品 TiO₂ 含量的影响, 结果如图 3 所示。固定条件: 加铁量 0.4 g、溶液 pH 值 2、沉积温度 40 °C、沉积时间 20 min。

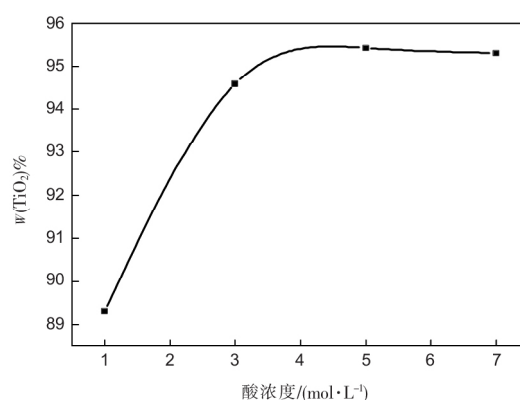


图3 TiO₂ 含量随 HCl 浓度的变化曲线

Fig.3 Variation of TiO₂ content with the HCl concentration

由图 3 可见: 二氧化钛的含量随着盐酸浓度的提高而增加; 当盐酸浓度超过 3 mol/L 后, 二氧化钛含量变化不明显。盐酸溶液浓度主要影响分解产物的溶解程度。当盐酸浓度较低时, 有一部分分解产物未完全溶解而留在最终产品中, 从而导致样品 TiO₂ 含量较低。

2.2.2 加铁量的影响

通过改变加铁量, 考察加铁量对所制备样品 TiO₂ 含量的影响。试验条件如下: 盐酸浓度 6 mol/L、沉积温度 40 °C、沉积时间 20 min、溶液 pH 值 2。图 4 显示所制备样品中 TiO₂ 含量随着加铁量的变化曲线。

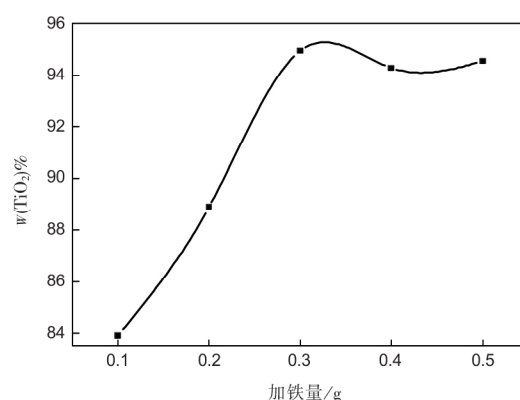


图4 TiO₂ 含量随铁粉加入量的变化曲线

Fig.4 Variation of TiO₂ content with the Fe additive

由图 4 可见: 所制备样品中 TiO₂ 含量随着铁粉加入量的增加而增大, 当铁粉加入量达到 0.3 g 后, TiO₂ 含量变化不明显。加入铁粉的目的是还原溶

液中的 Fe^{3+} 离子。经过计算,酸浸液中含铁量约为 0.1 mol/L ,当 Fe 粉加入量低于 0.2 g 时,不足以使溶液中的 Fe^{3+} 完全还原。尽管铁粉的过量加入使得溶液中铁离子浓度增加,但并未明显影响最终产品的 TiO_2 含量。试验中发现,铁粉加入一定量之后,溶液由绿色变为紫色,这是因为溶液中的 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 后,剩余的还原铁粉会还原 TiO^{2+} 为 Ti^{3+} 。 Ti^{3+} 的还原性强于 Fe^{2+} , Fe^{2+} 容易被空气中的 O_2 氧化,而 Ti^{3+} 会抑制这种氧化反应的发生。因此,加入过量铁粉在一定程度上有利于铁和钛的分离。

2.2.3 pH 值的影响

通过改变溶液 pH 值,分析 pH 值对所制备样品中 TiO_2 含量的影响。试验条件如下:盐酸浓度 6 mol/L 、沉积时间 20 min 、沉积温度 40°C 、加铁量 0.4 g 。图 5 显示的是所制备样品中 TiO_2 含量与溶液 pH 值关系的变化曲线。

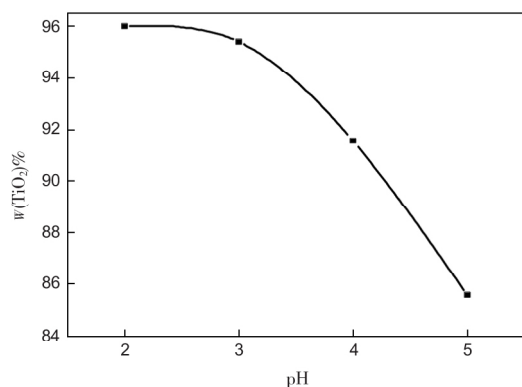


图 5 TiO_2 含量随 pH 的变化曲线

Fig.5 Variation of TiO_2 content with the final pH

由图 5 可见:样品中 TiO_2 含量随着溶液 pH 值的升高而降低。在本试验中, 5 mol/L 的 NaOH 溶液被用于调节 pH 值,在滴入 NaOH 的过程中,由于局部 OH^- 浓度较大,会导致 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的生成。随着 pH 值的增加, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在溶液中的稳定性增大,使其溶解变得困难而留在产品中,导致样品 TiO_2 含量较低。

2.2.4 沉积温度的影响

通过改变沉积温度,分析沉积温度对所制备样品 TiO_2 含量的影响。试验条件如下:盐酸浓度 6 mol/L 、沉积时间 20 min 、加铁量 0.4 g 、溶液 pH 值 2。图 6 显示的是所制备样品中 TiO_2 含量随着沉积温度的变化曲线。

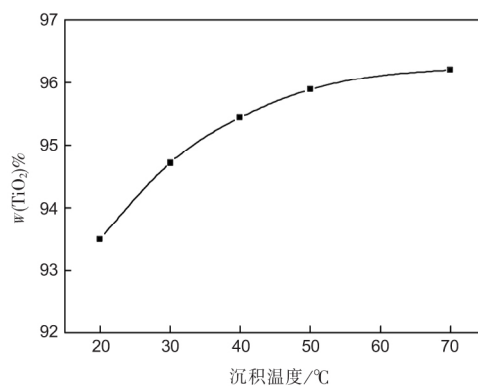


图 6 TiO_2 含量随沉积温度的变化曲线

Fig.6 Variation of TiO_2 content with the deposition temperature

由图 6 可见:样品中二氧化钛的含量随着沉积温度的提高而增加,当沉积温度达到 50°C 时,二氧化钛含量变化不明显。

2.2.5 沉积时间的影响

通过沉积时间的改变,考察沉积时间对样品中 TiO_2 含量的影响。试验条件如下:盐酸浓度 6 mol/L 、沉积温度 40°C 、加铁量 0.4 g 、溶液 pH 值 2,考察沉积时间分别为 5 、 10 、 20 、 30 、 40 min 时,最终所得样品中 TiO_2 含量的变化如图 7 所示。

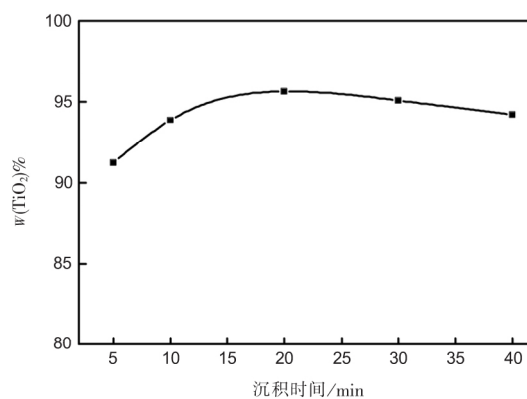


图 7 含量随沉积时间的变化曲线

Fig.7 Variation of TiO_2 content with the deposition time

由图 7 可见:沉积时间为 $5 \sim 20 \text{ min}$ 时,所制备样品中 TiO_2 含量随着沉积时间的延长而增加;继续增加沉积时间, TiO_2 含量出现下降趋势。增加沉积时间可以使得 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀溶解更加完全,但是过长的沉积时间会导致溶液中的 Fe^{2+} 重新被空气中的氧气氧化,从而导致 TiO_2 含量的降低。

2.3 正交试验及验证试验

在单因素试验的基础上,设计正交试验,因素和水平见表 2。以 TiO₂ 含量为评价指标,试验结果如表 3 所示。采取极差法对正交试验结果进行

统计分析,由极差 R 的大小可知: 在各因素选定的范围内,影响样品中 TiO₂ 含量的各因素主次关系为: 溶液 pH 值>沉积温度>沉积时间>加铁量>盐酸浓度。

表 2 正交试验因素及水平
Table 2 Orthogonal test factors and levels

水平	初始酸浓度(A) / (mol · L ⁻¹)	沉积温度 (B) /℃	沉积时间 (C) /min	加 Fe 量 (D) /g	溶液 pH 值 (E)
1	3	35	10	0.2	2
2	4	45	20	0.3	3
3	5	55	30	0.4	4
4	6	65	40	0.5	5
5	7	75	50	0.6	6

表 3 正交试验结果和分析
Table 3 Results and analysis of the orthogonal tests

试验号	A	B	C	D	E	$w(\text{TiO}_2) / \%$
1	3	35	10	0.4	2	89.47
2	3	45	20	0.5	3	93.73
3	3	55	30	0.6	4	88.35
4	3	65	40	0.7	5	84.45
5	3	75	50	0.8	6	69.08
6	4	35	20	0.6	5	84.78
7	4	45	30	0.7	6	69.66
8	4	55	40	0.8	2	96.67
9	4	65	50	0.4	3	94.6
10	4	75	10	0.5	4	85.06
11	5	35	30	0.8	3	94.38
12	5	45	40	0.4	4	90.61
13	5	55	50	0.5	5	84.22
14	5	65	10	0.6	6	68.67
15	5	75	20	0.7	2	96.35
16	6	55	20	0.4	6	66.86
17	6	65	30	0.5	2	95.93
18	6	75	40	0.6	3	95.38
19	6	35	50	0.7	4	88.03
20	6	45	10	0.8	5	86.64
21	7	65	20	0.8	4	90.02
22	7	75	30	0.4	5	86.08
23	7	35	40	0.5	6	67.99
24	7	45	50	0.6	2	95.72
25	7	55	10	0.7	3	94.21
均值 1	425.08	424.74	424.05	427.62	474.14	
均值 2	430.86	436.36	431.83	426.93	472.3	
均值 3	434.23	430.31	434.4	432.99	442.07	
均值 4	432.84	433.67	435.1	432.7	426.26	
极差 R	1.79	2.32	2.21	1.97	26.34	

根据正交试验结果,得到的效应曲线显示在图 8 中。根据图 8 的结果,得到制备 TiO₂ 的最佳试验条件为: 沉积温度 45 ℃、沉积时间 40 min、盐酸浓度 5

mol/L、加铁粉量 0.6 g、溶液 pH=2。按照最佳条件进行验证试验,所制备样品中 TiO₂ 含量可达 98.36%。

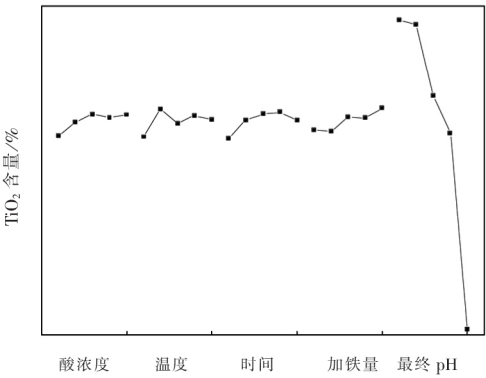


图 8 各因素影响趋势
Fig.8 Influence trend of factors

3 结论

1) 钛渣的主相黑钛石固溶体与 NaOH 分解反应是分步进行的。首先,黑钛石固溶体与 NaOH 反应生成 Fe₃Ti₃O₁₀ 和 Na₂TiO₃; 然后,Fe₃Ti₃O₁₀ 与 NaOH 进一步反应,生成 Fe₂TiO₅ 和 Na₂TiO₃; 最终,Fe₂TiO₅ 被 NaOH 分解为 Na₂TiO₃ 和 NaFeO₂。

2) 采用加铁粉和调节 pH 值等手段实现了铁和钛的有效分离。盐酸浓度、加铁量、沉积时间、沉积温度和溶液 pH 值等是影响铁钛分离效果的主要因素。以最终产品中 TiO₂ 含量为评价指标,通过正交实验,得到制备 TiO₂ 最佳条件为: 沉积温度 45 ℃, 沉积时间 40 min, 盐酸浓度 5 mol/L, 加铁粉量 0.6 g, 溶液 pH=2。在该最优条件下所制备样品 TiO₂ 含量可达 98.36%。

参考文献

- [1] Mo Wei, Deng Guozhu, Luo Fangcheng. Titanium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998.
(莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.)
- [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] Chernet T. Applied mineralogical studies on Australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behaviour in the sulphate process [J]. Minerals Engineering, 1999, 12(5): 485–495.
- [4] Richard H W, Gregory J, William H G, et al. First-principles thermochemistry for the production of TiO_2 from TiCl_4 [J]. Physical Chemistry, 2007, 111(18): 3560–3567.
- [5] Moon J, Hedman H P, Kemell M, et al. A study of monitoring hydrogen using mesoporous TiO_2 synthesized by anodization [J]. Sensors Actuators B: Chemistry, 2013, 189: 246–254.
- [6] Tang Zhengning. Production and environmental control of titanium dioxide [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
(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.)
- [7] Yang Baoxiang. Present situation of direct reduction ironmaking and selection of treatment technology for Panzhihua vanadium titanomagnetite [J]. Panzhihua Sci-tech & Information, 2010, 31(3): 4–8.
(杨保祥. 直接还原炼铁工艺现状及攀枝花钒钛磁铁矿处理工艺选择 [J]. 攀枝花科技与信息, 2010, 31(3): 4–8.)
- [8] Lei Ting, Mi Jiarong, Zhou Lin, et al. Study on phase compositions and removal impurities mechanism of electro-titanium slag [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31: 93–98.
(雷霆, 米家蓉, 周林, 等. 电炉钛渣相组成和除杂机制研究 [J]. 稀有金属, 2007, 31: 93–98.)

编辑 杨冬梅

第五届钒产业先进技术交流征文通知(第一轮)

为了持续推进钒资源高效、清洁分离提取及钒制品绿色制造,提升我国钒资源综合利用、工艺装备开发、清洁生产技术水平,钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟定于 2019 年 8 月 19~21 日在北京主办“第五届钒产业先进技术交流会议”。

会议以“钒高效提取分离与绿色智能制造”为主题,邀请高等院校、科研院所、生产企业的知名专家、教授学者、研发人员到会交流,深入研讨,打造我国钒产业技术交流平台,携手推进钒产业高质量绿色发展。

欢迎国内外该领域科研、生产、应用以及其他相关人员踊跃投稿并参会交流,共同探求行业发展方向,分享最新学术进展。

征文范围

- 1、铁水提钒、钒钛磁铁矿提钒、石煤提钒、钒渣制取氧化钒工艺技术
- 2、钒化工产品制备工艺、技术、装备
- 3、钒合金制取工艺、技术、装备
- 4、高纯钒、钒电池电解液及功能材料研究开发
- 5、钒(合金)制品的应用
- 6、钒铬分离提取钒铬工艺及科学问题
- 7、钒产业固废资源化利用工艺、技术、装备
- 8、其它钒产业高效、清洁、可持续发展相关的工艺技术

请将论文全文及论文作者回执表投递到邮箱 v_tech2019@163.com, 征稿截止日期: 2019 年 7 月 30 日前。

联系方式

中国科学院过程工程研究所:

乔 珊 18518689352, shqiao@ipe.ac.cn

承德钢铁集团有限公司:

祁 健 15231436786, qj0011@126.com

钒钛资源综合利用国家重点实验室:

弓丽霞 18982340891, glxequ@163.com

四川省金属学会:

唐忠斌 13808181732, scjsxh@126.com