

高钛高炉渣硫酸酸浸液沸腾水解制备 二氧化钛的研究

黄 晨^{1,2}, 何思祺³, 唐玉梅^{1,2}, 王 岩^{1*}, 孙红娟

(1. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621000; 2. 固体废物处理与资源化省部共建教育部重点实验室, 四川 绵阳 621000; 3. 绵阳师范学院资源环境工程学院, 四川 绵阳 621000)

摘 要: 针对攀西地区高钛高炉渣有效处理不全面等问题, 采用硫酸法对其钛组分进行提取, 探究酸浸液沸腾水解过程中底液 pH 值、水解温度、加料速率、陈化时间以及二沸时间对 Ti^{4+} 的水解率以及水解产物结构的影响, 确定了最优水解条件。结果表明: 底液 pH 值、水解温度、陈化时间对水解率及水解产物具有显著影响, 底液 pH 值、加料速率以及陈化时间与水解产物的尺寸大小、分散性呈正相关, 水解温度则与其呈负相关, 二沸时间对其影响较小。最优水解条件为底液 pH 值 1.7、水解温度 105 °C、加料速率 6.6 mL/min、陈化时间 25 min、二沸时间 60 min, 在此条件下 Ti 组分的水解率为 90.71%, 获得的偏钛酸经高温煅烧后为锐钛矿型二氧化钛, 性能指标满足非颜料用二氧化钛的国家标准。

关键词: 二氧化钛; 高钛高炉渣; 硫酸; 酸浸液; 沸腾水解; 水解率

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)03-0044-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Preparation of titanium dioxide from acid leaching solution of high titanium blast furnace slag by boiling hydrolysis

Huang Chen^{1,2}, He Siqu³, Tang Yumei^{1,2}, Wang Yan^{1*}, Sun Hongjuan

(1. School of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, Sichuan, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Education for Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Mianyang 621000, Sichuan, China; 3. College of Resources and Environmental Engineering, Mianyang Normal University, Mianyang 621000, Sichuan, China)

Abstract: In order to solve the problem of incomplete treatment of high titanium blast furnace slag in Panxi area, the titanium component was extracted by sulfuric acid, and the effects of pH value of base liquid, hydrolysis temperature, feeding rate, aging time and second-boiling time on the hydrolysis rate of Ti^{4+} and the structure of hydrolysate were investigated. The results show that the pH value of base liquid, the hydrolysis temperature and the aging time have significant effects on the hydrolysis rate and the hydrolysate structure. pH value of base liquid, feeding rate and aging time are positively related to the size and dispersion of the hydrolysate, while the hydrolysis temperature is negatively related to them. The second-boiling time has little effect on the size and dispersion of the hydrolysate. The optimal hydrolysis conditions are pH=1.7, hydrolysis temperature of 105 °C, feeding rate of 6.6 mL/min,

收稿日期: 2021-04-14

作者简介: 黄晨(2000—), 女, 江苏徐州人, 研究领域为工业固废资源化处理, E-mail: yebuer@qq.com; * 通讯作者: 王岩, 助教, 长期从事环境污染调控与生态修复, E-mail: 741372147@qq.com。

aging time of 25 min and second-boiling time of 60 min. Under the optimum conditions, the hydrolysis rate of Ti component is 90.71%. After calcination at high temperature, the obtained metatitanic acid transforms into anatase titanium dioxide, meeting the national standard of non-pigment titanium dioxide.

Key words: titanium dioxide, high titanium blast furnace slag, sulfuric acid, leaching solution, boiling hydrolysis, hydrolysis ratio

0 引言

攀枝花地区蕴含丰富的钒钛磁铁矿资源,作为我国重要的钢铁供应城市,其钢铁的生产量呈现逐年上升趋势。钒钛磁铁矿在进行高炉炼铁时会产生一种工业固体废弃物——高钛高炉渣,目前,对于高钛高炉渣的处置方式多为渣场堆积^[1],据不完全统计,目前堆积量已高达6 000万t,并以每年360万t的速度不断递增^[2]。高钛高炉渣的大量堆积不仅浪费土地,同时也对周边环境构成了严重的污染和威胁,但同时高钛高炉渣也是一种重要的二次资源,可以运用于多个领域。因其富含大量的有价组分,可作为多种化工粉体的原料^[3-4]。为了避免高钛高炉渣对环境的污染,实现对其的综合利用和深度开发,高效回收渣中的有价组分,特别是价值最高的Ti组分具有重要的意义。

针对高钛高炉渣这一独特资源,我国从60年代起就开始了对其Ti组分资源化利用的研究,其中硫酸法提钛相对于其他提钛工艺而言,具有生产成本低、提取率以及组分利用率高等优势^[5]。主要的工艺是采用硫酸处理高钛高炉渣将其中的Ti组分转化为可溶盐形态并使之进入溶液中,后续通过水解制备出钛白粉。研究表明^[6-7],水解过程是硫酸法提钛制备钛白粉的关键核心步骤,在水解过程中,水解工艺参数对产物有着重要影响,可直接影响水解产物偏钛酸的粒子形状、粒度及粒度分布,进而影响偏钛酸杂质吸附即偏钛酸的纯度,而偏钛酸的纯度将最终决定TiO₂的组成、结构与性能,从而影响钛白粉的质量^[8-9]。国内科研人员对此进行了大量的研究工作,梁焕龙^[10]、田从学^[11]等以H⁺浓度、温度、保温时间为探讨因素开展试验,研究上述因素对钛液水解率的影响,以获得纯度较高的TiO₂,但探究因素较少、判定水解效果的角度单一,对于水解过程的研究并不全面。

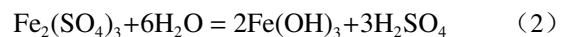
不同于同类研究,笔者着重于研究离子的水解过程,且探讨因素、分析角度较为全面。试验针对TiOSO₄在高温沸腾时可以水解的特性^[12],在提高水

解率的基础上,对Ti进行分离沉淀研究,探讨底液pH值、水解温度、加料速率、陈化时间以及二沸时间对Ti水解效果的影响,从水解率、产物白度、粒径多方面判定水解效果,最终获得生成偏钛酸的最优化水解条件。采用沸腾水解代替湿法冶金中的中和水解,以低浓度钛液为水解原料,不需要添加额外的酸或者碱试剂,可以降低成本,减少二次污染,具备相关领域的领先性。

1 试验

1.1 原理

试验过程中目标组分Ti⁴⁺与水分子发生的主要化学反应如式(1)所示,但因工艺条件的变化试验过程中可能会出现杂质组分,如Fe³⁺的水解沉淀,化学反应如式(2)所示。



1.2 原料性质及准备过程

原料:水淬型高钛高炉渣经浓硫酸焙烧、稀硫酸浸取后所获得的酸浸液,主要含有的金属阳离子及含量见表1。

表1 高钛高炉渣酸浸液中各金属阳离子浓度
Table 1 Concentration of metal cations in acid leaching solution of high titanium blast furnace slag g/L

Ti ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
33	31	19.2	3.45

原料具体获得方式如下:将来自攀钢的水淬型高钛高炉渣(化学成分见表2)简单除杂、研磨至粒度0.074 mm以下,以摩尔酸渣比1.4的比例混合高钛高炉渣与浓硫酸,在温度130℃的程序高温炉中焙烧40 min获得焙烧渣;焙烧渣冷却至室温后研磨至粒度小于0.15 mm,采用0.6 mol/L的硫酸以液固比6:1对焙烧渣中的Ti组分进行浸出,在60℃下酸浸40 min后获得本文中原料酸浸液。

表2 水淬型高钛高炉渣 XRF 分析
Table 2 XRF analysis of water quenched high titanium blast furnace slag

%

CaO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃
28.08	26.74	19.65	13.86	7.64	1.05	0.79
K ₂ O	MnO	Na ₂ O	F	BaO	SrO	ZrO ₂
0.72	0.64	0.53	0.17	0.07	0.04	0.02

1.3 试验步骤

酸浸液中 Ti⁴⁺水解的过程受诸多因素影响,如底液 pH 影响酸浸液中其他阳离子的水解沉淀从而影响到产物白度值,水解温度、加料速率、陈化时间以及二沸时间,对离子水解率、水解产物颗粒尺寸、颗粒分散性以及均匀性均可产生不同程度的影响。因此,为得到性能良好的钛白粉,采用控制变量的方法,探讨单因素对于水解过程的影响,递进式确定最优水解条件。具体试验步骤如下:

1) 使用浓硫酸(质量分数 98.0%)和超纯水(电阻率>1 800 MΩ·cm)配置成一定 pH 的底液(1.5、1.6、1.7、1.8、1.9),取 100 mL 酸浸液、25 mL 底液分别置于 250 mL 锥形瓶与 200 mL 三口烧瓶中,在集热式恒温加热磁力搅拌器(油浴,DF-101S)中同时加热至 80 ℃;

2) 在 20 r/min 搅拌速度下,利用调速型蠕动泵(BT102S)将酸浸液匀速(3.3、5.0、6.6、10.0 mL/min)加入不同浓度的底液,并维持加料过程中温度恒定为 80 ℃;

3) 待加料完成,调节温度至设定的水解温度(90、95、100、105、115 ℃),保温至混合液褪为灰色立即关闭油浴锅,使体系进入陈化阶段;

4) 陈化一定时间(5、10、20、25、30 min)后,进行二沸处理,即开启油浴锅,再次进行加热与搅拌,当温度升至第一次水解温度时,保温一定时间(30、60、90、120 min)至水解完成;

5) 水解结束后,待水解料浆冷却至室温,对其进行过滤得到水解滤液与水解产物;

6) 对水解产物使用配置的 pH 底液进行酸洗、去离子水水洗,所得即为偏钛酸,离子水解率 $H(\%)$ 采用化学滴定法或 ICP 测定水解前后液相中各离子的含量,计算式如式(3)所示。

$$H(\%) = (M - M_1) / M \times 100\% \quad (3)$$

式中, M 为水解反应前酸浸液中 X 离子组分的总质量, M_1 为水解反应后水解滤液中 X 离子组分剩余的质量。

1.4 样品表征分析

采用红外光谱分析(FTIR)测定钛渣的分子结构;测试仪器为珀金埃尔默仪器有限公司的 Frontier 型傅里叶变换中/远红外光谱仪;测试条件:干燥粉末制样,400~4 000 cm⁻¹ 范围扫描。采用激光粒度测定水解产物的粒径分布,制样方式为取一定量未经过滤的水浸料浆超声分散 15 min 后进行测试,测试仪器为马尔文仪器有限公司的 Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度和电位分析仪,测量范围:0.3 nm~5 μm。采用光学显微镜和 SEM 测定显微形貌,测试仪器为上海光学仪器一厂的 10XB-PC 型金相显微镜和国蔡司仪器公司的 Ultra55 型高分辨冷场发射扫描显微镜。采用白度仪测定白度;测试仪器为上海悦丰仪器仪表有限公司的 SBDY-1P 型白度仪,测试条件为模具填充制样,参比白板蓝光白度 84。

2 结果与讨论

2.1 底液 pH 值对 Ti 组分水解的影响

在水解温度 100 ℃、加料速率 5.0 mL/min、陈化时间 30 min、二沸时间 30 min 的条件下,探讨底液 pH 值对酸浸液中 Ti、Fe 水解效果的影响。

图 1 为不同底液 pH 值下 Ti、Fe 组分水解率及产物白度值,由图 1 可知,当底液 pH≤1.7 时,Fe 组分水解率为 0,未发生水解沉淀,随着底液 pH 的增大 Ti 组分的水解率由 61.97% 增至 84.56%;当底液 pH=1.7 时,Ti 的水解率达到 84.56%,产物白度也基本达到峰值,达 83.8;当底液 pH>1.7 时,Fe 组分开始发生水解,Ti 组分的水解率随着底液 pH 的增大呈现降低后增加的趋势,最低降至 62.03%,最高可达 94.94%。分析原因是在 pH 升至 1.7 后,Fe 组分解率呈上升趋势,即 Fe 组分开始发生水解沉淀,因其与 Ti 组分的水解反应互为竞争关系^[13],又平衡常数 K_{Fe} (0.25×10^{24}) 远远大于平衡常数 K_{Ti} (1×10^{15}),故 Ti 的水解会受制于 Fe 的水解,Ti 的水解率会随着 Fe 的水解率上升而下降。但随着 pH 值

的进一步升高, OH 增多, 反应向着正方向进行, 促进 $TiOSO_4$ 转化为 $Ti(OH)_2$, Ti 组分的水解率因此再次提升。同时随着水解反应的进行, Fe 组分不断水解, 使得产物白度值一直下降, 由 83.8 降至 48。分析不同底液 pH 下水解产物的 XRD 图谱(图 2)可知, 水解产物主要为无定形的偏钛酸与锐钛矿型二氧化钛(少量)。

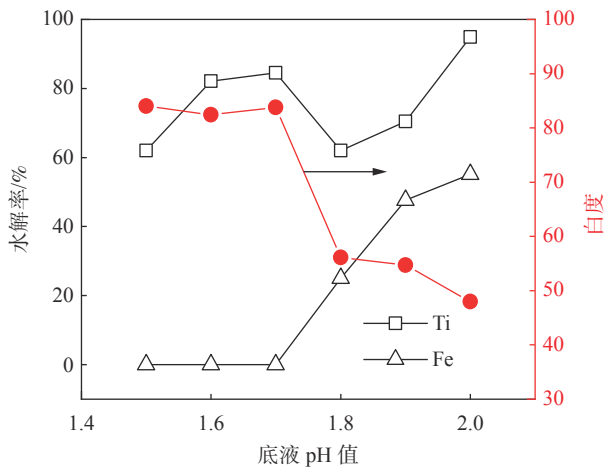


图 1 底液 pH 对 Ti 组分水解率及产物白度的影响

Fig. 1 Effect of pH on hydrolysis rate and whiteness of Ti component

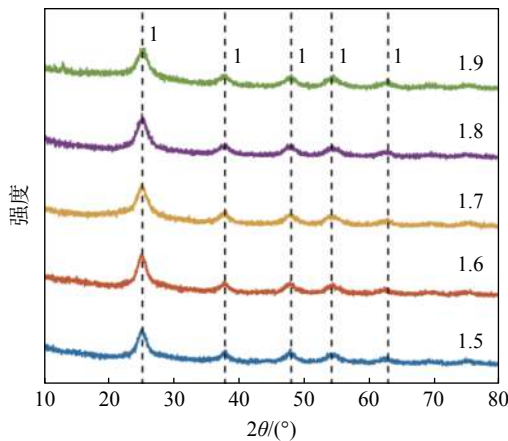


图 2 不同底液 pH 下水解产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of hydrolysis products under different pH conditions

分析不同底液 pH 下水解产物的粒径分布(图 3), 可以看出, 水解产物颗粒的平均粒径以及粒径分布曲线的峰高随着底液 pH 的增加而减小, 且粒径分布的峰宽更宽, 意味着较高 pH 值下, 水解产物颗粒尺寸分布较不均匀。由水解产物光学显微形貌(图 4)可以看出, 水解产物大多以团聚状态出现, 颗粒间存在一定程度的团聚现象。分析原因是, 偏钛酸粒子带有明显胶体性质, 粒子之间容易形成氢键而聚集,

即使采用超声分散无法轻易地破坏此类聚集体^[14]。因此水解产物颗粒的真实尺寸无法被激光粒度仪测试出, 其测试出的粒径结果实际是团聚物的尺寸, 所以水解产物尺寸不均匀性较大。为保证 Ti 组分的高水解率和水解产物的分散性, 同时为避免 Fe 组分发生水解使产物颜色偏黄, 选定 1.7 为最优底液 pH 值。

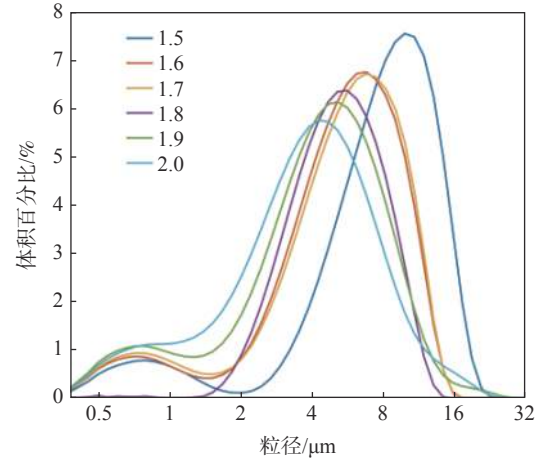


图 3 不同底液 pH 下水解产物的粒径分布

Fig. 3 Size distribution of hydrolysis products under different pH conditions

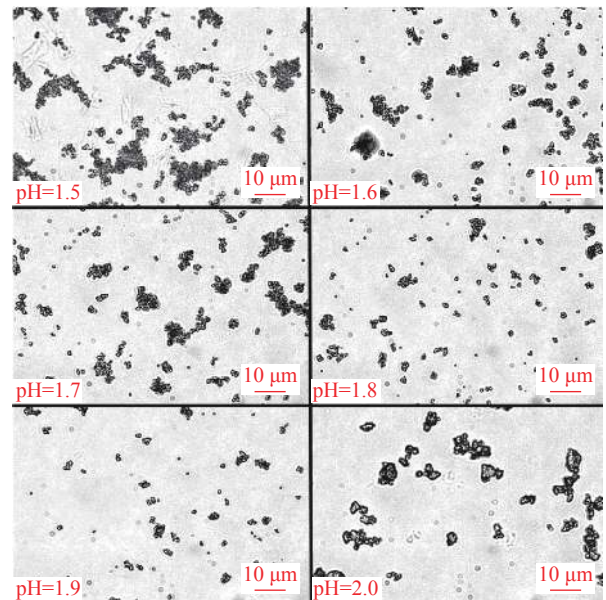


图 4 不同底液 pH 下水解产物的光学显微形貌

Fig. 4 Microstructure of hydrolysis products under different pH conditions

2.2 水解温度对 Ti 组分水解的影响

在已确定的最优条件下, 其他条件不变, 探讨水解温度对酸浸液水解效果的影响。因底液 pH=1.7, Fe 组分在此条件下水解率为 0, 未发生水解沉淀, 不会对 Ti 组分的水解反应产生影响, 故仅探讨不同水

解温度对 Ti 组分水解效果的影响。不同水解温度下 Ti 组分的水解率见图 5, 由图 5 可知, Ti 组分水解率随着水解温度的增加而增大。当水解温度在 90 ~ 105 °C 时, Ti 组分水解率随温度的增加变化幅度较大; 当水解温度达 105 °C 时, 混合液出现微沸现象, Ti 组分水解率可达 91.46%; 当水解温度在 105 ~ 110 °C 时, Ti 组分水解率随温度的增加变化趋势平缓, 无较大变化。分析原因是, 分子的热运动与温度有关, 提高水解温度, 水中各分子无规则运动更加剧烈, 同时水中反应活化分子数量也随之增多, 分子间(Ti^{4+} 与 H_2O)有效碰撞加大, 反应速率因此加快。

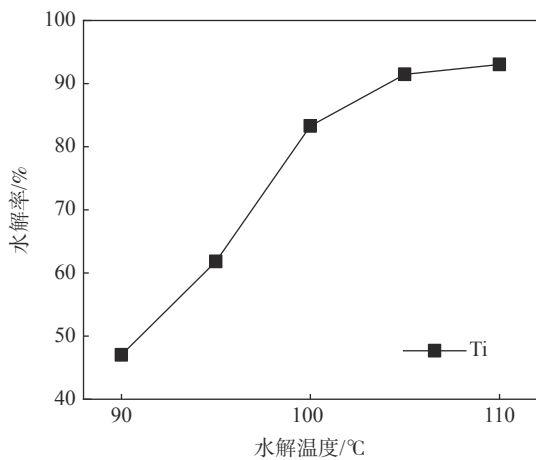


图 5 水解温度对 Ti 组分水解率的影响
Fig. 5 Effect of hydrolysis temperature on hydrolysis rate of Ti component

不同水解温度下水解产物的粒径分布(图 6)表明, 水解产物粒径分布峰形随着水解温度增加而变宽, 表明颗粒尺寸均匀性有所降低, 但较高温度下水解产物平均粒径更小。图 7 为水解温度对水解产物

光学显微形貌的影响结果, 可以看出, 水解温度在 90 ~ 95 °C 时, 此温度段的水解产物相较于其他温度段的水解产物, 其单个颗粒尺寸明显偏大。分析原因是, 体系温度较低时, 混合液中分子扩散速度慢, 相互碰撞次数减少, 能量不易聚集, 成核率低, Ti^{4+} 只能在少量晶核上进行晶体成长, 造成水解产物单个颗粒尺寸较大。水解温度在 100 ~ 105 °C (接近混合液沸点)时, 混合液中分子间有效碰撞次数增多, 成核量相较于低温时较多, 所以形成单个颗粒较小, 比表面积增大, 颗粒间聚集现象较为严重, 团聚物尺寸大小不一。继续增加温度则易造成成核速率大于晶体生长速率^[15], 加重粒径分布不均匀性, 也会导致产物中容易发生团聚的小尺寸颗粒增多, 团聚现象更严重。通过以上分析, 在保证高水解率与粒径分布较为均匀的情况下, 选定 105 °C 为最优水解温度。

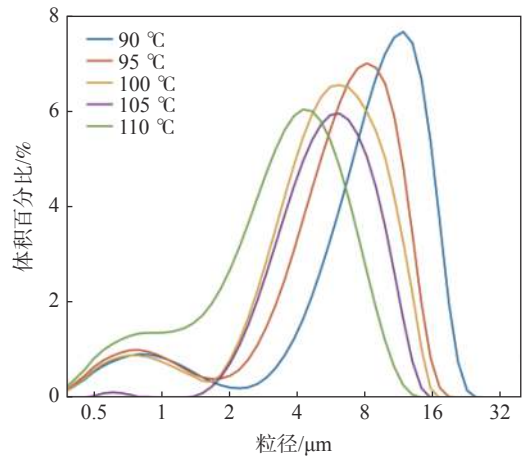


图 6 不同水解温度下水解产物的粒径分布
Fig. 6 Particle size distribution of hydrolysates at different hydrolysis temperatures



图 7 不同水解温度下水解产物的光学显微形貌
Fig. 7 Microstructure of hydrolysates at different hydrolysis temperatures

2.3 加料速率对 Ti 组分水解的影响

在已确定的最优条件下, 其他条件不变, 探讨加料速率对于酸浸液水解的影响。图 8 为加料速率对 Ti 组分水解率的影响, 由图 8 可知, 探讨范围内, Ti 组分水解率受加料速率影响较小, 均可保持在 90% ~ 94%。图 9 为不同加料速率对水解产物粒径分布的影响结果, 由图 9 可知, 加料速率对于水解产物的粒径影响较大, 随着加料速率的加快, 粒径呈现先减小后小幅度增加的变化趋势, 水解产物尺寸均匀性受加料速率影响较小。

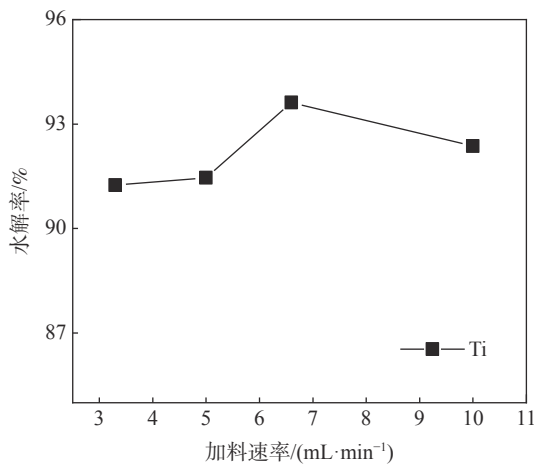


图 8 加料速率对 Ti 组分水解率的影响

Fig. 8 Effect of feeding rate on hydrolysis rate of Ti component

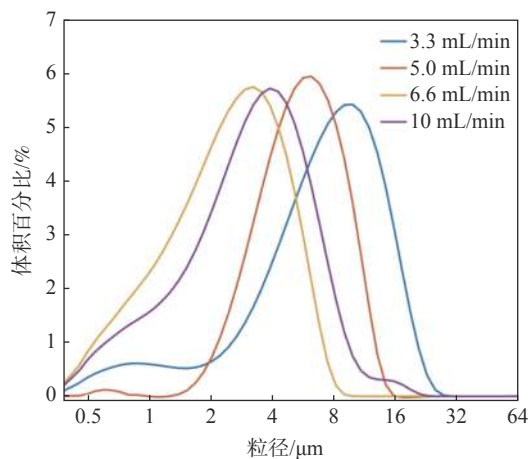


图 9 不同加料速率下水解产物的粒径分布

Fig. 9 Particle size distribution of hydrolysates at different feeding rates

观察其光学显微形貌(图 10), 可以看出水解产物颗粒分散性与加料速率呈正相关。分析原因是, 当混合液中 Ti^{4+} 浓度达到能够生成偏钛酸晶核的饱和浓度时, Ti^{4+} 通过羟基、氢键等作用可形成八面晶核^[16]。加料速率较慢时, 加料时间延长, 因此混合液

中 Ti^{4+} 浓度可保持较长时间的过饱和状态, 较久的过饱和状态有利于晶核的形成, 但过多的晶核会导致偏钛酸粒子尺寸小, 容易聚集; 加快加料速率可使混合液中晶核数量减少, 同时可使未完成陈化、容易聚集的小粒子被酸浸液溶解, 有利于偏钛酸颗粒的长大与分散; 但加料速率过快时, 单位时间内酸浸液浓度升高较快, 单位体积中 Ti^{4+} 过饱和度增加, 造成晶核数量增多, 粒子尺寸小且存在团聚现象。考虑水解产物粒径分布的均匀性, 选定 6.6 mL/min 为最优加料速率。

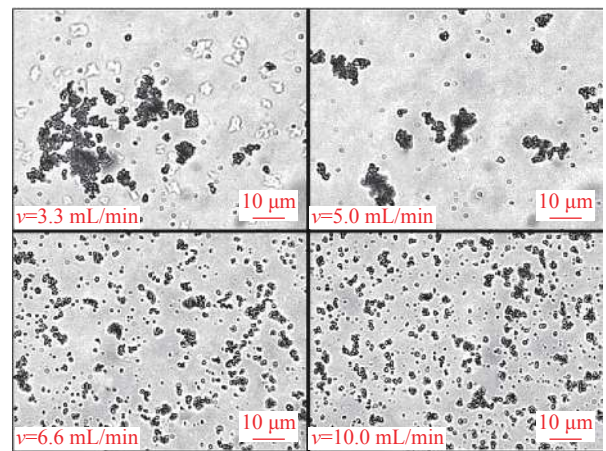


图 10 不同加料速率下水解产物的光学显微形貌

Fig. 10 Microstructure of hydrolysates at different feeding rates

2.4 陈化时间对 Ti 组分水解的影响

在已确定的最优条件下, 其他条件不变, 探讨陈化时间对酸浸液水解效果的影响。图 11 为不同陈化时间对 Ti 组分水解率的影响结果, 由图 11 可知, 随着陈化时间的延长, Ti 组分的水解率先明显增加后趋于平缓。陈化 25 min 后 Ti 组分的水解率较高, 可达 92.39%, 随着陈化时间继续延长, Ti 组分的水解率基本趋于稳定。分析原因是, 水解前期, 在羟连与氢连作用下, 体系中 Ti^{4+} 含量迅速增加, 生成大量高活性晶体, 从而诱导酸浸液迅速水解^[17]。随着时间增加, 水解反应趋于平衡, 体系处于饱和状态, 故水解率变化不大。分析不同陈化时间下水解产物的粒径分布(图 12)可知, 陈化时间在 5 ~ 15 min 时, 水解产物颗粒尺寸较大且分布不均匀, 陈化时间 25 min 相较于 20 min 水解产物颗粒尺寸较小, 相较于 30 min 水解产物粒径分布更为均匀。通过光学显微镜观察(图 13)可以发现, 不同陈化时间所得的水解产物依旧存在团聚现象, 陈化时间较短所得产物比陈化时间较长所得产物的团聚现象更严重, 所

以粒径分布中显示出颗粒尺寸更大。分析原因是,陈化时间较短时,体系内晶体生长与晶核生成同时进行,新生成的晶体相较于在已有晶核基础上生长的晶体尺寸较小,且颗粒间的团聚现象更严重。适当延长陈化时间,可减少新核数量,同时降低水解粒子表面的吸附性,颗粒间大小不均匀性得以缓解。考虑同时满足 Ti 组分的高水解率与水解产物颗粒大小的均匀性,选定 25 min 为最优陈化时间。

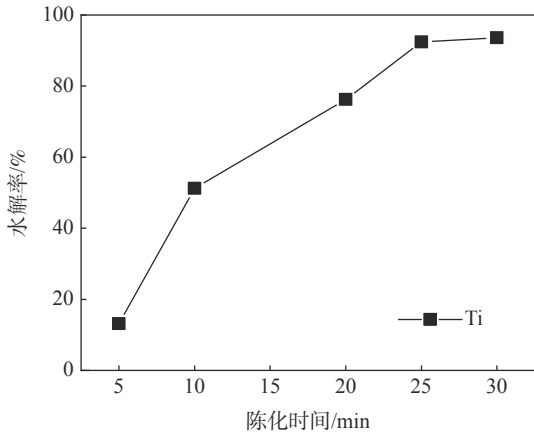


图 11 陈化时间对 Ti 组分水解率的影响

Fig. 11 Effect of maturation time on hydrolysis rate of Ti component

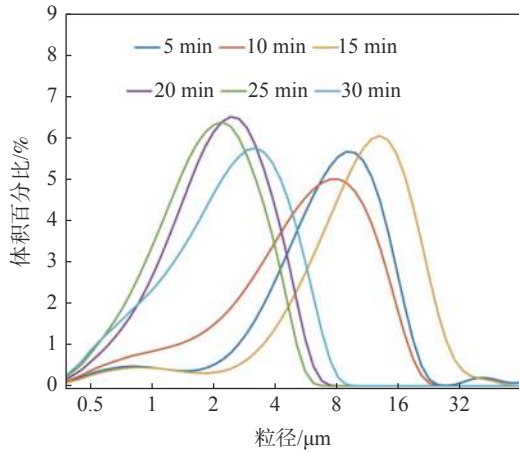


图 12 不同陈化时间下水解产物的粒径分布

Fig. 12 Particle size distribution of hydrolysates at different maturation time

2.5 二沸时间对 Ti 组分水解的影响

在已确定的最优条件下,其他条件不变,探讨二沸时间对酸浸液水解效果的影响。图 14 为不同二沸时间对 Ti 组分水解率的影响结果,结果表明,在试验探讨范围内,二沸时间对钛组分的水解率无较大影响。不同二沸时间下水解产物的粒径分布见图 15,可以看出,随着时间的增加,水解产物粒径逐渐减小但总体相差不大。图 16 为不同二沸时间下

水解产物的光学显微形貌,由图 16 可知,增加二沸时间,可一定程度上提高水解产物颗粒尺寸的均匀性与分散性。分析原因是,水解反应在二沸期间反应更加完全,在此期间尺寸较大的晶粒更加完整,而小晶粒由于稳定性较低而溶解。足够长的成熟期,可以使胶束与液相间进行充分排异存同的物质交换,颗粒尺寸的均匀性与分散性从而得以提升;但过长的陈化时间不仅对水解率的影响不大,且会对产物的粒径分布造成不良影响。由于试验探讨范围内, Ti 组分解率均在 91% 左右,陈化时间 60 ~ 120 min 所得的水解产物粒径分布、颗粒分散性相差不大,综合考虑实际试验成本,选定 60 min 为最优二沸时间。

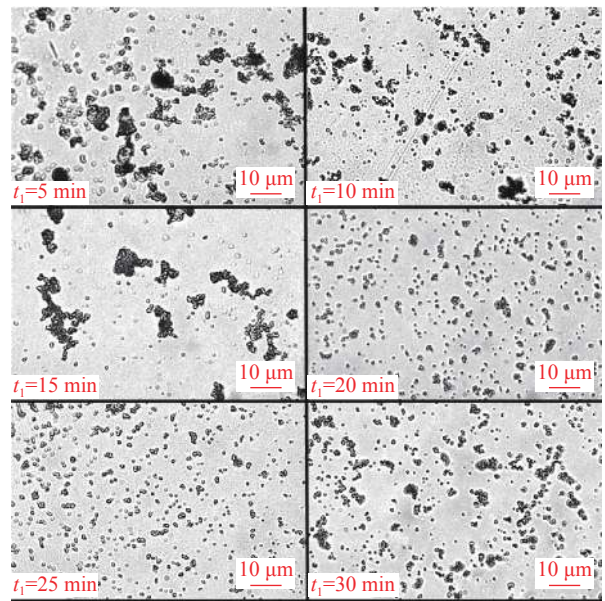


图 13 不同陈化时间下水解产物的光学显微形貌

Fig. 13 Microstructure of hydrolysate at different maturation time

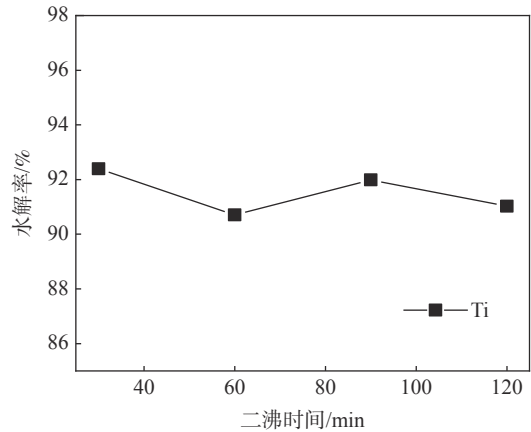


图 14 二沸时间对 Ti 组分水解率的影响

Fig. 14 Effect of second-boiling time on hydrolysis rate of Ti component

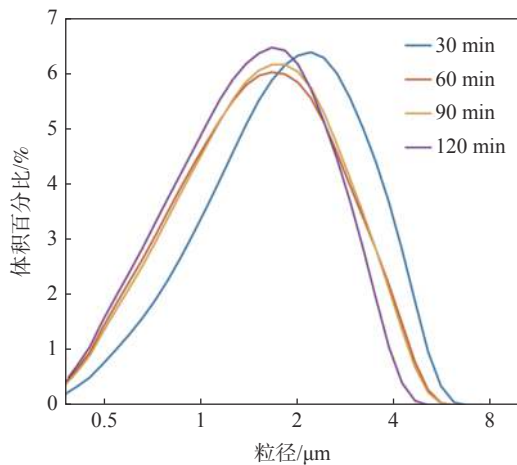


图 15 不同二沸时间下水解产物的粒径分布

Fig. 15 Particle size distribution of hydrolysates under different second-boiling time

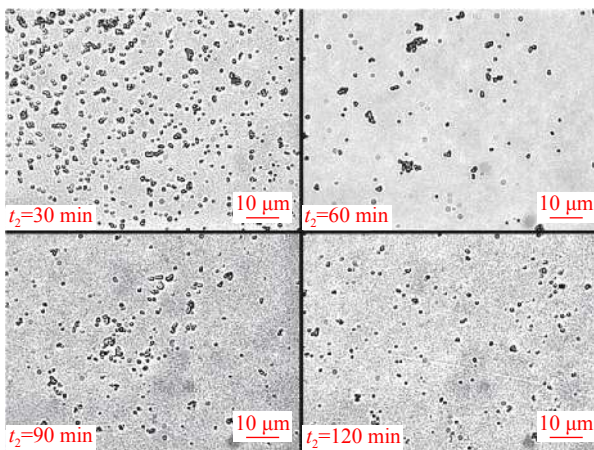


图 16 不同二沸时间下水解产物的光学显微形貌

Fig. 16 Microstructure of hydrolysate under different second-boiling time

2.6 优化条件下偏钛酸及煅烧产物的理化性质

将在最优试验条件下获得的偏钛酸放入程序控温高温炉 850 °C 高温煅烧 2 h, 考察其 XRD 对比图谱(图 17), 可以看出, 煅烧产物的矿物相只有锐钛矿型二氧化钛, 特征衍射峰峰型尖锐、强度较强, 表明所得产物晶体晶型完整、结晶度高。由偏钛酸与煅烧产物的 SEM 照片(图 18)可以看出, 偏钛酸与煅烧产物在微观外观上差异明显。偏钛酸主要由两类颗粒构成, 分别是粒径约 0.3 μm 的球状颗粒与当量直径几微米到几十微米、具有棱角的不规则块状颗粒, 颗粒间存在较为严重的团聚现象; 经高温煅烧获得的锐钛矿型二氧化钛颗粒同样存在较为严重的团聚现象, 但其形貌及粒径有所改善, 未发现不规则块状颗粒, 皆为粒径约 0.3 μm 的球状颗粒。二者团聚现象严重的原因是, 酸浸液中存在一定的杂质离子(Mg²⁺、Al³⁺), 这些离子的干扰致使偏钛酸在成核

阶段形成部分晶面缺陷, 新的晶体则以此为成核中心进行生长, 导致其存在较大的团聚性。试验所获得的锐钛矿型二氧化钛纯度较高, TiO₂ 含量可达 98.62%。将其各项指标与非颜料用二氧化钛行业标准(HG/T 4202—2011)进行对比, 满足标准中各项指标。

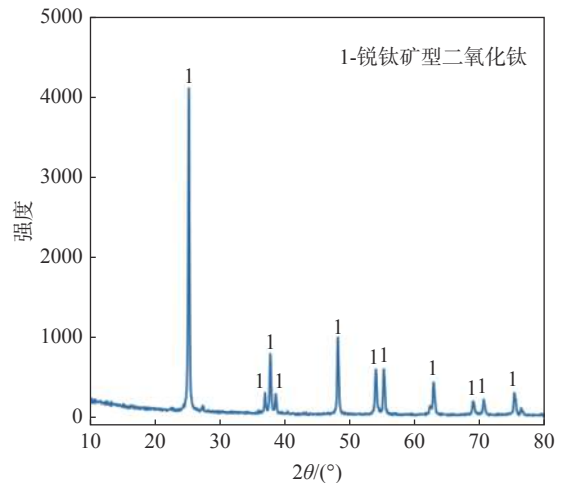
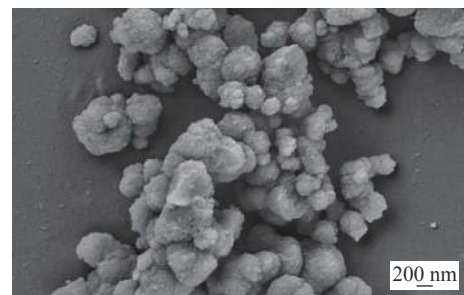


图 17 煅烧产物的 XRD 图谱

Fig. 17 XRD pattern of calcined product



偏钛酸



煅烧产物

图 18 偏钛酸及煅烧产物的扫描电镜图谱

Fig. 18 SEM of metatitanic acid and calcined products

3 结论

1) 以水淬型高钛高炉渣经浓硫酸焙烧、稀硫酸浸取后所获得的酸浸液作为水解原料, 采用控制变量单因素试验方式, 沸腾水解方式, 获得制备二氧化

钛粉体的最优条件:底液 pH 值 1.7、水解温度 105 ℃、加料速率 6.6 mL/min、陈化时间 25 min、二沸时间 60 min,在此试验条件下,Ti 组分的水解率较高可达 90.71%,水解产物主要由偏钛酸与少量的锐钛型二氧化钛构成,产物颗粒呈现较为良好的均匀性与分散性。

2)钛白粉的性能一定程度上受偏钛酸的颗粒尺寸与分散性影响,试验表明,水解过程中,水解产物颗粒尺寸、分散性与底液 pH 值、加料速率以及陈

化时间呈现正相关关系,与水解温度呈负相关,受二沸时间影响较小。

3)最优试验条件下获得的偏钛酸主要由球状颗粒与具有棱角的不规则块状颗粒构成,颗粒间团聚严重,颗粒尺寸均匀性较差。偏钛酸经 850 ℃ 煅烧后的产物,主要由 0.3 μm 的球状颗粒构成,颗粒间团聚现象未有改善,但颗粒尺寸较为统一,均匀性有所提高,其性能指标满足非颜料用二氧化钛的国家标准。

参考文献

- [1] Li Junhan, Qiu Kehui, Gong Yinchun. Developments of comprehensive utilization and extraction technology of Ti component form Panzhihua iron and steel co. Ti-bearing blast furnace slag[J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2010, 13(2): 21-25.
(李俊翰, 邱光辉, 龚银春. 攀钢含钛高炉渣中钛组分的提取及综合利用进展[J]. *四川化工*, 2010, 13(2): 21-25.)
- [2] Liu Yingzhi, Wang Purong, Gou Bingzhong, *et al.* The process mineralogy of high-titanium blast furnace slag and the technical research on titanium extraction in Panzhihua[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2019, 48(6): 29-32.
(刘应志, 王普蓉, 苟炳中, 等. 攀枝花高钛高炉渣工艺矿物学及提钛技术研究[J]. *云南冶金*, 2019, 48(6): 29-32.)
- [3] Gao Yang, Gui Yongliang, Song Chunyang, *et al.* Present situation and prospect of comprehensive utilization of high titanium blast furnace slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019, (1): 6-10.
(高洋, 贵永亮, 宋春燕, 等. 高钛高炉渣综合利用现状及展望[J]. *矿产综合利用*, 2019, (1): 6-10.)
- [4] Zou Jianxin. Effect of Ti extraction from high ti-bearing blast furnace slag and non-blast furnace ironmaking on comprehensive utilization of Panzhihua V-Ti magnetite[J]. *Panzhihua Sci-Tech & Information*, 2010, 35(3): 5-9.
(邹建新. 高钛型高炉渣提钛技术与非高炉炼铁技术对攀枝花钒钛磁铁矿综合利用的影响[J]. *攀枝花科技与信息*, 2010, 35(3): 5-9.)
- [5] Liu Xianghai, Sun Yonggui. Status quo and development of TiO₂ production in China[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2018, 47(3): 43-46.
(刘祥海, 孙永贵. 我国钛白粉生产现状和发展探究[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(3): 43-46.)
- [6] 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.)
- [7] Xiang Bin, Li Nianbing, Zhang Shengtao, *et al.* Investigation of the hydrolysis factors of titanyl sulfate[J]. *Journal of Southwest China Normal University(Natural Science Edition)*, 2004, 29(2): 240-242.
(向斌, 李念兵, 张胜涛, 等. 硫酸氧钛水解影响因素的研究[J]. *西南师范大学学报: 自然科学版*, 2004, 29(2): 240-242.)
- [8] Grzmil B, Grela D, Kic B. Effects of processing parameters on hydrolysis of TiOSO₄[J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2009, 11(3): 15-21.
- [9] Hao Lin. Systematic study and optimization of titanium dioxide hydrolysis process[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
(郝琳. 二氧化钛水解过程的系统研究及优化[D]. 天津: 天津大学, 2006.)
- [10] Liang Huanlong, Zhu Tingjian, Fan Yanjin, *et al.* Study of preparation of metatitanic acid by hydrolysis of low concentration of titaniferous solution[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2014, (7): 25-26.
(梁焕龙, 朱挺健, 樊艳金, 等. 低浓度钛液水解制备偏钛酸的研究[J]. *有色金属: 冶炼部分*, 2014, (7): 25-26.)
- [11] Tian Congxue. Effects of hydrolysis conditions on high purity TiO₂ preparation from industrial low concentration titanyl sulfate solution[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(2): 14-19.
(田从学. 低浓度工业钛液制备高纯二氧化钛的水解条件研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(2): 14-19.)
- [12] Wu Jianchun, Ren Yaping, Lu Ruifang. Influence of boiling state on hydrolysis of titanyl sulfate[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2015, 47(3): 39-41.
(吴健春, 任亚平, 路瑞芳. 沸腾状态对硫酸氧钛水解的影响[J]. *无机盐工业*, 2015, 47(3): 39-41.)