有机还原剂对偏钛酸中氧化铁的还原过程动力学

毛雪华，王 俊*

（攀枝花学院生物与化学工程学院，四川 攀枝花 617000）

摘 要：研究了一种有机还原剂对偏钛酸中氧化铁的还原过程动力学，以探讨过程机理，指导实际生产。结果表明，该还原反应有机还原剂的反应分级数为 1，氧化铁的反应分级数为 2。在有机还原剂过量的情况下，氧化铁的还原过程速率大小与反应温度、搅拌强度和体系酸度有关。还原速率随温度的增加而增加，表观反应活化能为 51.73 kJ/mol。还原速率随搅拌强度的增加先增加而后变化不大，表明在一定的搅拌强度下，扩散步骤不是过程的控制环节。还原速率随酸度的增加先增加后减小，这与偏钛酸中氧化铁的溶解和有机还原剂的分解有关。推断在有机还原剂过量及一定的搅拌强度下，还原反应步骤是有机还原剂对偏钛酸中氧化铁的还原过程的控制环节。

关键词：偏钛酸；氧化铁；还原；有机还原剂；动力学

中图分类号：TF823,TQ013.1 **文献标志码：**A **文章编号：**1004−7638(2023)01−0015−05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.01.004 **开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID)：**

听语音 聊科研 与作者互动

Reduction kinetics of iron oxide in metatitanic acid by organic reductant

Mao Xuehua, Wang Jun*

(College of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The reduction kinetics of iron oxide in metatitanic acid by organic reductant was investigated in the paper to explore the process mechanism and guide the actual production. The results show that the step reaction order is one for the organic reductant and two for iron oxide. Under the condition of excessive reductant, the reduction rate of iron oxide is affected by reaction temperature, stirring strength and acidity of metatitanic acid. The reduction rate increases with increasing temperature, and the apparent activation energy in the reaction is 51.73 kJ/mol. The reduction rate first increases and then changes slowly with increasing stirring strength, which shows that the reduction rate is not controlled by diffusion step under higher stirring strength. The reduction rate first increases and then decreases with increasing acidity of metatitanic acid, which was relevant to the dissolution of iron oxide and the resolution of organic reductant. Therefore, it can be inferred that the reduction rate of iron oxide in metatinic acid by organic reductant is controlled by reduction reaction step under the conditions of excessive organic reductant dosage and certain stirring intensity.

Key words: metatitanic acid, iron oxide, reduction, organic reductant, kinetics

收稿日期：2022−09−27

基金项目：国家自然科学基金青年基金项目（50804025）；四川省应用基础研究项目（2014JY0197）。

作者简介：毛雪华，1976 年出生，女，博士，副教授，主要研究方向：钛化工，E-mail: chdmaoxh@sina.com； *通讯作者：王俊，1989 年出生，男，博士研究生，主要研究方向：钒钛资源综合利用，E-mail: 296832920@qq.com。

0 引言

二氧化钛是一种重要的白色颜料，钛白生产主要有硫酸法和氯化法两种成熟的工艺，氯化法对原料要求高，目前硫酸法生产工艺在中国仍占主要地位，但硫酸法钛白生产工艺三废排放量大，所以优化硫酸法钛白粉的生产工艺和节能降耗依然是现阶段钛白粉生产厂家关注的重点[1]。

在硫酸法钛白生产工艺中，水洗后偏钛酸中 Fe^{2+}随着水洗时间的延长、酸度的降低，逐渐被氧化，以氧化铁及氢氧化物沉淀等杂质的形式存在（主要是氧化铁），即便通过水洗也无法完全去除。对于生产涂料钛白粉来说，残留在偏钛酸中的铁严重影响到钛白粉的白度。目前国内多数钛白粉厂为了去除偏钛酸中过多的铁，基本上都增加一道漂白工序。经水洗、漂白、漂洗，净化后的偏钛酸中铁含量在 40 mg/kg 以下，以保证煅烧出的钛白粉白度及光泽度都较高。目前较普遍采用的漂白工艺主要有铝粉漂白和三价钛漂白两种[2]，近年来有机还原剂也逐渐被用于漂白工序，过量的有机还原剂通过后续煅烧工序直接转化为水和二氧化碳，具有漂白效果好、不引入其它杂质、反应条件温和、绿色环保等优点，引起钛白行业越来越多的关注[3]，但关于有机还原剂对偏钛酸中氧化铁的还原机理未见报道。

有机还原剂对氧化铁的还原性能研究主要集中在土壤、矿物等领域[4–9]，其还原过程动力学研究较少[10–11]，笔者对有机还原剂对偏钛酸中氧化铁的还原过程进行动力学研究，以探讨过程机理，指导实际生产。

1 试验材料和方法

1.1 材料与设备

主要材料：一洗偏钛酸，四川省卓越钒钛有限公司；有机还原剂 CXA，攀枝花创新佳科技有限责任公司。

主要设备：DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器，巩义市予华仪器有限责任公司；UV-1200 型紫外可见分光光度计，上海美谱达仪器有限公司。

1.2 试验及分析方法

将一洗偏钛酸在 40 ℃ 超声打浆 30 min 制得偏钛酸浆料（其中二氧化钛含量 300 g/dm^3），在 500 mL 烧杯中加入 300 mL 浆料，置于磁力加热搅拌器上，边加热边搅拌至所需温度时停止加热。加入有机还原剂，同时计时，定时取出一定量悬液，用 0.65 μm 的微孔滤膜过滤，滤液供测还原过程 Fe^{2+}和有机还原剂 CXA 浓度用。

一洗偏钛酸中钛、铁的含量按照工业方法分别采用硫酸铁铵滴定法、邻菲罗啉分光光度法测定，还原过程滤液中二价铁、CXA 含量分别采用邻菲罗啉分光光度法、碘量法测定。

在 CXA 大大过量的情况下，测定反应不同时刻浆料中 Fe^{3+}的浓度，判定 Fe^{3+}的反应分级数。在 Fe^{3+}大大过量的情况下，测定反应不同时刻浆料中 CXA 的浓度，判定 CXA 的反应分级数。从而确定反应速率方程。

在 CXA 大大过量的条件下，分别测量温度、酸度和搅拌强度对反应速率的影响，以判定其动力学过程机制。

2 试验结果与分析

2.1 反应速率方程的确定

水洗后偏钛酸中铁以氧化铁及氢氧化物沉淀等杂质的形式存在（主要是氧化铁），为了简化计算，其中的铁以 Fe^{3+}表示，反应如式 (1) 所示。

$$aFe^{3+}+b\mathrm{CXA}=cFe^{2+}+d\mathrm{D} \quad (1)$$

2.1.1 CXA 反应分级数的测定

固定搅拌强度（400 r/min）、温度（40 ℃）和酸度（0.5 g/dm^3 的硫酸介质），在 Fe^{3+}大大过量的情况下，忽略 Fe^{3+}浓度的改变对还原速率的影响，测定还原剂浓度随反应时间的变化，用动力学方程进行拟合，结果见图 1，ln[CXA]-t 关系线为一直线，表明在 Fe^{3+}大大过量（相对恒定）的情况下，反应符合一级反应动力学方程（或称假一级反应），反应速率可表示为：

$$v=-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CXA}]}{\mathrm{d}t}=k_1[\mathrm{CXA}] \quad (2)$$

将式 (2) 积分，得：$\ln[\mathrm{CXA}]_0-\ln[\mathrm{CXA}]=k_1t$

其中，$[\mathrm{CXA}]_0$ 是初始时刻还原剂的浓度，mol/m^3；[CXA] 是 t 时刻还原剂的浓度，mol/m^3；k_1 是 Fe^{3+}大大过量时反应的表观速率常数，s^{-1}。由图 1 得到，k_1=0.001 56 s^{-1}。

2.1.2 三价铁反应分级数的测定

固定搅拌强度（400 r/min）、温度（40 ℃）和酸度（0.5 g/dm^3 的硫酸介质），在有机还原剂大大过量的情况下，测定还原过程三价铁浓度随反应时间的变

化, 用动力学方程进行拟合, 结果见图 2。一洗偏钛酸中的铁主要以三氧化二铁的形式存在, 故在还原过程中, 一洗偏钛酸中 Fe^{3+}的浓度为初始时刻 Fe^{3+}的浓度和滤液中 Fe^{2+}的浓度之差, 有

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_0 - [Fe^{2+}]$$

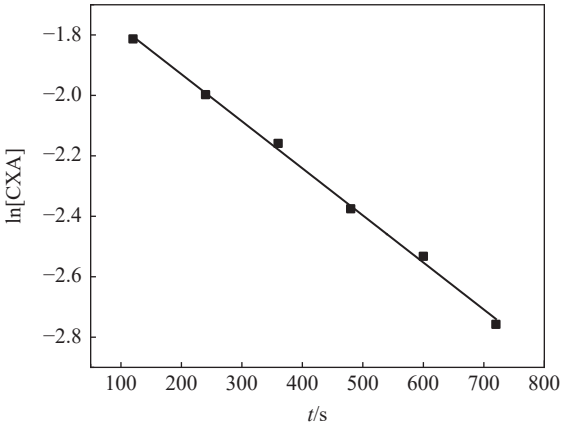

图 1　ln[CXA] 与 t 的关系

Fig. 1　The relation graph of ln[CXA] and t

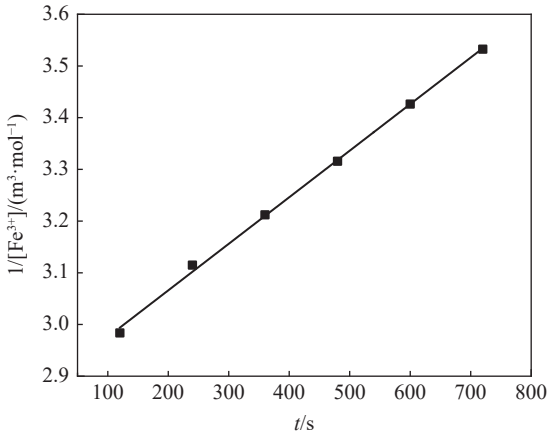

图 2　$1/[Fe^{3+}]$ 与 t 的关系

Fig. 2　The relation graph of $1/[Fe^{3+}]$ and t

$1/[Fe^{3+}]$-t 关系线为一直线, 表明反应符合二级反应动力学方程, 反应速率可表示为:

$$v = -\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = k_2[Fe^{3+}]^2 \qquad (3)$$

将式 (3) 积分, 得: $\frac{1}{[Fe^{3+}]_0 - [Fe^{2+}]} - \frac{1}{[Fe^{3+}]_0} = k_2 t$

其中, $[Fe^{3+}]_0$ 是初始时刻浆料中 Fe^{3+}的浓度, mol/m^3; $[Fe^{2+}]$ 是 t 时刻浆料中还原溶解的 Fe^{2+}浓度, mol/m^3; k_2 是 CXA 大大过量时反应的表观速率常数, m^3/(mol·s)。由图 2 的斜率得到, k_2=9×10^{-4}, m^3/(mol·s)。

则反应方程式为: $2Fe^{3+} + CXA = 2Fe^{2+} + D$。

在实际生产过程中, 有机还原剂的加入量大大超过浆料中 Fe^{3+}的量, 可以忽略还原剂浓度的改变对反应速率的影响, 反应速率按式 (3) 计算。

2.2　温度对反应速率的影响

根据 Arrihnius 公式,

$$\ln k = -\frac{Ea}{RT} + \ln A$$

在还原剂 CXA 大大过量的情况下, 固定搅拌强度(400 r/min)和酸度(0.5 g/dm^3 的硫酸介质), 改变温度, 测定不同温度条件下浆料中三价铁浓度随时间的变化, 求出其相应的表观反应速率常数 k, 结果见图 3 和表 1。以 ln$k$ 对 1/T 作图(图 4), 从图 4 中直线的斜率可求出反应的表观活化能 Ea 为 51.73 kJ/mol。在 40 ~ 60 ℃ 温度范围内, 还原速率随温度的增加而增加。可见, 还原过程可在较高的温度下进行, 但温度不宜过高, 以免还原剂分解。

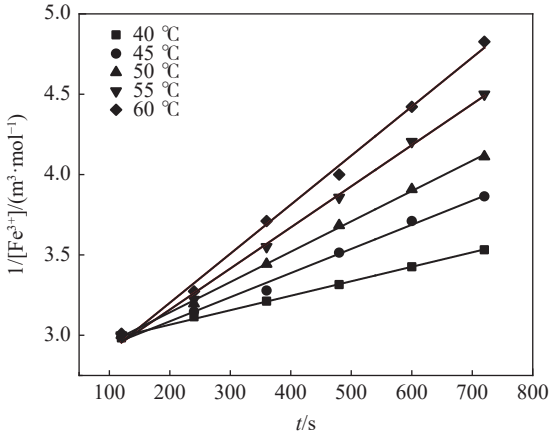

图 3　不同温度下 $1/[Fe^{3+}]$ 与 t 的关系

Fig. 3　The relation graph of $1/[Fe^{3+}]$ and t under different temperatures

表 1　不同温度下的反应速率常数

Table 1　The reaction rate constants under different temperatures

T/℃	k /(m^3·mol^{-1}·s^{-1})
40	9.01×10^{-4}
45	15.0×10^{-4}
50	18.9×10^{-4}
55	25.6×10^{-4}
60	30.5×10^{-4}

2.3　搅拌强度对反应速率的影响

在还原剂 CXA 大大过量的情况下, 固定温度(40 ℃)和酸度(0.5 g/dm^3 的硫酸介质), 改变搅拌强度, 测定不同搅拌强度下三价铁浓度随时间的变化,

求出其反应速率常数，结果见图 5 和表 2。可见，反应速率常数随搅拌强度的增加略有增加，搅拌强度大于 200 r/min 后反应速率常数变化不大。

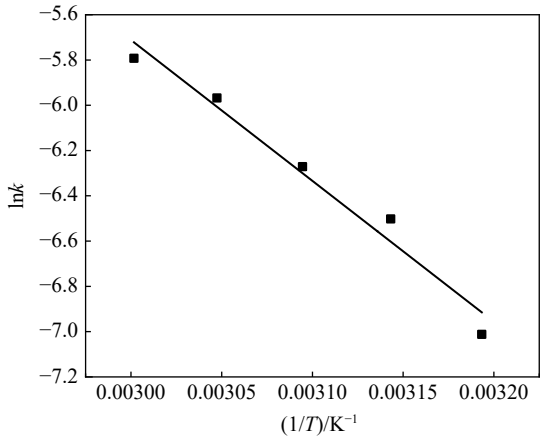

图 4 1/*T* 与 ln*k* 的关系

Fig. 4 The relation graph of 1/*T* and ln *k*

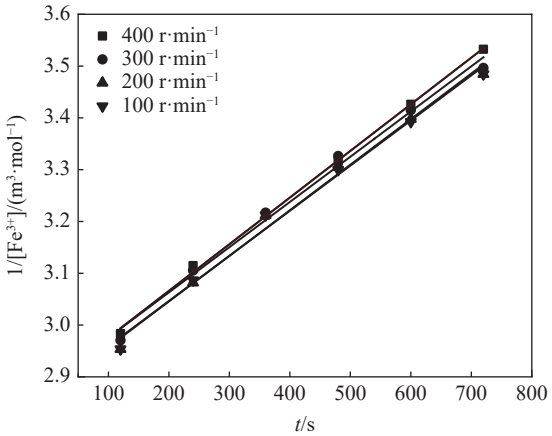

图 5 不同搅拌强度下 1/[Fe^{3+}] 与 *t* 的关系

Fig. 5 The relation graph of 1/[Fe^{3+}] and *t* under different stirring strength

表 2 不同搅拌强度下的反应速率常数

Table 2 The reaction rate constants under different stirring strength

搅拌强度/(r·min^{-1})	*k* /(m^3·mol^{-1}·s^{-1})
100	8.71×10^{-4}
200	8.92×10^{-4}
300	8.97×10^{-4}
400	9.01×10^{-4}

2.4 酸度对反应速率的影响

在还原剂 CXA 大大过量的情况下，固定搅拌强度（400 r/min）和温度（40 ℃），改变体系酸度，测定不同酸度条件下三价铁浓度随时间的变化，求出其反应速率常数，结果见图 6 和表 3。反应速率常数随酸度的增加先增加后降低。这是由于随着酸度的增加，三价铁逐渐从固相转移到液相，加快了反应速率。但同时随着酸度的增加，有机还原剂的分解速率加快，减慢了反应速率。适宜在硫酸浓度为 1 ~ 2 g/dm^3 的条件下进行还原。

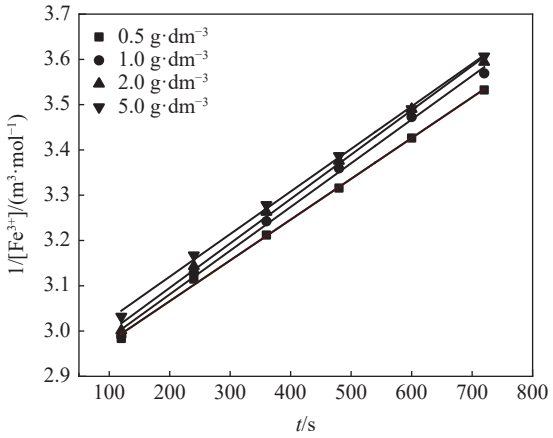

图 6 不同酸度下 1/[Fe^{3+}] 与 *t* 的关系

Fig. 6 The relation graph of 1/[Fe^{3+}] and *t* under different acidity

表 3 不同酸度下的反应速率常数

Table 3 The reaction rate constants under different acidity

$c_{H_2SO_4}$/(g.dm^{-3})	*k* /(m^3·mol^{-1}·s^{-1})
0.5	9.01×10^{-4}
1	9.65×10^{-4}
2	9.81×10^{-4}
5	9.41×10^{-4}

2.5 过程机制分析

一洗偏钛酸中的铁主要以三氧化二铁的形式存在，其中氧化铁与有机还原剂 CXA 的反应历程可概括为以下五个步骤：

1）有机还原剂由溶液向氧化物表面扩散；

2）有机还原剂分子在氧化物表面吸附；

3）进行表面反应，有机还原剂被氧化，氧化铁被还原；

4）产物从表面解吸附；

5）产物从表面扩散到溶液中去。

上述步骤 1）和 5）是扩散过程。试验结果表明还原过程速率随搅拌强度的增加略有增加，当搅拌强度达到 200 r/min 后，反应速率变化不大。从搅拌强度对反应速率的影响可知，在一定的搅拌强度下，

扩散步骤不是速率控制环节, 结合表观活化能 Ea = 51.73 kJ/mol, 推断在一定的搅拌强度下表面反应步骤为还原过程的速率控制环节。

3　结论

有机还原剂 CXA 是一洗偏钛酸中氧化铁的有效还原剂。研究结果表明: 还原反应按 $2Fe^{3+}+CXA=2Fe^{2+}+D$ 进行。在有机还原剂 CXA 大大过量的情况下, 反应速率方程为 $v=-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt}=k_2[Fe^{3+}]^2$, 还原过程速率随温度的增加而增加、达到一定搅拌强度后随搅拌强度变化不大、随体系酸度的增加先增加后降低, 还原过程的表观活化能为 51.73 kJ/mol。推测有机还原剂 CXA 对一洗偏钛酸中氧化铁的还原过程包括扩散、还原反应、吸附和解吸步骤, 在有机还原剂 CXA 大大过量和达到一定的搅拌强度下, 表面反应步骤为该过程的速率控制环节。还原过程适宜在硫酸浓度为 1 ~ 2 g/dm^3、60 ℃ 和 200 r/min 条件下进行, 具体工业过程参数还需做进一步研究。

参考文献

[1] Tang Zhenning. The production of titanium dioxide and environmental treatment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
(唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理[M]. 北京: 化工工业出版社, 2000.)

[2] Zeng Rui. Contrast of two kinds of bleaching technologies for metatitanic acid[J]. Titanium Industry Progress, 2004, 21(3): 44−46.
(曾瑞. 两种偏钛酸漂白工艺的对比[J]. 钛工业进展, 2004, 21(3): 44−46.)

[3] Huang Lili. A new reducing agent in bleaching technology for titanium dioxide production by sulfuric acid method[J]. Scientific and Technological Innovation, 2021, (4): 174−175.
(黄丽丽. 一种新型的硫酸法钛白生产漂白还原剂[J]. 科学技术创新, 2021, (4): 174−175.)

[4] Christine Poggenburg, Robert Mikutta, Axel Schippers, *et al*. Impact of natural organic matter coatings on the microbial reduction of iron oxides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 224: 223−248.

[5] Hu Jinglong, Zeng Qiang, Chen Hongyu, *et al*. Effect of bacterial cell addition on Fe(III) reduction and soil organic matter transformation in a farmland soil[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022, 325: 25−38.

[6] Steven A Banwart. Reduction of iron (III) minerals by natural organic matter in groundwater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(19-20): 2919−2928.

[7] Chen Jie, Gu Baohua, Richard A Royer, *et al*. The roles of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron[J]. Science of The Total Environment, 2003, 307(1-3): 167−178.

[8] Su Chang, Zhang Meiling, Lin Luoying, *et al*. Reduction of iron oxides and microbial community composition in iron-rich soils with different organic carbon as electron donors[J]. International Biodeterioration, 2020, 148(3): 104881−104889.

[9] Zhang Ruichang, Tu Chen, Zhang Haibo, *et al*. Enhancing effects of dissolved and media surface-bound organic matter on titanium dioxide nanoparticles transport in iron oxide-coated porous media under acidic conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 438: 129421−129432.

[10] Abdubaki Mohamed Hussen Shadi, Mohammad Anuar Kamaruddin, Noorzalila Muhammad Niza, *et al*. Facile isotherms of iron oxide nanoparticles for the effectively removing organic and inorganic pollutants from landfill leachate: Isotherms, kinetics, and thermodynamics modelling[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107753−107764.

[11] Xu Renkou. Kinetics of reduction and dissolution of iron oxides in soils by organic compounds[J]. Tropical and Subtropical Soil Science, 1994, 3(2): 71−76.
(徐仁扣. 土壤中氧化铁的有机还原溶解动力学[J]. 热带亚热带土壤科学, 1994, 3(2): 71−76.)

编辑　杨冬梅