

低浓度钛离子水解的多项式描述

王明华,吕晓宏,娄太平,石海彬

(东北大学 冶金学院,辽宁 沈阳 110819)



摘要:富钛材料是氯化法制备二氧化钛的主要原料,利用低浓度钛离子溶液制备高纯富钛材料是一种重要的方法.获得低浓度的钛离子溶液($[\text{TiO}^{2+}] < 1.0 \text{ mol/L}$)不需要真空浓缩步骤,水解率可超过98%,足以制备高纯富钛材料.对硫酸钛溶液的水解率随时间的变化进行了研究,为了得到任意时刻的水解率,对所得到的时间-水解率曲线进行最小二乘法拟合,得到实验曲线的解析多项式,通过对多项式的推导,得到水解率与钛离子浓度、水解时间的关系.结果表明,在钛离子水解过程中,水解速率随钛离子浓度、水解时间的增加呈先增大后减小的趋势,并且水解速率存在一个峰值.

关键词:低浓度钛离子溶液;富钛料;多项式

中图分类号:O69

文献标识码:A

引文格式:王明华,吕晓宏,娄太平,等.低浓度钛离子水解的多项式描述[J].材料研究与应用,2021,15(5):557-560.

WANG Minghua, LV Xiaohong, LOU Taiping, et al. Polynomial description of low concentration titanium ion hydrolysis[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(5): 557-560.

钛溶液的水解是指在常压或高压下加热钛溶液,使溶液中钛组分水解生成不溶于水的 H_2TiO_3 沉淀,从而与溶液中可溶性杂质分离的方法.在钛白工业中,钛溶液的水解技术性很强、过程复杂,直接影响最终产品钛白的性能和质量^[1-2].一般认为水解过程是从微晶粒成长到胶体粒子,最终形成胶束絮凝沉淀物.硫酸钛液水解经历四个步骤,即二氧化钛微晶或微胶粒的形成、二氧化钛胶体粒子的生成、胶体聚集成大分子胶束(溶胶聚合物)及胶束絮凝成不溶性水合二氧化钛沉淀物^[3-4].

经过多年研究发现^[5],酸解钛精矿在常压下得到的钛离子浓度始终在0.4 mol/L左右,不经真空浓缩根本不可能达到工业上水解所需的钛离子摩尔浓度2.5 mol/L左右.低浓度钛溶液水解得到的富钛颜料性能不好,但可以作为氯化法生产高纯钛白

粉的原料.因此,研究低浓度钛溶液的水解规律仍具有代表性意义.钛离子在水溶液中的水解过程是一个复杂过程,其中既有晶核的形成,又伴随着粒子的聚集与长大.孙康等人^[6]认为钛离子的水解过程应该分别为晶核形成过程和粒子的聚集与长大过程,水解初期为晶核形成过程,后期符合粒子聚集与长大过程的速率方程,而对于中间的混合过程确无法准确描述.晶核形成过程速率 $r_1 = -\frac{dn}{dt} = k\frac{C-S}{S}$, $\lg(1-x) = kt/SV + Ck$; 粒子聚集与长大速率方程, $-\frac{dn}{dt} = \frac{D}{\delta} 4\pi r_0^2 n_0 (C_0 - \frac{n}{V} - S) \frac{\tau}{t + \tau}$. 彭兵等人^[7]认为采用水解速率方程式 $-\frac{dC}{dt} = KAC^n$, 通过代入偏钛酸颗粒的表面积,经过积分得到浓度和时间的关系式: $0.354t = 1/C + 3.443/C^{0.4} -$

$2.613C^{0.6}-1.388C^{1.6}-26.61$, 该式因为省略了一些难以积分的项, 所以只在特定的时间如超过 60 min 后与实验结果吻合。

由于以上的公式描述均有不足之处, 为此, 提出采用多项式来全面描述钛离子的水解过程, 并通过最小二乘法得到了该多项式。

1 实验部分

将盛于 1000 mL 三口烧瓶中的一定浓度的 500 mL 待水解硫酸钛溶液 ($[TiO^{2+}] = 0.555 \text{ mol/L}$) 置于 PTHW HEATER 型加热套中, 开启加热套电源加热到沸腾 (104°C)。水解时间从钛溶液变浑浊开始并计时, 每隔一定时间用移液管吸取规定体积 (10.0 mL) 的水解混合液进行过滤。先用 5% 的稀硫酸洗涤溶液至无钛离子, 再用纯净水洗涤偏钛酸至滤液检验 pH 值为中性, 然后加入 20 mL 的硫磷混酸 (体积比 1:1), 在锥形瓶口被密封的情况下使用铝片将四价钛离子还原成三价钛离子。用硫酸高铁铵标准溶液滴定法测定滤液中的钛含量, 使用硫氰酸钾作为显示剂, 至溶液变红即为终点, 计算水解率, 直至水解完毕。

2 结果与讨论

2.1 水解率随时间的变化

图 1 为不同时间下钛离子水解率的实验结果。从图 1 可见: 水解初期, 随水解时间的延长钛液中钛

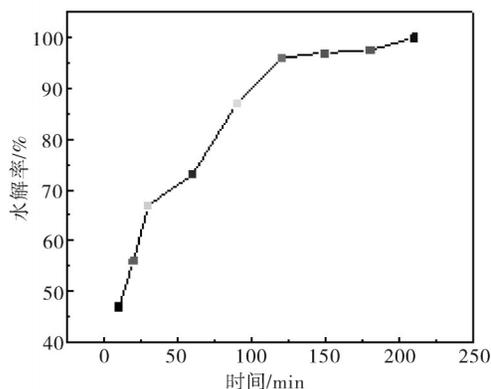


图 1 钛离子水解率随水解时间的变化

Fig. 1 Variation of TiO^{2+} hydrolysis with time

离子的浓度迅速降低, 水解率提高幅度很快, 当水解时间超过 2 h 后, 水解率提高幅度减慢, 此时水解率已达到 95%; 进一步延长水解时间, 钛离子水解率缓慢上升, 当达到 3 h 时水解率达到 98%, 只提高 3% 的水解率, 显然是不经济的。

2.2 水解过程的多项式描述

为精确描述钛离子的水解规律, 采用多项式表述浓度和水解时间的关系。依据图 1, 设钛离子水解率达到 100% 时所需要的时间为 210 min。

$$t = a_1 \times c^3 + a_2 \times c^2 + a_3 \times c + 210. \quad (1)$$

将 $I = \sum_{i=1}^8 [t(c_i) - t_i]^2 \rightarrow 0$, 分别对常数项求偏

导并代入图 1 的实验值。

$$t = -1.47 \times 10^4 \times c^3 + 9.452 \times 10^3 \times c^2 - 2.222 \times 10^3 \times c + 210. \quad (2)$$

式(2)中: c —钛离子浓度, mol/L; t —水解反应时间, min。依据式(2), 对于钛离子水解速率与浓度、水解时间、水解率的关系进行定量的描述。

2.2.1 钛离子水解速率与溶液中离子浓度的关系

钛离子水解速率:

$$-\frac{dc}{dt} = -\frac{1}{\frac{dt}{dc}}. \quad (3)$$

将式(2)代入式(3), 整理可得到:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{1}{4.282 \times 10^4 \times c^2 - 1.89 \times 10^4 \times c + 2.222}. \quad (4)$$

将不同的钛离子浓度数值代入式(4), 水解速率与浓度的关系见图 2。从图 2 可以看出, 开始阶段钛

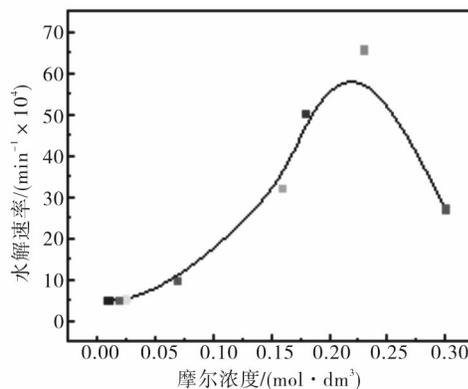


图 2 钛离子水解速率与浓度的关系

Fig. 2 Relationship between TiO^{2+} hydrolysis rate and concentration

离子水解速率随着浓度的降低而升高,当溶液中钛离子浓度减少至 0.22 mol/L 时水解速率达到最大值,此后随钛离子浓度的降低水解速率也降低,这与图 1 的实验结果是一致的。

2.2.2 钛离子水解速率与水解时间的关系

将图 1 不同反应时间的钛离子浓度(需根据水解率换算)代入式(4),得到不同反应时间的钛离子水解速率,结果如图 3 所示。

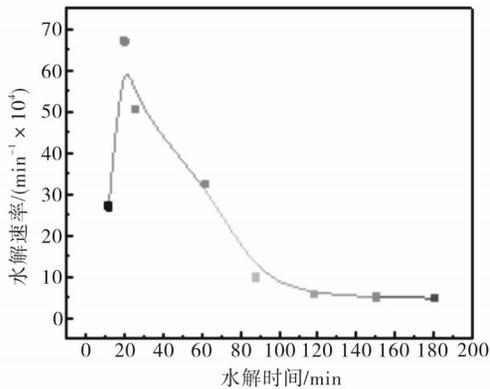


图 3 钛离子水解速率与水解时间的关系

Fig. 3 Relationship between TiO^{2+} hydrolysis rate and time

从图 3 可见:当反应时间小于 60 min 的时候,钛离子水解速率随时间起伏,但处于水解速率较高阶段;当反应时间大于 60 min 以后水解速率变化缓慢,当反应时间大于 120 min 后,钛离子水解速率基本上不随反应时间的延长而变化,反映了不同水解阶段的不同反应特点。这是由于反应前 60 min 主要是晶核形成过程,60 min 后为 H_2TiO_3 粒子的生长过程。 H_2TiO_3 晶核的结晶属多中心结晶沉积,每个活性中心只有一个分子参加反应,每个活性点为单分子反应。

2.2.3 钛离子水解速率与水解率的关系

图 4 为钛离子水解速率与水解率的关系。从图 4 可见,在反应开始阶段,钛离子水解速率随着水解率的增加而增大,当水解率升高至 60% 后,钛离子水解速率达到最大值,此后钛离子水解速率随着水解率的增加而逐渐降低,其规律与图 2 一致。钛离子水解过程包括晶核的形成和 H_2TiO_3 粒子的生长两个阶段,各阶段遵循不同的反应规律。

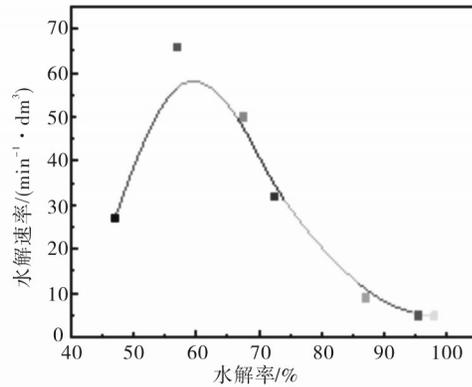


图 4 钛离子水解速率与水解率的关系

Fig. 4 Relationship between TiO^{2+} hydrolysis rate and hydrolysis ratio

总之,水解速率随反应进行出现峰值,表明钛液的水解过程是有加速度的,在结束偏钛酸晶核形成之后,反应速率逐渐降低。

3 结 论

结合实验数据推理出低浓度钛离子的浓度与水解时间的多项式关系,进而通过多项式的求导得出水解速率与钛离子浓度、水解时间和水解率的关系。表明,在钛离子水解过程中水解速率随钛离子浓度、水解时间和水解率先增加后减少并存在峰值。可以认为,反应前 60 min 主要是晶核形成过程,60 min 后为 H_2TiO_3 粒子的生长过程。这种数字化的多项式,为精准控制钛离子的水解过程提供了重要依据。

参考文献:

- [1] 祝超. 低浓度钛液制备颜料钛白水解参数研究[J]. 广州化工, 2017, 45(9): 109-111.
- [2] 朱容梅, 陈葵, 朱家文, 等. 外加晶种对钛白粉水解过程及其亮度的影响[J]. 无机盐工业, 2019, 51(2): 30-34.
- [3] 杨艳波, 唐春梅. 富钛料的制备方法技术综述[J]. 科技视界, 2019, 1(1): 62-63.
- [4] 范兴祥, 余宇楠, 袁威, 等. 利用云南钛精矿制备还原铁粉及富钛料的试验研究[J]. 矿产综合利用, 2018

- (2):52-56. 1989(2):45-48.
- [5] 阎赞,赵红星,刘明宝,等. 亚熔盐法制备富钛料技术研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2020(1):19-21. [7] 彭兵,易文质,彭及,等. 含钛高炉渣水解制取钛白的动力学研究[J]. 湖南大学学报,1997,24(2):31-35.
- [6] 孙康,尹玉斌. 钛离子水解过程动力学[J]. 钒钛,

Polynomial description of low concentration titanium ion hydrolysis

WANG Minghua, LV Xiaohong, LOU Taiping, SHI Haibin

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Titanium-rich material is the main raw material for the preparation of titanium dioxide by the chloride method. The preparation of high-purity titanium-rich materials from low-concentration titanium ion solutions is an important method. The obtaining of low-concentration titanium ion solution ($[TiO^{2+}] < 1.0$ mol/L) does not require a vacuum concentration step, and the hydrolysis rate can exceed 98%, which is sufficient to prepare of high-purity titanium-rich materials. This article first experimentally studied the change of the hydrolysis rate of titanium sulfate solution with time. In order to obtain the hydrolysis rate at any time, the curve was fitted with the least square method to obtain the analytical polynomial of the experimental curve. After that, the relationship between the hydrolysis rate and the concentration of titanium ions, hydrolysis time and hydrolysis rate is obtained through the derivation of the polynomial. The curve shows that during the hydrolysis of titanium ions, the hydrolysis rate first increases and then decreases with the concentration of titanium ions, hydrolysis time and hydrolysis rate, and there is a peak. This research is of great significance for digital control of the hydrolysis process.

Key words: low-concentration titanium ion solution; titanium-rich material; polynomial