

# 磷酸三丁酯萃取分离钛铁矿亚熔盐反应产物酸解液中 $\text{Fe}^{3+}$ 及金红石型 $\text{TiO}_2$ 的制备

马保中<sup>1,2</sup>, 王丽娜<sup>1</sup>, 齐涛<sup>1</sup>, 冯杨<sup>3</sup>, 初景龙<sup>1</sup>, 张懿<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程院重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;  
3. 北京化工大学化工学院环境科学与工程系, 北京 100029)

**摘要:** 在盐酸介质中以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂、磺化煤油为稀释剂, 从钛铁矿与氢氧化钾亚熔盐反应产物的酸解液中萃取分离  $\text{Fe}^{3+}$ , 并利用萃取后的含钛液水解制备二氧化钛。考察了萃取剂浓度、盐酸浓度、有机相和水相体积比(O/A)和萃取时间对铁萃取率的影响。结果表明, 钾系亚熔盐法分解钛铁矿的分解率在 96%以上。萃取率随着 TBP 浓度及盐酸浓度的增加和 O/A 值的减小而增大; 通过调节萃取条件, 萃取率可以达到 99%以上。用 1.0 mol/L 的 NaCl 溶液进行反萃, 反萃率可达 98%以上。萃取后含钛液经水解可以制得纯度高于 98%的金红石型  $\text{TiO}_2$  球状颗粒。

**关键词:** 钛铁矿; 亚熔盐法; 磷酸三丁酯; 萃取; 二氧化钛

**中图分类号:** TF823.032 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)03-0504-07

## 1 前言

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )是一种重要的化工原料, 是一种性能优良的白色颜料, 广泛应用于涂料、塑料、造纸等行业。现行钛白生产技术有硫酸法和氯化法, 硫酸法采用钛铁精矿或酸溶性钛渣为原料, 生产锐钛型和金红石型钛白, 流程长, 工序多, 产生大量废酸、废水和废渣及硫酸亚铁等副产物, 对环境污染极其严重; 氯化法采用  $\text{TiO}_2$  含量 90%以上的高钛渣或人造金红石为原料, 原料要求苛刻, 且需要 1000~1500 °C 高温氯化 and 氧化过程, 技术难度大, 产生的废弃物需经过深井填埋处理<sup>[1-3]</sup>。

钛铁矿储量相当丰富, 是世界主要钛矿资源。随着天然金红石的短缺和价格上涨及钛白粉传统生产方法对环境压力的加剧, 研发高效、清洁、循环利用的钛白清洁生产新技术是解决钛白行业可持续发展的根本出路<sup>[1,4-6]</sup>。以钛铁矿为原料生产钛白的最大难点是如何将主元素钛和铁进行经济有效分离。2002 年美国俄特纳材料公司提出盐酸萃取法新工艺, 该工艺所需盐酸量大且浓度高, 对设备要求高, 高铁还原时需要大量还原铁粉, 两步萃取及反萃过程使工艺流程复杂化, 萃取后含钛液的高酸度对水解制  $\text{TiO}_2$  也有影响, 以致该工艺尚无法工业化<sup>[7]</sup>。Saji 等<sup>[8]</sup>提出利用磷酸三丁酯(TBP)和甲基异丁酮从钛工业废弃物中回收利用铁, 但未提及对价格更高的钛如何处理, 使用磷酸三丁酯和甲基异丁酮混合萃取体系使成本增加, 且甲基异丁酮的长期毒性及致癌性未知, 况且该方法不适合处理钛铁矿, 并不涉

及钛白生产的主体研究, 只能作为钛白工业后续副产物的再利用。

本工作在实验室前期工作<sup>[9-12]</sup>基础上提出一种在较低温度下制备金红石型  $\text{TiO}_2$  的清洁生产方法: 以钛铁矿为原料, 用亚熔盐法高效转化其中的钛, 对反应产物( $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ )进行水洗和盐酸酸解, 然后在盐酸体系中用磷酸三丁酯(Tributyl Phosphate, TBP)作萃取剂、磺化煤油作稀释剂, 对  $\text{Fe}^{3+}$ 进行高效萃取<sup>[13,14]</sup>, 进而实现钛铁分离, 分离后的含钛液在 100 °C 左右进行水解, 制备出较高纯度的金红石型  $\text{TiO}_2$ , 且萃取有机相中的  $\text{Fe}^{3+}$ 可以被高效反萃。本方法反应温度不超过 220 °C, 能耗低, 对原料要求较低, 矿分解率高, 铁可以进一步资源化, 碱介质、酸介质及萃取剂可以循环利用, 对环境污染小, 最重要的是在低温下可从价格低廉且储量丰富的钛铁矿制得纯度较高的金红石型  $\text{TiO}_2$ , 具有良好的应用前景。

## 2 实验

### 2.1 实验原理

钛铁矿的主要成分为  $\text{FeTiO}_3$ , 在 KOH 亚熔盐中发生的主要反应为



根据前期实验, 确定反应条件为: 钛铁矿粒度大于 200 目(75  $\mu\text{m}$ ), KOH 与钛铁矿质量比 7:1, KOH 质量浓度 75%, 反应温度 220 °C, 搅拌速度 700 r/min, 反应时间 2.5 h, 钛铁矿的分解率(以钛计算)在 96%以上。反应产

收稿日期: 2008-01-30, 修回日期: 2008-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50574084); 国家“十一五”科技支撑计划重大基金资助项目(编号: 2006BAC02A05); 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2007CB613501)

作者简介: 马保中(1983-), 男, 山西省朔州市人, 硕士研究生, 化学工艺专业; 齐涛, 通讯联系人, Tel: 010-62631710, E-mail: tqgreen@home.ipe.ac.cn.

物经乙醇洗去过量 KOH 后,得到结晶型良好的 K<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 晶须。

酸解亚熔盐反应产物时主要反应为



酸解后将不溶性杂质滤去,含钛和铁的溶液进行下步萃取反应。

在盐酸体系中萃取 Fe<sup>3+</sup>时发生的主要反应<sup>[12,14]</sup>为



显然,萃取过程与萃取剂 TBP 浓度和盐酸浓度有关。

萃取 Fe<sup>3+</sup>后含钛液在酸性条件下经加热水解制取 TiO<sub>2</sub>, 主要反应为



水解得到的偏钛酸经过稀酸洗涤,洗去颗粒表面附着的杂质,然后煅烧,脱去结晶水,可得到较纯的 TiO<sub>2</sub>。

## 2.2 原料与仪器

实验中所用 KOH 及 TBP、磷酸二(2-乙基己基)酯 [P204, Di(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid]、盐酸均为分析纯,磺化煤油为工业纯,水为去离子水,钛铁矿由澳大利亚 BHP Billiton 公司提供,主要化学成分如表 1 所示,不足 100%的部分为其他微量元素(包括 Zr, Sn, S, Pb, P, Nb, Na, Ce, As 等)的化合物。

表 1 钛铁矿的主要化学组分

Table 1 Main chemical composition of ilmenite

Component	TiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO
Content (% , ω)	50.2	27.4	17.8	0.26	0.91	1.33
Component	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Others	
Content (% , ω)	0.57	0.31	0.63	0.46	0.13	

Note: Others are compounds of Zr, Sn, S, Pb, P, Nb, Na, Ce, As, etc.

亚熔盐反应器为容积 300 mL 的自制不锈钢可控温设备,通过 KWT 型可控硅温度控制器控温,温度精度为±2℃,搅拌转速由 D-8401-WZ 型数显控速搅拌机控制,水解反应所用加热装置为 DF101S 型可控温油浴。

本实验使用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪鉴定产物物相,用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜观察产物形貌,用美国 Perkin-Elmer 公司的 Optima 5300 DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)分析产物的元素组成。

## 2.3 TiO<sub>2</sub>纯度的测定方法

产物经 950℃煅烧 2 h,脱去其中的结晶水,然后用颜料级 TiO<sub>2</sub> 纯度测定方法 A 法—金属铝还原法(GB1706-1993)测定其中 TiO<sub>2</sub> 的纯度,并用 ICP-OES 测

定产物中的元素含量,通过计算对 TiO<sub>2</sub> 纯度进行辅助测定。

## 2.4 实验步骤与流程

称取一定量的 KOH 放入反应釜中,加入去离子水至一定浓度,然后将反应釜升温至设定温度(220~260℃),开启搅拌,按照一定的碱矿比(KOH 和钛铁矿的质量比)向反应釜中加入钛铁矿,在空气氛围下恒温反应 2.5 h。水洗过量的游离碱并干燥后,用一定浓度的盐酸常温下进行溶解,滤去不溶物,然后用配制好的一定浓度的 TBP 和磺化煤油有机相以一定的有机相/水相体积比(O/A 值)对酸解液进行萃取。萃取后含钛液置于油浴中,在设定温度下水解。水解后固体产物经过滤、洗涤、干燥、煅烧后分析 TiO<sub>2</sub> 含量。萃取有机相用 1.0 mol/L 的 NaCl 溶液反萃,使 TBP 再生以便重复利用;反萃出的铁可以综合利用(需进一步深入研究)。

实验流程图如图 1 所示,过量酸、碱的再生及循环利用还需要进一步研究。

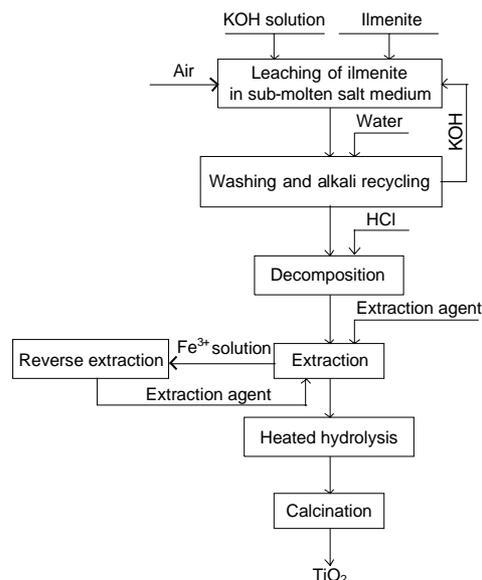


图 1 盐酸介质中萃取分离钛铁并制备 TiO<sub>2</sub> 的流程简图  
Fig.1 The flow chart of titanium dioxide production using extraction for separating titanium and iron in HCl

## 3 结果与讨论

### 3.1 亚熔盐反应产物分析

#### 3.1.1 产物物相鉴定和形貌表征

亚熔盐反应所得产物用乙醇洗涤、过滤、干燥, XRD 分析结果如图 2 所示,可以看出产物为结晶性良好的三钛酸钾(K<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>),没有其他钛酸钾结晶相的峰,且钛铁矿(FeTiO<sub>3</sub>)的衍射峰消失,转化较完全。

反应产物经乙醇洗涤后,SEM 表征如图 3 所示。可

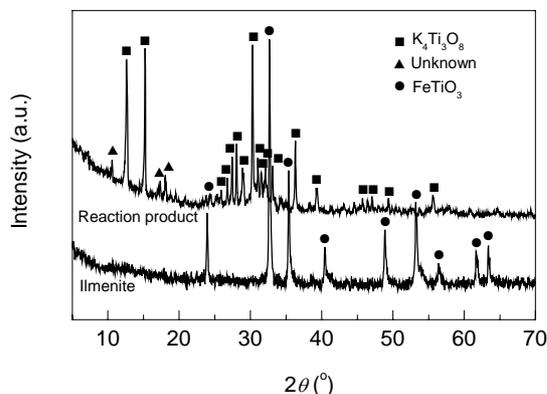


图 2 钛铁矿和反应产物的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of ilmenite and reaction product

以看出得到的三钛酸钾为结晶性良好的晶须, 平均长度约  $30\ \mu\text{m}$ , 平均直径为  $0.9\ \mu\text{m}$ , 在晶须上附着一些颗粒状物质, 可能是反应后的铁化合物. 由此可知, 铁化合物与钛酸钾的紧密结合以及化学性质相似性导致用一般的物理和化学方法难以将钛、铁分离.

### 3.1.2 钛铁矿浸出率的测定

根据  $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$  和钛铁矿在盐酸中溶解度不同, 用一定浓度的盐酸溶解产物, 然后使用 ICP-OES 测量其中元素含量<sup>[15]</sup>, 由钛元素含量计算钛铁矿的分解率为 96.5%, 说明 KOH 亚熔盐介质对钛铁矿具有很高的反应活性.

表 2 洗涤后固相产物中各元素含量

Table 2 The element mass fractions of solid products after washing

Element	Ti	Fe	K	Cr	Mg	Mn	Al	Si	Ca	V
Mass fraction (% , $\omega$ )	20.75	24.42	10.33	0.19	0.49	0.80	0.16	0.68	0.42	0.16

表 3 萃取前酸解液中各元素浓度

Table 3 The element mass concentrations in acid dissolving solution before extraction

Element	Ti	Fe	K	Cr	Mg	Mn	Al	Si	Ca	V
Concentration (g/L)	12.77	15.03	6.36	0.12	0.30	0.49	0.10	0.42	0.26	0.10

在常温下, 用一定浓度硫酸溶解经水洗后的固相, 两种萃取剂在不同 pH 值下的萃取结果见表 4. 从表可知, 萃取剂 TBP 在硫酸介质中对钛没有萃取能力, 对铁的萃取能力也很弱, 在实验条件下萃取率不超过 2%; 萃取剂 P204 在硫酸介质中对铁和钛的萃取能力都较强, 在 pH=1.3 时, 约有 80% 左右的铁和 99% 以上的钛被萃出. 即 P204 萃取剂对钛与铁两种金属离子的选择性萃取能力较差. 因此, 在硫酸介质中用这两种萃取剂不能实现钛铁分离.

在萃取分离体系中, 因硫酸介质的粘度较大, 很多萃取是在盐酸介质中进行. 本实验中亚熔盐产物经脱钾后用较稀的盐酸难以溶解, 而 P204 不适合在浓盐酸条件下萃取. 因此, 实验研究了 TBP 在盐酸体系中对钛铁



图 3 反应产物的 SEM 图  
Fig.3 SEM image of reaction product

## 3.2 萃取法分离钛与铁

### 3.2.1 酸介质和萃取剂的选择

$\text{K}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$  经液固比为 5:1 的三级逆流洗涤脱钾, 然后在  $100\ ^\circ\text{C}$  下干燥 2 h, 所得固相产物中各元素含量见表 2, 以该产物为原料在常温下用一定浓度的盐酸或硫酸溶解, 考察了 P204 和 TBP 两种铁萃取剂对铁分离效果的影响. 萃取实验使用 250 mL 的分液漏斗, 均在  $25\ ^\circ\text{C}$  下进行, 稀释剂为磺化煤油, O/A=2:1, 萃取时间 10 min, 萃取剂体积浓度 30%, 水相中铁离子浓度  $15\ \text{g/L}$ , 萃取前酸解液中各元素浓度见表 3.

表 4 硫酸溶样时的萃取结果

Table 4 The extraction results of the sample dissolved by  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Extraction agent	pH	Extraction rate (%)	
		$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ti}^{4+}$
TBP	0.3	1.1	0
	0.8	1.7	0
	1.3	1.9	0
P204	0.3	68.2	99.4
	0.8	69.7	99.7
	1.3	80.1	99.8

表 5 盐酸溶样时的萃取结果

Table 5 The extraction results of the sample dissolved by HCl

Extraction agent	HCl concentration (% , $\omega$ )	Extraction rate (%)	
		$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ti}^{4+}$
TBP	9	79.2	0
	12	82.8	0
	15	96.1	0

好地被 TBP 萃出, 当盐酸浓度为 15%( $\omega$ )时, 铁的萃取率可达 96%以上, 而钛基本上不被萃取. 因而在盐酸介质中选用 TBP 作萃取剂、磺化煤油作稀释剂, 可以很好地萃取分离钛和铁.

### 3.2.2 萃取时间对萃取率的影响

为了确定最佳萃取时间, 详细考察了时间对萃取率的影响. 固定 TBP 体积浓度 30%, O/A=2:1, 水相中  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度 15 g/L, 温度 25 °C. 使两相充分接触, 萃取不同时间后, 测定水相中铁浓度, 时间与萃取率的关系见图 4. 不同盐酸浓度下, 10 min 就可以达到萃取平衡, 再延长萃取时间, 萃取率增加不明显. 可见萃取速率很快, 且萃合物很稳定. 实验发现相快且界面清晰, 无乳化现象. 主要原因是, TBP 与形成的萃合物( $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$ )的溶解性都很好, 能形成浓度高、稳定性很好的有机相; TBP 和磺化煤油组成的有机相在高酸度条件下能发生质子化作用, 转化为活性溶剂, 有利于萃取反应进行, 迅速达到萃取平衡并维持稳定. 因此确定萃取时间为 10 min.

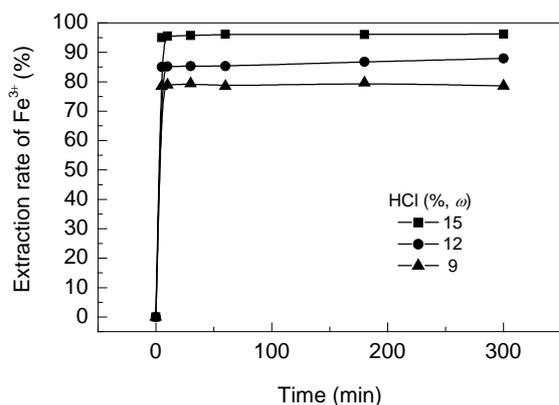


图 4 时间对铁萃取率的影响

Fig.4 Effect of time on the extraction rate of  $\text{Fe}^{3+}$

### 3.2.3 萃取剂浓度对萃取率的影响

图 5 为 TBP 浓度对萃取率的影响. 固定 O/A 值为 2:1, 水相中  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度 15 g/L, 萃取时间 10 min, 萃取温度 25 °C. 由图可知, 在不同盐酸浓度下, 随着萃取剂浓度的增加, 萃取率增加, 萃取剂体积浓度达 30%以后, 萃取率增加缓慢. 原因是萃取剂 TBP 和  $\text{Fe}^{3+}$  以 2:1 比结合, 开始时 TBP 浓度低, 量不足, 随 TBP 浓度增加萃取率不断增大, 当萃取剂浓度达到 30%后, 继续增大 TBP 浓度, 萃取剂过量, 萃取率增加缓慢. 萃取剂浓度过高, 会造成有机相中负载的  $\text{Fe}^{3+}$  浓度太高, 粘度增大, 不利于水相和有机相的分离, 对萃取不利. 结合图 5 可知, TBP 体积浓度为 40%时萃取效果最佳, 在 15%的盐酸体系中萃取率可达 99.5%以上, 且此时水相和有机相

分层较快, 便于分离. 因此确定 40%为最佳萃取剂浓度.

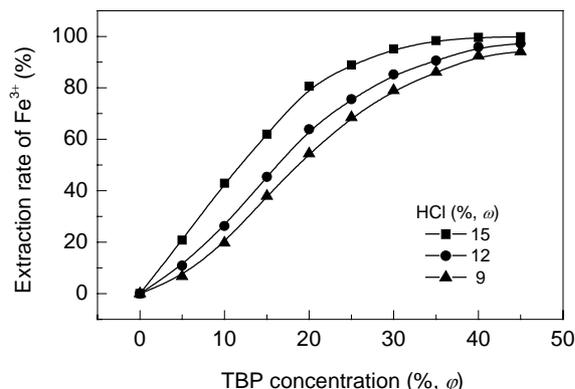


图 5 TBP 浓度对铁萃取率的影响

Fig.5 Effect of TBP concentration on the extraction rate of  $\text{Fe}^{3+}$

### 3.2.4 盐酸浓度对萃取率的影响

TBP 萃取铁需在酸性条件下进行, 因此介质中的酸度对萃取率有很大影响. 图 6 为不同 TBP 浓度下盐酸浓度对萃取率的影响. 固定 O/A 值 2:1, 水相中  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度 15 g/L, 萃取时间 10 min, 萃取温度 25 °C. 由图可知, 随着酸度升高, 萃取率增加, 盐酸浓度超过 16%( $\omega$ )后, 萃取率增加缓慢, 尤其在 TBP 浓度 30%( $\phi$ )的萃取体系中. 由式(3), (4)可知, TBP 和盐酸均参加萃取反应, 因此, 盐酸浓度对萃取率的影响规律与萃取剂浓度对萃取率的影响规律相同. 确定萃取时盐酸浓度为 16%( $\omega$ ).

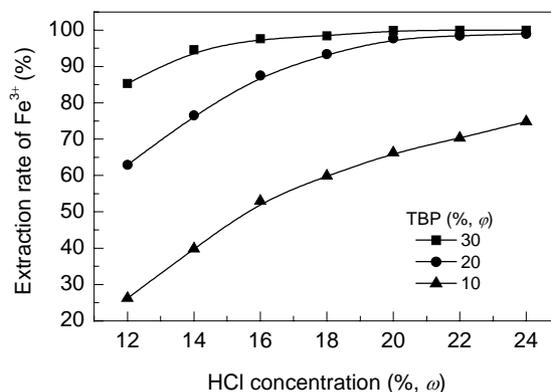


图 6 盐酸浓度对铁萃取率的影响

Fig.6 Effect of HCl concentration on the extraction rate of  $\text{Fe}^{3+}$

### 3.2.5 O/A 值对萃取率的影响

图 7 为 O/A 值对萃取率的影响. 固定水相中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度 15 g/L, 萃取时间 10 min, 温度 25 °C, 水相体积 25 mL, TBP 体积 8 mL, 通过改变稀释剂的量来改变 O/A 值. 由图可知, 随 O/A 值增加, 萃取率下降. 原因是固定 TBP 的量而增加磺化煤油降低了萃取剂浓度, 导致萃取率下降. 虽然萃取剂浓度增高可以增大萃取

率,但 O/A 值减小,有机相中含铁量增高,容易使有机相分层,不利于萃取.而 O/A 值增大又会导致成本增加.在实验条件下 O/A 值为 2:1 时可以避免有机相分层,且萃取率较高,因而萃取时固定 O/A 值为 2:1.

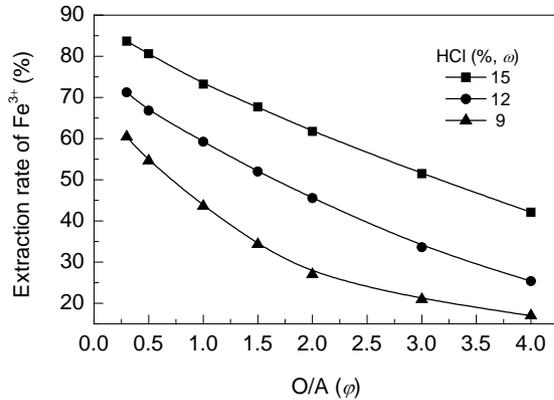


图7 O/A 值对铁萃取率的影响

Fig.7 Effect of O/A value on the extraction rate of Fe<sup>3+</sup>

### 3.2.6 Fe<sup>3+</sup>的反萃取

本实验在 O/A=1:2 下,以纯水、稀盐酸、NaCl 溶液、纯水与稀盐酸交叉使用作为反萃液进行多级反萃(均在 250 mL 的分液漏斗中进行),结果见表 6.表明 1.0 mol/L 的 NaCl 溶液一次反萃率可达 98.6%,二次反萃只有 0.8%;pH=1.0 的稀盐酸一次反萃率为 79.8%,经过三次反萃才达到 94.5%;去离子水的一次反萃率为 90.3%,二次仅为 0.6%,而用纯水和稀盐酸交叉反萃(第一次用纯水,第二、三次用 pH=1.0 的稀盐酸)则反萃率可达 96.5%.主要原因是 TBP 萃取 Fe<sup>3+</sup>的机理为离子缔合萃取,需在高浓度盐酸溶液中进行.而反萃过程与之正好相反,降低酸度使 TBP 的磷羰基团脱质子化、FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>配阴离子分解,从而使 Fe<sup>3+</sup>重新进入水相,这种反萃通常称为水解反萃.纯水和 NaCl 溶液比盐酸更能降低酸度,因而稀盐酸一次反萃效果最差;NaCl 溶液相对纯

水可以提高离子强度,降低了反萃液表面张力,进而改善了两相接触传质速率并改变了反萃平衡,同时由于用 NaCl 溶液和纯水反萃后水相 pH 值为 2.0 左右,此时 Fe<sup>3+</sup>水解不完全,大量 NaCl 溶液可以促进 Fe<sup>3+</sup>水解,有利于反萃;盐酸二次反萃好于纯水的原因是此时有机相中酸度已经很低,降低酸度增加反萃率的效果已经不明显,而稀盐酸比纯水更能提高离子强度,降低反萃液表面张力,最终提高反萃率.综合考虑成本和能耗,采用 1.0 mol/L 的 NaCl 溶液进行一次反萃较好.

表 6 不同溶液中 Fe<sup>3+</sup>的反萃效果  
Table 6 The reverse extraction rate of Fe<sup>3+</sup> in different solutions (%)

Treatment	Reverse extraction rate			
	Deionized water	HCl (pH=1.0)	NaCl (1.0 mol/L)	HCl+water (pH=1.0)
First time	90.3	79.8	98.6	90.3 (Water)
Second time	0.6	13.3	0.8	4.9 (HCl)
Third time		1.4		1.3 (HCl)

### 3.3 萃取 Fe<sup>3+</sup>后含钛液的深度水解

#### 3.3.1 水解条件的选择

萃取后含钛液中各元素浓度见表 7,将该液直接进行加热水解,考察了温度和时间对钛水解转化率的影响,分别见表 8 和 9.从表 8 可知,随温度增加,钛水解转化率增加,当温度为 100 °C 时,转化率即可达到 99.5%.从表 9 可知,随水解时间增加,钛水解转化率增加,3 h 时水解达到平衡.因而,较好的水解温度为 100 °C,时间为 3 h.

#### 3.3.2 水解产物的表征

图 8 为水解产物经不同温度煅烧 2 h 后的 XRD 图谱.从图可以看出,水解产物为金红石型 TiO<sub>2</sub>,随着煅烧温度的升高,特征峰加强,结晶性变好.图 9 为水解产物经 650 °C 煅烧 2 h 后的 SEM 图,显示产物为球形且直径稍小于 100 nm.

表 7 萃取后含钛液中各元素浓度

Table 7 The element mass concentrations of solution containing Ti<sup>4+</sup> after extraction

Element	Ti	Fe	K	Cr	Mg	Mn	Al	Si	Ca	V
Mass concentration (g/L)	12.76	0.06	6.34	0.10	0.30	0.46	0.10	0.42	0.25	0.11

表 8 水解温度对钛水解转化率的影响

Table 8 Effect of hydrolyzing temperature on hydrolyzing conversion rate of titanium

Temperature (°C)	70	80	90	100	105	110
Hydrolyzing conversion rate of titanium (%)	94.9	97.3	98.8	99.5	99.5	99.8

Note: Hydrolyzing time is 5 h.

表 9 水解时间对钛水解转化率的影响

Table 9 Effect of hydrolyzing time on hydrolyzing conversion rate of titanium

Time (h)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	6
Hydrolyzing conversion rate of titanium (%)	81.0	90.0	94.3	97.9	98.5	99.2	99.4	99.5	99.5

Note: Hydrolyzing temperature is 100 °C.

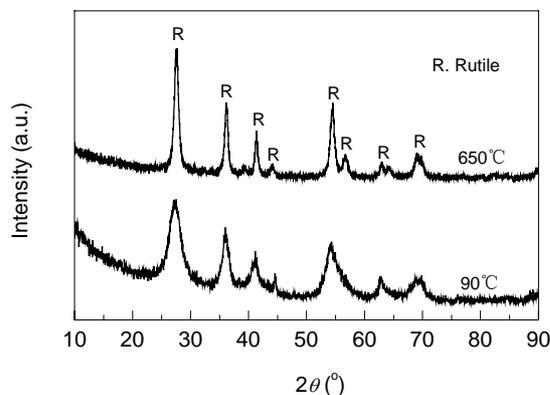


图8 水解产物在不同温度煅烧2 h后的XRD图  
Fig.8 XRD patterns of the hydrolyzing products calcined under different temperatures for 2 h

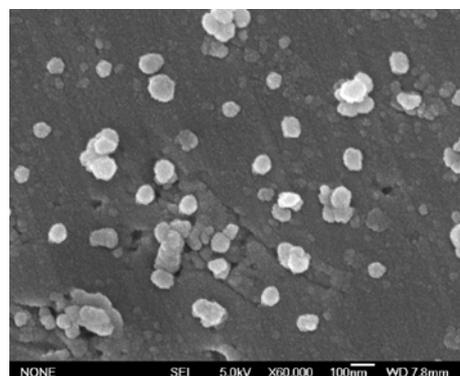


图9 水解产物经650°C煅烧2 h后的SEM图  
Fig.9 SEM image of the hydrolyzing product calcined at 650°C for 2 h

表10 950°C煅烧2 h后所得二氧化钛的化学组成

Table 10 The chemical composition of the obtained  $\text{TiO}_2$  calcined at 950°C for 2 h

Component	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	Others
Mass fraction (%)	98.4	0.18	0.07	0.12	0.20	0.06	0.09	0.34	0.11	0.27	0.16

Note: Others are compounds of Zr, Sn, S, Pb, P, Nb, Na, Ce, As, etc.

### 3.3.3 产物 $\text{TiO}_2$ 纯度的分析

将水解产物经950°C煅烧2 h,采用GB1706-1993金属铝还原法测定其中 $\text{TiO}_2$ 的纯度,经计算知 $\text{TiO}_2$ 的纯度为98.8%;采用ICP-OES测量950°C煅烧2 h的产物溶样后溶液中的钛,经计算知 $\text{TiO}_2$ 纯度为98.4%,二者结果接近.产物中各种元素以氧化物计的组成见表10,所得 $\text{TiO}_2$ 粗品中杂质主要是硅、钾和铁的化合物,其他杂质含量很低,还需进一步纯化,但该产物经漂白、包膜等处理后可满足工业上广泛使用的钛白粉的要求.

由于亚熔盐反应体系具有很高的反应活性,分解钛铁矿时只需较低的温度即可达到很高的分解率.盐酸体系用中性磷类萃取剂TBP在高酸度下具有很强的萃取能力,它和铁的氯化物通过离子缔合形成的萃合物较稳定,因而萃取时间短,且无乳化现象.降低酸度,容易反萃.萃取后钛液可以直接进行加热水解,在实验条件下钛水解转化完全,产物为单一的金红石型 $\text{TiO}_2$ ,没有锐钛型 $\text{TiO}_2$ 混杂.

## 4 结论

(1) 在硫酸和盐酸介质中用TBP和P204作萃取剂、磺化煤油作稀释剂进行钛铁分离,结果表明,硫酸介质不适合本体系,TBP在盐酸介质中对铁萃取的选择性高,且对钛没有萃取能力,钛铁分离效果较好.通过研究盐酸浓度、TBP浓度、O/A值和萃取时间对铁的萃取率的影响,结果发现,16%(w)盐酸、TBP浓度为40%(φ)、O/A值2:1、萃取时间10 min时,铁的萃取率可达99.5%

以上,采用1.0 mol/L的NaCl溶液进行一次反萃后铁的反萃率可达98.6%.

(2) 萃取后含钛液进行深度水解,水解温度100°C,反应3 h后,钛的水解转化率达到99%以上,生成的产物为金红石型 $\text{TiO}_2$ 球形颗粒,直径稍小于100 nm,且 $\text{TiO}_2$ 纯度大于98%.

(3) 该方法具有许多优点,例如:使用16%(w)的盐酸作为萃取体系,无需盐酸萃取法的高浓盐酸体系;不需要高价铁的还原和冷却结晶步骤,节省了还原剂,简化了步骤;萃取过程只需一步即可完成,缩短了流程,降低了成本;萃取后含钛液酸度适合直接水解制备 $\text{TiO}_2$ ,且生成的 $\text{TiO}_2$ 为金红石型.本方法开拓了低温下制备金红石型二氧化钛的新途径,具有良好的应用前景.

### 参考文献:

- [1] 李静海,胡英,袁权,等.展望21世纪的化学工程[M].北京:化学工业出版社,2004.332-340.
- [2] 陈朝华,刘长河.钛白粉生产及应用技术[M].北京:化学工业出版社,2006.120-126.
- [3] 唐振宁.钛白粉的生产与环境治理[M].北京:化学工业出版社,2000.211-216.
- [4] 邓国珠.世界钛资源及其开发利用现状[J].钛工业进展,2002,14(5):76-77.
- [5] 邱冠周,郭宇峰.钛铁矿富集方法评述[J].矿产综合利用,1998,10(5):29-33.
- [6] 王志,袁章福.中国钛资源综合利用技术现状与新进展[J].化工进展,2004,23(4):349-352.
- [7] Duyvesteyn, Willem P C, Sabacky, et al. Processing Titaniferous Ore to Titanium Dioxide Pigment [P]. US Pat.: 6375923, 2002-04-23.
- [8] Saji J, Reddy M L P. Liquid-Liquid Extraction Separation of Iron(III)

- from Titania Wastes Using TBP-MIBK Mixed Solvent System [J]. Hydrometallurgy, 2001, 61(10): 81-87.
- [9] Liu Y M, Qi T, Zhang Y. A Novel Way to Synthesize Potassium Titanates [J]. Mater. Lett., 2006, 60(2): 203-205.
- [10] Liu Y M, Qi T, Chu J L, et al. Decomposition of Ilmenite by Concentrated KOH Solution under Atmospheric Pressure [J]. Miner. Process., 2006, 81(2): 79-84.
- [11] 张懿, 范秀英, 张微, 等. 环保产业与高新技术 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2001. 134-135.
- [12] Zhang Y, Li Z H, Qi T, et al. Green Chemistry of Chromate Cleaner Production [J]. Chin. J. Chem., 1999, 17(3): 258-266.
- [13] 陈家镛, 于淑秋, 伍志春. 湿法冶金中铁的分离与利用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991. 255-260, 340.
- [14] 朱屯. 萃取与离子交换 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. 573.
- [15] 刘玉民. 钾系亚熔盐法处理钛资源的应用基础研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2007. 56-58.

## Extraction Separation of $\text{Fe}^{3+}$ in Acid Dissolving Solution of Sub-molten Salt Reaction Product from Ilmenite with Tributyl Phosphate and Preparation of Rutile $\text{TiO}_2$

MA Bao-zhong<sup>1,2</sup>, WANG Li-na<sup>1</sup>, QI Tao<sup>1</sup>, FENG Yang<sup>3</sup>, CHU Jing-long<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100190, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Dept. Environ. Sci. & Eng., Institute of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Extraction separation of ferric ions by solvent extraction method using tributyl phosphate (TBP) as extraction agent and sulfonic kerosene as thinner from the dissolved products of KOH and ilmenite in hydrochloric acid solution was studied. And  $\text{TiO}_2$  was prepared by hydrolyzing the raffinate. The effects of TBP concentration, hydrochloric acid concentration, concentration ratio of organic phase to aqueous phase (O/A) and extracting time on the extraction of ferric ions were investigated. The results showed that the extraction process was fast and the extraction rate of ferric ions increased with increasing the concentration of TBP and HCl concentration and decreasing the O/A ratio. The maximum extraction rate was larger than 99%. The reverse extraction rate using 1.0 mol/L NaCl solution reached 98%. The hydrolyzing product was rutile  $\text{TiO}_2$  spheres with the purity of more than 98%.

**Key words:** ilmenite; sub-molten salt method; tributyl phosphate; extraction; titanium dioxide