

EDTA 络合高钛渣熔盐反应产物中的 Fe³⁺ 及 TiO₂ 的制备

冯杨^{1,2}, 王丽娜¹, 薛天艳³, 齐涛¹, 初景龙¹, 王京刚²

(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, 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190;
2. 北京化工大学化工学院环境科学与工程系, 北京 100029; 3. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 研究了酸性介质中 EDTA 对高钛渣与 NaOH 熔盐反应水洗产物中 Fe³⁺ 的络合作用, 考察了 EDTA 加入量、反应时间、pH 值和温度对 Ti⁴⁺ 和 Fe³⁺ 溶出率的影响. 结果表明, 增加 EDTA 量、延长反应时间、减小 pH 值及升高温度, Fe³⁺ 溶出率增大. 将反应后的固相在 105 °C 下水解可制得球状锐钛型 TiO₂, 平均粒径为 100 nm, 纯度可达 99.3%.

关键词: 高钛渣; 熔盐法; EDTA; 络合; 二氧化钛

中图分类号: TF803.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)02-0329-04

1 前言

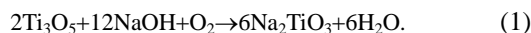
钛白粉(TiO₂)是一种性能优良的白色颜料, 广泛用于涂料、塑料、造纸等行业. 钛白粉中有些杂质即使含量甚微也会对其白度产生明显的不良影响, 如铁、铬、锰等. 杂质的有害影响不仅由于混入杂质本身的显色作用, 而且由于杂质离子尤其是重金属离子的存在, 使钛白粉晶格扭曲或变形失去对称性而发生作用. 其中铁的影响最为严重, 硫酸法生产钛白, Fe³⁺ 在金石红型钛白粉中的含量大于 0.002% 时会呈现色彩, 在锐钛型钛白粉中的含量大于 0.006% 时会呈现色彩^[1]. 所以在生产钛白的过程中, 有效去除铁至关重要.

乙二胺四乙酸二钠盐(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, EDTA)在水处理^[2-4]和络合滴定^[5-8]中应用较多, Wang 等^[9]在 TiO₂²⁺ 水解过程中加入 EDTA 络合 Fe³⁺, 将 TiO₂²⁺ 和 FeSO₄ 以一定摩尔比配成溶液, 加入 EDTA 抑制 TiO₂²⁺ 水解过程中 Fe³⁺ 水解生成 Fe(OH)₃ 沉淀.

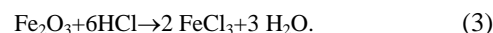
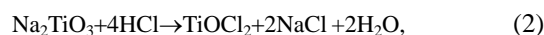
本工作在实验室前期 NaOH 熔盐法分解高钛渣的基础上, 将反应产物水洗后加入 EDTA 溶液中, 加入少量盐酸进行酸解, 过滤所得固相再加入一定浓度的盐酸水解, 制备出较高纯度的 TiO₂. 如果将水洗产物直接在盐酸体系中水解, 产品 TiO₂ 为锐钛型, 其中 Fe³⁺ 占 0.034% (ω), TiO₂ 纯度为 98.2%. 采用本方法产品 TiO₂ 仍为锐钛型, Fe³⁺ 仅为 0.004% (ω), 比硫酸法生产出的钛白粉中 Fe³⁺ 含量降低 33.3%, TiO₂ 纯度可达 99.3%.

2 实验原理

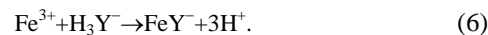
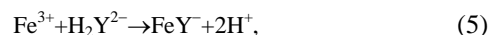
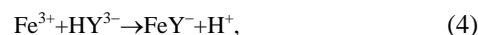
高钛渣的主要成分为 Ti₃O₅, NaOH 熔盐反应主要



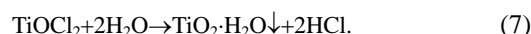
反应产物经三级逆流水洗去除过量 NaOH 后, 熔盐反应产物在稀盐酸中部分溶解, 主要反应为



生成的 Fe³⁺ 与 EDTA 络合^[10,11]. EDTA 在酸性溶液中的存在形式为 HY³⁻, H₂Y²⁻, H₃Y⁻, H₄Y, H₅Y⁺ 和 H₆Y²⁺, 但能与 Fe³⁺ 络合的只有前 3 种, 主要反应为



式(3)~(6)是连续过程, EDTA 对 Fe³⁺ 不断络合, Fe³⁺ 溶出率加快, H⁺ 浓度降低, Ti⁴⁺ 的溶出率下降. 络合 Fe³⁺ 后的混合物经过滤得到滤饼, 在酸性条件下经加热水解制取 TiO₂, 主要反应为



水解得到的偏钛酸用稀硫酸和水洗去颗粒表面附着的杂质, 经漂白、盐处理和煅烧^[12]得到较纯的 TiO₂.

3 实验

3.1 实验原料

实验中的熔盐反应产物是 NaOH 分解高钛渣得到的, 经水洗后即为原料. 高钛渣和熔盐反应水洗产物的化学组成如表 1 所示. 实验中所用 EDTA 和盐酸均为分析纯, 水为去离子水.

表1 高钛渣和熔盐反应水洗产物的化学组成

Sample	Na	TiO ₂	Σ Fe	Cr ₂ O ₃	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
Titanium slag	0	92.02	0.90	0.25	0.41	2.82	2.17	0.64	0.84
Product after washing	10.27	33.44	0.48	0.04	0.20	0.65	0.17	0.51	0.48

3.2 实验方法与流程

将水洗后熔盐反应产物加入 EDTA 溶液中, 加入盐酸调节 pH 值, 反应一段时间, 使 EDTA 与 Fe³⁺ 等阳离子络合. 将反应后的混合液过滤分离, 在固相中加入一定凉水和盐酸及少量 Na₂SO₃ 作为还原剂, 在 105 °C 温度下水解, 制备纯度较高的 TiO₂. 实验流程如图 1 所示.

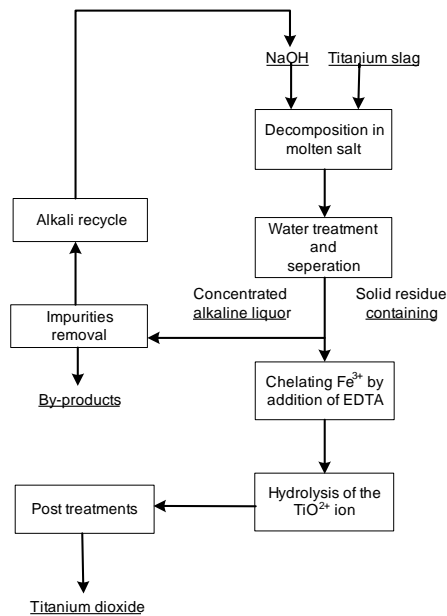


图1 EDTA 络合 Fe³⁺ 制备 TiO₂ 流程简图
Fig.1 The flow chart of TiO₂ production using EDTA

3.3 分析及测定方法

水解产物偏钛酸经 650 °C 煅烧 2 h, 脱去其中的结晶水, 用颜料级 TiO₂ 纯度测定方法 A 法—金属铝还原法(GB1706-1993)测定其中 TiO₂ 的纯度, 同时用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)测量产物中其他微量元素含量, 对 TiO₂ 纯度进行辅助测定.

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 ICP-OES 分析产物的元素组成.

4 结果与讨论

4.1 EDTA 络合 Fe³⁺ 的影响因素

4.1.1 EDTA 加入量对 Ti⁴⁺ 和 Fe³⁺ 溶出率的影响

固定反应时间 12 h, pH 0.5, 温度 60 °C. 图 2 为 EDTA 加入量与 Ti⁴⁺ 和 Fe³⁺ 溶出率的关系曲线. 由式(4)~(6)可知, EDTA/Fe³⁺ 的理论摩尔比为 1:1, 但反应产物中 Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺ 和 Fe³⁺ 都能被 EDTA 络合, 各金属离子与 EDTA 络合的 lgK(K 为稳定平衡常数)见表 2. 实验中 EDTA 实际加入量大于理论值. 由图 2 可知, 随着 EDTA/Fe 摩尔比增加, 酸液中 Fe³⁺ 被络合的速度加快, 促进了固相中铁不断溶出至液相中. 同时, 铁的溶出消耗了酸, 体系酸度降低, 使 Ti⁴⁺ 溶出率不断降低. 当 EDTA/Fe 为 5 时, Fe³⁺ 溶出率增加缓慢, 这是因为体系中的 EDTA 大大过量, 能被酸溶解的 Fe₂O₃ 已完全溶解, 溶液中 Fe³⁺ 几乎完全与 EDTA 络合, 增加 EDTA 量将不再对 Fe³⁺ 的溶出率有明显影响, 同时 Ti⁴⁺ 溶出率也达到平衡.

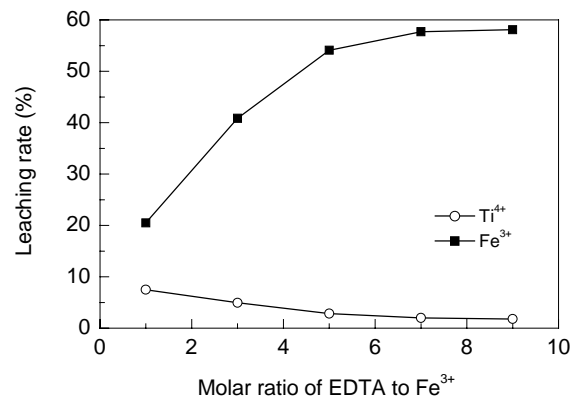


图2 EDTA 加入量对 Ti⁴⁺ 和 Fe³⁺ 溶出率的影响
Fig.2 Effect of EDTA on the extraction of Ti⁴⁺ and Fe³⁺

表2 金属离子与 EDTA 络合的 lgK

Table 2 Stability constant lgK of complex compound of metal ions and EDTA

Ti ⁴⁺	Si ⁴⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺
-	-	-	-	1.7	8.7	10.7	16.1	25.1

4.1.2 络合时间对 Ti⁴⁺ 和 Fe³⁺ 溶出率的影响

固定 EDTA/Fe³⁺ 摩尔比为 5, pH 0.5, 温度 60 °C, 图 3 为络合时间与 Ti⁴⁺ 和 Fe³⁺ 溶出率的关系曲线. 由图可知, 随着反应时间增加, Fe³⁺ 溶出率不断增加, Ti⁴⁺ 溶出率不断降低, 当反应时间达 12 h 后, Fe³⁺ 溶出率增加缓慢趋于平衡, 此时 Ti⁴⁺ 溶出率也趋于平衡.

4.1.3 pH 值对 Ti⁴⁺ 和 Fe³⁺ 溶出率的影响

固定 EDTA/Fe³⁺ 的摩尔比为 5, 时间 12 h, 温度 60

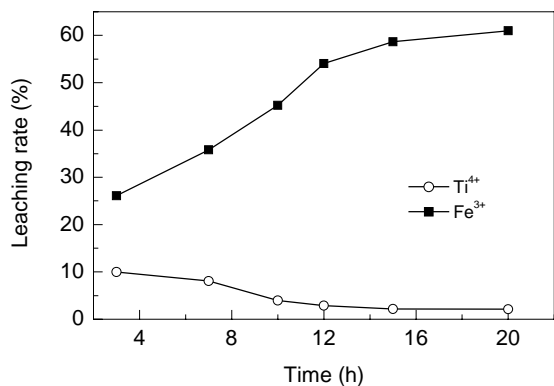


图 3 时间对 Ti⁴⁺和 Fe³⁺溶出率的影响
Fig.3 Effect of time on the extraction of Ti⁴⁺ and Fe³⁺

℃, pH 值与 Ti⁴⁺和 Fe³⁺溶出率的关系见图 4. 随 pH 值升高, 体系酸度降低, H⁺浓度降低, 根据反应(2)和(3), Ti⁴⁺和 Fe³⁺的溶出率均逐渐降低. 从图可以看出, 当 pH>0.5 时, Ti⁴⁺的溶出率降低得较缓慢, 而 Fe³⁺溶出率在 pH=0.5 时较高.

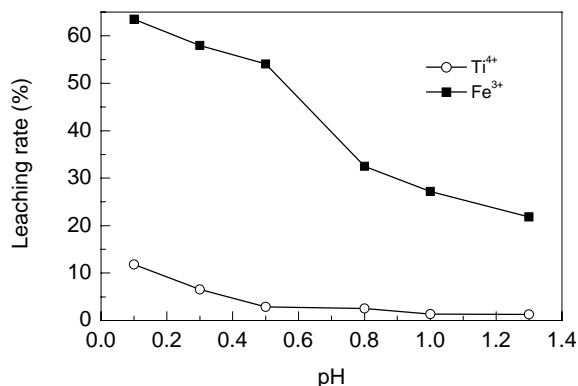


图 4 pH 值对 Ti⁴⁺和 Fe³⁺溶出率的影响
Fig.4 Effect of pH on the extraction of Ti⁴⁺ and Fe³⁺

4.1.4 温度对 Ti⁴⁺和 Fe³⁺溶出率的影响

图 5 为温度与 Ti⁴⁺和 Fe³⁺溶出率的关系曲线, 固定 EDTA/Fe³⁺摩尔比为 5, 时间 12 h, pH=0.5. 酸溶反应(2)

和(3)是吸热反应, 升高温度可加快反应速率, 由于 EDTA 对 Fe³⁺的络合使 Fe³⁺的溶出速率更快, 消耗 H⁺的速度加快, 而 H⁺浓度是一定的, Ti⁴⁺溶出率不断下降. 当反应温度达 60℃后, Fe³⁺溶出率变化不大, 基本达到平衡, 虽然由于温度升高会有部分水解导致 Ti⁴⁺溶出率降低, 但降低的幅度不到 1%, 从能量消耗的角度考虑, 温度 60℃为宜.

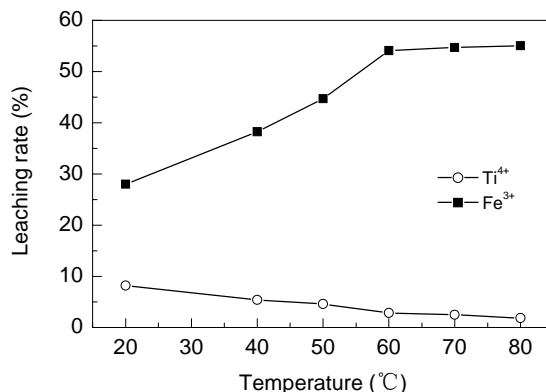


图 5 温度对 Ti⁴⁺和 Fe³⁺溶出率的影响
Fig.5 Effect of temperature on the extraction of Ti⁴⁺ and Fe³⁺

4.2 TiO₂ 纯度

将反应后的混合液过滤分离, 在固相中加入一定比例的水和盐酸及少量 Na₂SO₃ 作为还原剂, 在 105℃的温度下水解, 将水解产物 650℃煅烧 2 h, 采用 GB1706-1993 金属铝还原法测定其中 TiO₂ 的纯度, 经计算 TiO₂ 纯度为 99.5%, 采用 ICP-OES 测量 650℃煅烧 2 h 的产物溶样后溶液中的钛, 经计算 TiO₂ 纯度为 99.3%, 二者接近. 产物中各种元素以氧化物计的组成见表 3,

表 3 650℃煅烧 2 h 后所得 TiO₂ 的化学组成
Table 3 Chemical composition of the obtained TiO₂ calcined at 650℃ for 2 h (% , ω)

TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
99.3	0.006	0.010	0.032	0.036	0.045	0.062	0.025

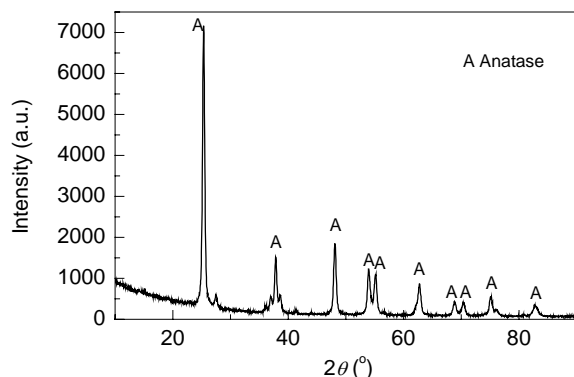


图 6 水解产物经 650℃煅烧 2 h 后的 XRD 图
Fig.6 XRD pattern of the hydrolyzed product calcined at 650℃ for 2 h

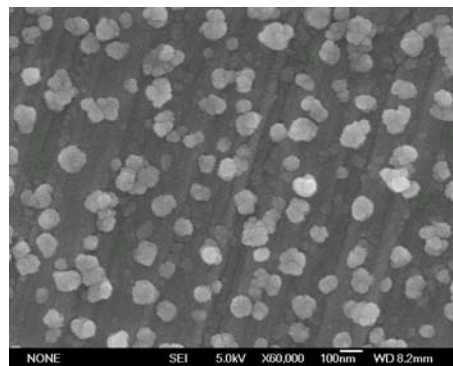


图 7 水解产物经 650℃煅烧 2 h 后的 SEM 图
Fig.7 SEM image of the hydrolyzed product calcined at 650℃ for 2 h

所得 TiO_2 产品中杂质含量很低, 经进一步处理可满足工业上广泛使用的钛白粉的要求。

图 6, 7 为水解产物经 650°C 煅烧 2 h 后的 XRD 图和 SEM 图, 可以看出, 水解产物为锐钛型 TiO_2 , 呈球形且直径稍小于 100 nm。

4.3 EDTA 对 Ti^{4+} 和 Fe^{3+} 溶出率的影响

EDTA/ Fe^{3+} 摩尔比 5、时间 12 h 及 $\text{pH}=0.5$ 、温度 60°C 时, 添加 EDTA 与不添加 EDTA 时 Ti^{4+} 和 Fe^{3+} 的溶出率如表 4 所示。添加 EDTA 比不添加 EDTA 时 Fe^{3+} 溶出率较高而 Ti^{4+} 溶出率较低。另外, 水解后所得产品 TiO_2 的纯度在添加 EDTA 的盐酸体系中可达 99.3%, 同时 Fe^{3+} 含量为不添加 EDTA 时的 11.8%, 所以添加 EDTA 的盐酸体系更有利于对 Fe^{3+} 的去除, 从而提高产品 TiO_2 纯度。

表 4 添加 EDTA 与不添加 EDTA 的盐酸体系中各参数的比较
Table 4 Comparison of parameters between hydrochloric acid system and hydrochloric acid system added EDTA

System	Leaching rate (%)		Purity of TiO_2 (%)	Fraction of Fe^{3+} (%), ω
	Ti^{4+}	Fe^{3+}		
HCl	12.18	10.45	98.2	0.034
HCl+EDTA	2.87	54.08	99.3	0.004

5 结论

研究了 EDTA 加入量、时间、 pH 值和温度对 Ti^{4+} 和 Fe^{3+} 溶出率的影响, 结果表明, EDTA/ Fe^{3+} 的摩尔比为 5、时间 12 h 及 $\text{pH}=0.5$ 、温度 60°C 时, Fe^{3+} 溶出率为 54.08%, Ti^{3+} 溶出率为 2.87%。将络合反应后的混合

液过滤分离, 在固相中加入一定浓度的盐酸, 105°C 温度下反应 3 h, 产物为锐钛型 TiO_2 , 直径小于 100 nm, 纯度可达 99.3%, 经进一步处理可满足工业上广泛使用的钛白粉的要求, 具有潜在应用前景。

参考文献:

- [1] 邓婕, 吴立峰. 钛白粉应用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 31-32.
- [2] 马琼云, 刘俊峰. EDTA 清洗废水处理方法研究 [J]. 清洗世界, 2008, 24(4): 38-39.
- [3] 杨燕萍, 袁素霞. EDTA 在锅炉水处理中的应用 [J]. 锅炉压力容器安全技术, 2000, (3): 38-40.
- [4] 王建林, 崔卫, 王罗春. 电厂锅炉 EDTA 清洗废水回收处理 [J]. 清洗世界, 2008, 24(5): 1-4.
- [5] 黄仁斌. EDTA 滴定法测定硅钡合金中铝和钙 [J]. 冶金分析, 2004, 24(2): 80-81.
- [6] 张云芝, 崔付义, 牟英华. EDTA 络合滴定法定量测定油田水中 SO_4^{2-} 的一项改进 [J]. 油田化学, 2007, 24(4): 369-371.
- [7] 赵美敬, 刘幽若, 王晓宏. EDTA 络合滴定法快速测定碳酸锆中锆铪含量 [J]. 无机盐工业, 2007, 39(11): 55-57.
- [8] 左平, 胡郑毛. 用 EDTA 容量法快速测定铁矿石中的铝含量 [J]. 金属矿山, 2008, (4): 77-79.
- [9] Wang M H, Woo K D, Kim I Y. Separation of Fe^{3+} during Hydrolysis of TiO_2 by Addition of EDTA [J]. Hydrometallurgy, 2007, 89: 319-322.
- [10] 彭崇慧, 张锡瑜. 络合滴定原理 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1980. 11-12.
- [11] 林邦. 分析化学中的络合作用 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1987. 18-19.
- [12] 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. 262-306.

Complexation Separation of Fe^{3+} by EDTA from Dissolved Reaction Product of NaOH Molten Salt with Titanium Slag and Preparation of TiO_2

FENG Yang^{1,2}, WANG Li-na¹, XUE Tian-yan³, QI Tao¹, CHU Jing-long¹, WANG Jing-gang²

(1. Key Lab. Green Process and Engineering, National Engineering Lab. for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100190, China;

2. Dept. Environ. Sci. & Eng., Inst. Chem. Eng., Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract: Complexation of ferric ions in acid using EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) as chelating agent from the dissolved reaction products of NaOH molten salt with titanium slag was studied. The effects of EDTA added amount, reaction time, pH and temperature on the extraction rates of Ti^{4+} and Fe^{3+} were investigated. The results showed that the extraction rate of ferric ions increased with increasing the amount of EDTA, prolonging the reaction time, reducing pH and raising the temperature. Spherical anatase TiO_2 particles with average diameter of 100 nm could be obtained by hydrolyzing the residues at boiling point, and the content of TiO_2 reached up to 99.3%.

Key words: titanium slag; molten salt method; ethylene diamine tetraacetic acid; complexation; titanium dioxide