

锐钛矿型氧化钛在高钙体系下的反应行为

王艳秀, 张延安, 朱小峰, 张国权
(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 对锐钛矿型 TiO_2 在高钙体系下的反应进行了热力学和动力学分析, 确定了理论上能发生的反应, 计算了活化能和反应级数并判断出反应控制类型. 通过实验研究了锐钛矿型 TiO_2 在 $\text{TiO}_2 - \text{CaO} - \text{NaAlO}_2$ 体系下的反应行为. 结果表明, 在 TiO_2 与 CaO 物质质量的比为 1, 反应 1 h, 铝酸钠溶液中 Na_2O 的质量浓度为 220 g/L, Na_2O 与 Al_2O_3 物质质量的比为 3.1 的条件下, 随着温度的升高, 首先 TiO_2 与 NaOH 反应生成 Na_2TiO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 反应生成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 反应产物 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2TiO_3 反应最终可以得到稳定的 CaTiO_3 . 锐钛矿型 TiO_2 可在 220 °C 以上完全转型为 CaTiO_3 , 升高温度能促进钛向最终物相 CaTiO_3 的转型.

关 键 词: 氧化铝; 锐钛矿; 反应行为; 高钙; 温度

中图分类号: TF 821 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2015)04-0517-05

Reaction Behavior of Anatase Titanium Oxide in High Calcium System

WANG Yan-xiu, ZHANG Ting-an, ZHU Xiao-feng, ZHANG Guo-quan

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ting-an, professor, E-mail: zta2000@163.net)

Abstract: Thermodynamic and kinetics analysis of anatase TiO_2 reaction in high calcium system were conducted and the possible reactions were determined. Activation energy, reaction order and reaction control types of important reactions were determined by calculation in this system. The reaction behaviors of anatase TiO_2 in $\text{TiO}_2 - \text{CaO} - \text{NaAlO}_2$ system were investigated through experiments. The results showed that when the molar ratio of TiO_2 and CaO is 1, the reaction time is 1 h, the mass concentration of Na_2O is 220 g/L, the molar ratio of Na_2O and Al_2O_3 is 3.1, TiO_2 reacts with NaOH to produce Na_2TiO_3 first, then $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ react to produce $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with increasing temperature. The resultant $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reacts with Na_2TiO_3 to get stable CaTiO_3 . Anatase TiO_2 converts to CaTiO_3 completely at 220 °C. In this process, elevating temperature can promote the conversion of anatase to the final phase of CaTiO_3 .

Key words: alumina; anatase; reaction behavior; high calcium; temperature

近几年来,国内乃至全球铝工业的快速发展,造成氧化铝市场供不应求.我国作为铝工业生产、消费、贸易的大国,铝资源日益减少、日趋贫化的现状使我国的铝工业面临着严峻的挑战,关注的对象也从优质高品位铝土矿逐渐扩大到各种难处理的中低品位铝土矿及其他铝资源.

云南文山地区刚刚发现了储量丰富的中低品

位铝土矿.针对该铝土矿中铝、硅矿物的含量,提出了“钙化-碳化”的处理方法,通过改变传统的赤泥构型,从根本上实现了提高氧化铝收率,降低赤泥中碱含量,提高赤泥综合利用率的效果.该铝土矿中 TiO_2 的质量分数在 6.5% 以上,在溶出条件下易形成钛结垢影响设备效率和生产能力,为此本文从理论出发结合实际着重考察高钙体系下

收稿日期: 2014-06-23

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51204040); 国家自然科学基金联合基金重点资助项目(U1202274).

作者简介: 王艳秀(1991-),女,黑龙江牡丹江人,东北大学博士研究生; 张延安(1960-),男,河南周口人,东北大学教授,博士生导师.

钛矿物的反应行为。

国内外对中低品位铝土矿的处理^[1-2]及赤泥的综合利用问题^[3-8]作了许多研究,但对锐钛矿在溶出过程中的反应机理方面研究较少.昆明理工大学对氧化铝真空还原过程中二氧化钛的行为进行了分析^[9],中南大学考察了简单物质体系下锐钛矿溶出的反应行为及机理^[10-11],由于与“钙化-碳化”处理铝土矿的方法存在差别,因此不能直接指导研究锐钛矿型 TiO₂ 在高钙体系下的反应行为.本文重点讨论了“钙化-碳化”法生产氧化铝过程中锐钛矿型 TiO₂ 在高钙体系下的反应行为。

1 实验材料和方法

1.1 原料

分析纯等级锐钛矿型 TiO₂ 粉末,片状 NaOH, Al(OH)₃ 和 CaO 粉末等。

1.2 实验设备及方法

对于高钙体系下锐钛矿 TiO₂ 反应行为的考察,主要包括热力学分析、动力学分析及纯物质体系钙化实验三部分.动力学分析采用 204HP 型高压差示扫描量热分析仪,由耐驰公司开发的 Proteus 软件检测、控制 DSC 曲线.物料的称取使用万分之一电子天平。

钙化实验采用的设备为 WHFS-1 型高压反应釜,按计算的母液配矿量称取物料,设置各个参

数,料浆经溶出、冷却、抽滤、洗涤、烘干、研磨后使用荷兰帕纳克公司 PW3040/60 型 X'Pert Pro MPD 对粉末进行 XRD 分析。

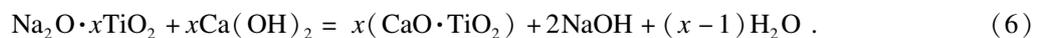
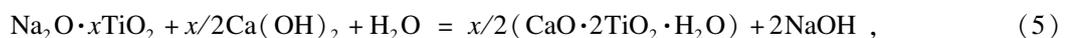
2 结果与讨论

在考察锐钛矿型 TiO₂ 在高钙体系下反应行为的过程中,为防止铁、硅、镁等元素对钙化渣的物相造成影响,由简单的纯物质体系入手,用 NaOH 和 Al(OH)₃ 配制而成的 NaAl(OH)₄ 溶液模拟种分母液, CaO 模拟石灰来探索锐钛矿型 TiO₂ 在高钙体系下的转型行为。

2.1 热力学分析

为了从理论上分析锐钛矿型 TiO₂ 在高钙体系下的反应行为,实验前借助于热力学计算,分析了 TiO₂ 在 CaO-TiO₂-NaAlO₂ 体系中的反应趋势、生成的稳定物相,为后续的实验提供理论依据。

对于热力学数据未见文献报道的复杂化合物,本文根据温元凯复杂含氧酸盐热力学数据算法的主体思想,把任何复杂酸盐矿物看作各种酸性氧化物和碱性氧化物的复合物.复合时碱性最强的氧化物首先和酸性最强的氧化物反应,然后再和酸性次强的氧化物化合^[12-13].本文重点考察了上述体系下可能生成的含钛固相,计算了反应的标准吉布斯自由能随温度的变化^[14-15],计算结果见图 1. 各反应式为



从式(1)~式(6)及图 1 中可以看出,与钛相关的 6 个反应中除反应式(5)以外均能发生,反应式(2)最容易发生,反应式(1),式(3),式(4),式(6)的标准吉布斯自由能较为接近,反应式(3),式(4)随 x 数值的增大,自由能变负.锐钛矿型 TiO₂ 在高钙体系下的平衡固相是很复杂的,温度、质量浓度、物质质量的比, $w(\text{CaO})$ 及 $w(\text{TiO}_2)$ 等参数均会对 CaO-TiO₂-NaAlO₂ 体系平衡固相带来影响.图中曲线只能大致反映标准吉布斯自由能随温度的变化趋势和各平衡固相的相对稳定程度,实际上各反应能否进行,还需要利用实验作进一步判断。

2.2 非等温动力学分析

通过分析得到的 DSC 曲线可以判断主要反应发生的温度区间及反应的起始温度.同时可通过计算得到 TiO₂-CaO-NaAlO₂ 体系下不同温度段的活化能和反应级数,从而判断反应的控制类型。

在 TiO₂-CaO-NaAlO₂ 体系下,反应物的成分为 TiO₂ 粉末、CaO 粉末及铝酸钠溶液, $w(\text{TiO}_2):w(\text{CaO})=1.42$,升温速率为 10 K/min,氩气气氛中,气体流速为 20 mL/min,最高温度为 350 ℃,在此条件下进行非等温动力学实验得到的 DSC 分析曲线,如图 2 所示,纵坐标 DSC 表示单位质量样品在某个温度下的热电偶电位差。

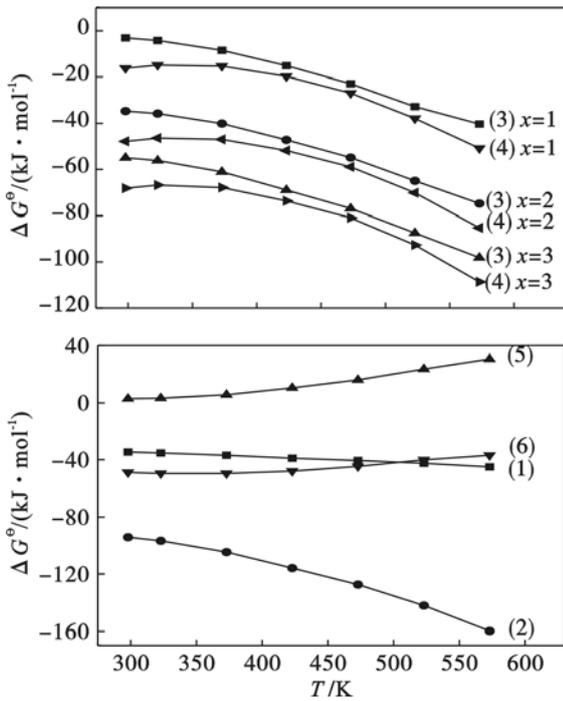


图 1 反应 (1) ~ (6) 的 $\Delta G^\ominus - T$ 曲线
Fig. 1 Thermodynamic patterns of reaction (1) to (6)

从图 2 中可以看出,在 $\text{TiO}_2 - \text{CaO} - \text{NaAlO}_2$ 体系下钙化转型过程 DSC 曲线在 83.8 和 305.1 $^\circ\text{C}$ 各有一个反应峰. 由于 305.1 $^\circ\text{C}$ 处的反应峰的形状不规则,为了保证数据的可靠性,现仅对 83.8 $^\circ\text{C}$ 处的反应峰进行分析和计算. 该峰下降段为 63.8 ~ 83.8 $^\circ\text{C}$,上升段为 83.8 ~ 118.3 $^\circ\text{C}$.

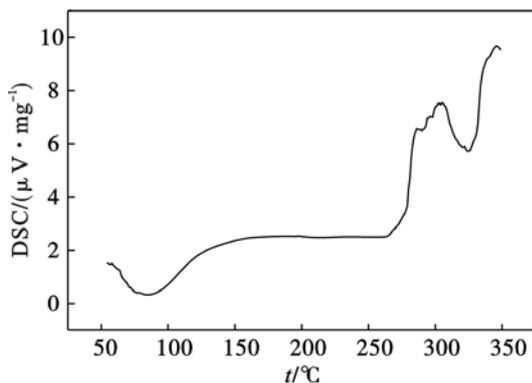


图 2 $\text{TiO}_2 - \text{CaO} - \text{NaAlO}_2$ 体系钙化转型过程 DSC 分析曲线
Fig. 2 DSC curve of calcification conversion process in $\text{TiO}_2 - \text{CaO} - \text{NaAlO}_2$ system

下面利用 Freeman - Carroll 法求算表观活化能 E 和反应级数 n 等动力学参数. 根据 DSC 曲线的导出数据绘制 $\Delta \lg(\text{DSC})/\Delta \lg S'' - \Delta(1/T)/\Delta \lg S''$ 图,其中, DSC 单位换算成 V/g , $S'' = S - S'$,单位换算成 $\text{V} \cdot \text{s/g}$, T 的单位换成 K . 图应是一条直线,其斜率为 $-E/2.303R$,截距为 n . 其中 S 为反应峰的总面积, S' 为 $T_0 \rightarrow T$ 的 DSC 曲线面

积, S'' 为 $T \rightarrow T_\infty$ 的 DSC 曲线面积.

图 3a 为 83.8 $^\circ\text{C}$ 处峰下降段的 DSC 分析拟合曲线,拟合直线的截距为 -3.4798 ,斜率为 0.7644 . 通过计算可以得出, $\text{CaO} - \text{TiO}_2 - \text{NaAlO}_2$ 体系的钙化转型过程在 63.8 ~ 83.8 $^\circ\text{C}$ 的反应级数 $n_1 = 3.5$,活化能 $E_1 = 14.6 \text{ kJ/mol}$,反应过程属混合控制. 由于各个点分散程度很大,直线规律不明显,计算结果的误差可能会较大.

图 3b 为 83.8 $^\circ\text{C}$ 处峰上升段的 DSC 分析拟合曲线,拟合直线的截距为 -3.86057 ,斜率为 0.89578 . 在 83.8 ~ 118.3 $^\circ\text{C}$ 的反应级数 $n_2 = 3.9$,活化能 $E_2 = 17.2 \text{ kJ/mol}$,也属混合控制.

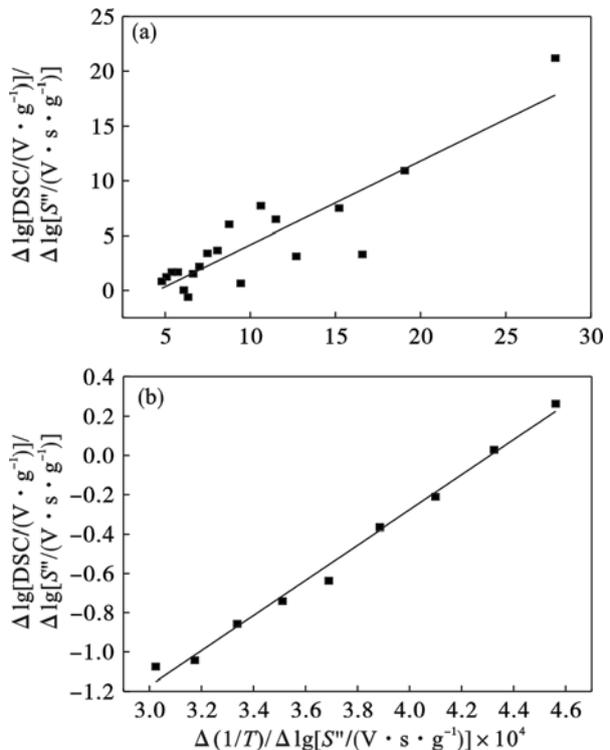


图 3 DSC 分析拟合曲线 (83.8 $^\circ\text{C}$)
Fig. 3 DSC fitting curves of peak at 83.8 $^\circ\text{C}$
(a) —下降段; (b) —上升段.

2.3 锐钛矿型氧化钛高钙体系下反应行为

为了进一步确定各个反应峰对应温度下所发生的具体反应,进行不同温度下的钙化实验并对各个钙化渣进行物相分析. 固定钙化时间 (1 h), CaO 添加量 ($n_{\text{TiO}_2}/n_{\text{CaO}} = 1$), $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 溶液中 Na_2O 质量浓度 (220 g/L), Na_2O 与 Al_2O_3 物质量的比 (3.1)、搅拌浆转速 (300 r/min)、溶液体积 (250 ml) 等条件不变,分别在图 2 反应峰对应温度附近进行钙化实验来确定反应产物.

由图 2 可知, $\text{TiO}_2 - \text{CaO} - \text{NaAlO}_2$ 体系的主要反应有 2 个. 图 4 为钙化渣的 X 射线衍射图,由图 4 可知, $\text{TiO}_2 - \text{CaO} - \text{NaAlO}_2$ 体系在 85 $^\circ\text{C}$

时钙化产物主要为 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 由此结合 DSC 曲线可以推断该温度下进行的主要反应为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 生成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 在 $305\text{ }^\circ\text{C}$ 下主要的钙化产物为 CaTiO_3 , 由此结合 DSC 曲线可以推测在 $305\text{ }^\circ\text{C}$ 下的主要反应为 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2TiO_3 生成 CaTiO_3 .

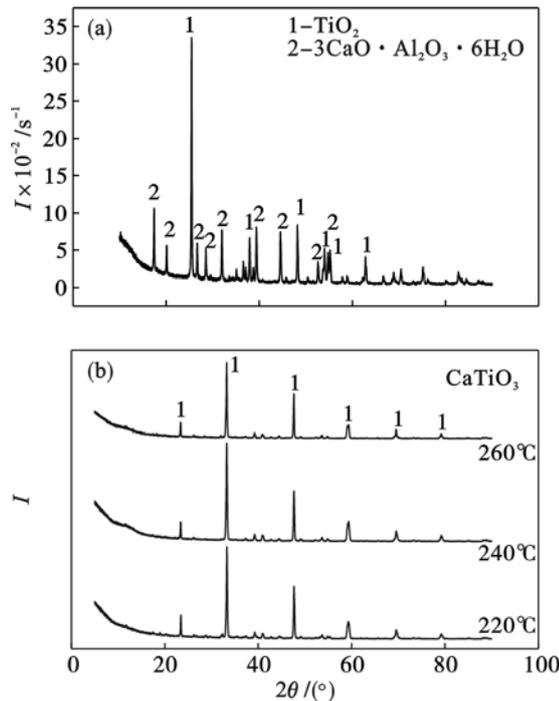


图4 钙化渣 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of calcified slags
(a)— $85\text{ }^\circ\text{C}$; (b)— $220, 240, 260\text{ }^\circ\text{C}$.

实验结果表明, 钛在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 就已完成向最终产物 CaTiO_3 的转型. 在低于 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 钛主要还是以 TiO_2 , Na_2TiO_3 的形式存在, 当温度达到 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 或高于 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时锐钛矿型 TiO_2 完全转化为最终产物 CaTiO_3 . 由此可见在高钙体系下升高温度能促进钛向最终物相 CaTiO_3 的转型. 得到的初始转型温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 仅限定上述特殊条件, 若改变其余因子条件, 初始转型温度很可能改变.

对于 CaTiO_3 的初始转型温度, 钙化实验得到的结果是 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 而 DSC 曲线所显示的结果约为 $260\text{ }^\circ\text{C}$, 二者略有出入. 实际转型温度低于理论转型温度的原因可能是反应速率较慢导致了 DSC 曲线的延迟.

3 结 论

1) 热力学计算表明, 在 $\text{TiO}_2 - \text{CaO} - \text{NaAlO}_2$ 体系下, 反应 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{TiO}_2 = \text{CaO} \cdot$

$\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NaOH} + x\text{TiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 及 $2\text{Na}^+ + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + x\text{TiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ 均能发生.

2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 生成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的反应约在 $83.8\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行. 非等温动力学研究表明, 该反应在 $63.8 \sim 83.8\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应级数 $n_1 = 3.5$, 活化能 $E_1 = 14.6\text{ kJ/mol}$; 在 $83.8 \sim 118.3\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应级数 $n_2 = 3.9$, 活化能 $E_2 = 17.2\text{ kJ/mol}$, 两过程均属混合控制.

3) 锐钛矿型 TiO_2 的反应行为如下: 首先, TiO_2 进入溶液与 NaOH 反应生成 Na_2TiO_3 , 随着温度的升高 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 生成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 反应产物 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2TiO_3 反应生成稳定的最终产物 CaTiO_3 .

4) 锐钛矿型 TiO_2 向 CaTiO_3 转型的实际起始反应温度 ($220\text{ }^\circ\text{C}$) 低于理论值 ($260\text{ }^\circ\text{C}$). 升高温度能促进钛向最终产物 CaTiO_3 的转型.

参考文献:

- [1] Gao S L, Li X A, Wei D Z, et al. Beneficiation of low-grade diasporic bauxite with hydrocyclone [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(2): 444 - 448.
- [2] Mohammad Z, Esmail J, Mirsaleh M, et al. Mineralogical and sink-float studies of Jajarm low-grade bauxite [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2010, 17(3): 251 - 256.
- [3] Liu C J, Li Y Z, Luan Z K, et al. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(10): 1166 - 1170.
- [4] Liu Q, Xin R R, Li C C, et al. Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(4): 823 - 827.
- [5] Wang X, Qu Y Y, Hu W W, et al. Particle characteristics and rheological constitutive relations of high concentration red mud [J]. *Mining and Technology*, 2008, 18(2): 266 - 270.
- [6] Li X B, Xiao W, Liu W, et al. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(5): 1342 - 1347.
- [7] Nevin Y, Vahdettin S. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes [J]. *Ceramics International*, 2000, 26(5): 485 - 493.
- [8] Sushil S, Alabdulrahman A, Balakrishnan M. Carbon deposition and phase transformations in red mud on exposure to methane [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1): 409 - 418.
- [9] Zhu F L, Yuan H B, Yu Q C, et al. Behavior of titanium dioxide in alumina carbothermic reduction-chlorination process in vacuum [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(8): 1855 - 1859.

(下转第 526 页)