

二氧化钛译文集

(硫酸法)

中国工业出版社

本书汇集了近年来国外有关硫酸法二氧化钛工业生产的专题研究论文，其中包括了对硫酸钛溶液的相组成、溶液的澄清、运动规律、水解、晶种制备，及晶种和添加剂对水解生成的金红石型 TiO_2 颜料的物理技术性能影响的研究，也包括了水合二氧化钛煅烧时，微量矿化剂与煅烧气氛对相转变（锐钛型→金红石型）、粒子成长、加热时的热化学行为的研究；还包括了用高钛渣为原料的工艺条件选择和其在硫酸中的溶解热力学研究；以及硫酸钠熔融还原法分解钛铁矿的物理化学原理及其生产研究，湿法低温氯化法二氧化钛制备研究。

本书可供研究设计单位、高等理工院校有关专业的师生和工程技术人员参考。

二氧化钛译文集

(硫酸法)

*

化学工业部图书编辑室编辑(北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版(北京德胜门内大街10号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $5^{5/16}$ ·字数 126,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数 0001—2,010·定价(科五) 0.75元

*

统一书号：15165·3852(化工-365)

目 录

1. 在 25、50 和 75°C 时用溶解度法对 $\text{TiO}_2-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系统的研究.....	1
2. 硫酸钛溶液的水解.....	11
3. 用水解前引入一些添加剂的方法由硫酸钛浓溶液制备金红石型二氧化钛.....	30
4. 二氧化钛生产中采用的晶种对其颜料性能的影响.....	39
5. 四氯化钛制备的二氧化钛晶种溶胶稳定性问题.....	52
6. 硫酸法制得的氢氧化钛和晶种溶胶性质的研究.....	56
7. 关于颜料二氧化钛生产中黑色矿渣凝聚的问题.....	65
8. 用放射性指示剂研究二氧化钛生产中工艺溶液的运动规律.....	72
9. 用硫酸法从高钛渣中制备二氧化钛.....	86
10. 低价钛氧化物在硫酸中溶解度的研究.....	94
11. 胶体二氧化钛热化学.....	103
12. 二氧化钛的粒子成长和相转变.....	120
13. 二氧化钛金红石化.....	137
14. 硫酸钠熔融还原法分解钛铁矿精矿的物理化学原理.....	142
15. 用硫酸钠熔融法由钛铁矿精矿制备二氧化钛.....	150
16. 钛的一个新生产方法.....	159

在25、50和75°C时用溶解度法对 $\text{TiO}_2\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系統的研究

В. И. Белокозов

研究在溫度低于100°C时 $\text{TiO}_2\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系統中鈦的各种硫酸盐的溶解度和相轉移, 对于理解用硫酸分解鈦矿物的产物的浸取过程有很大意义。我們知道仅仅有一篇文献闡述了这个問題。伦德尔斯和基茲^[1]研究了在硫酸浓度由0到87%范围内 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在25°C时的溶解度。按照他們的資料, 在 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的平衡溶液中含3.5% TiO_2 和38.1% H_2SO_4 。二水硫酸氧鈦在硫酸浓度高于38.1%的溶液中是稳定的, 而 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在低于这种浓度的溶液中是稳定的。二水硫酸氧鈦的水溶液和稀硫酸溶液是介稳的, 但稳定時間长。該硫酸盐在水中的溶解度很高(以 TiO_2 計为26.7%), 当酸浓度增高到50—60%时, 溶解度很快下降到0.05% TiO_2 , 在酸的浓度更高时溶解度又有所增大。他們未发现有其他硫酸盐結晶。

很多作者^[2—4]指出了 $\text{TiO}_2\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系統的特点。此特点是介稳状态在系統中的稳定性。在低温时这些特征尤其明显。

我們观察了 TiO_2 浓度約5%和 SO_3 由0到80%的溶液。結果表明, 在这整个的范围内, 鈦的硫酸盐在室溫下好几个月都不結晶。只有将溶液于密閉管中放置一年以上, 在 SO_3 浓度为0—10%的范围内才生成水合二氧化鈦沉淀, 在 SO_3 浓度为37—45%的范围内, 才生成二水硫酸氧鈦。

由于有該特点, 要以从溶液中結晶出固相的方法进行 $\text{TiO}_2\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系統平衡的研究是困难的。我們进行試驗的方法是用在溫度100°C下所存在的固相: $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 来飽和不同浓度的硫酸溶液。在分析試驗数据的同时,

也考虑到平衡固相的溶解度小于介稳定相在给定溶剂中溶解度的法则。

物料和方法

試驗所用的純二水硫酸氧鈦是按文獻^[5]中所介紹的方法製備的。

一水硫酸氧鈦—— $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制法如下：將新沉淀的二氧化鈦溶於70%的硫酸中。所得溶液含 TiO_2 10% 和 SO_3 50%，置於密閉容器中在 150°C 放置3晝夜。生成的 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀用有多孔玻璃板的漏斗真空過濾，先用50%的硫酸、然後用乙醇仔細洗滌。在 $100-110^\circ\text{C}$ 烘乾後，沉淀的組成如下： TiO_2 45.05%， SO_3 44.63% 和 H_2O 10.32%。

未能制得純的酸性硫酸氧鈦水合物和正硫酸鈦，因為它們在用乙醇、乙醚、丙酮和其他的溶劑洗滌時被破壞。由於所有這三種硫酸鹽都僅僅在 SO_3 濃度高於62%的溶液中才穩定，那麼，為了研究它們的溶解度，硫酸鹽中過量的硫酸並沒有妨害。因此，為了配制混合物，使用了加有過量洗滌液的鹽類。

在 100°C 時，從含 TiO_2 3% 和 SO_3 65.0% 的溶液中結晶二水酸性硫酸氧鈦 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 進行了兩個星期之久。濾出沉淀，用80%的硫酸洗滌。所得混合物含 TiO_2 5.5%。

在 125°C 時，從含 TiO_2 5% 和 SO_3 70% 的溶液中結晶出了一水酸性硫酸氧鈦，而在 100°C 時，從含 TiO_2 3% 和 SO_3 82% 的溶液中結晶出了 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 。把沉淀濾出，分別用92% 和 100% 的硫酸洗滌。其中鈦含量均不超過14% TiO_2 。

為了測定溶解度，將硫酸與水或硫酸與發煙硫酸的各種不同的混合物置於磨口玻璃容器中，加過量固體硫酸鈦或二氧化鈦，塞緊搖動。在研究 50°C 和 75°C 等溫線時，先將混合物在空氣恆溫器中放置一個月，其中溫度可保持到精確度為 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，然後在水恆溫器中放置8小時，其中溫度控制到精確度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

對於 25°C 等溫線來說，要將混合物在室溫下保持6個月，然後在溫度調節精確度達 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的水恆溫器中保持8—12個小時。

按液相組成的恆定性來確定是否達到平衡。定期用顯微鏡檢查以檢驗沉淀的相組成的變化。

晶體結構已完全確定的固相，例如二水硫酸氧鈦、一水硫酸氧鈦的組成用顯微鏡測定之，水合酸性硫酸氧鈦和正硫酸鈦的組成，用斯克雷涅馬

凯尔斯 (Скрейнемакере) 作图法确定。

液相的分析样品是在澄清以后在规定的温度下直接从容器中取样的。用有多孔玻璃板的漏斗过滤分离出沉淀。用重量法分析液相和“残留物”中的 TiO_2 和 SO_3 。

試驗数据

表 1 所列为溶解度数据，而图 1—2 所示为在相应的温度下

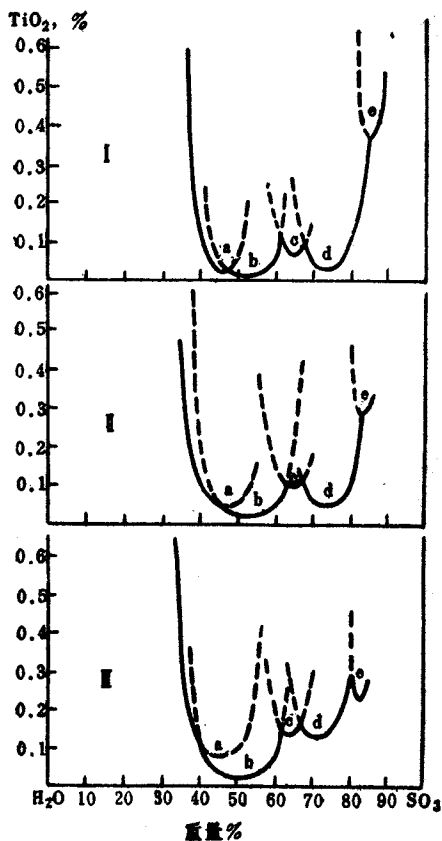


图 1 TiO_2 — SO_3 — H_2O 系统的溶解度等温线

I—25°C 等温线；II—50°C 等温线，III—75°C 等温线。

a— $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，b— $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，c— $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，
d— $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，e— $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$

TiO₂—SO₃—H₂O 系統的溶解度

表 1

液相組成, 重量%		"殘留物"組成, 重量%		固 相
TiO ₂	SO ₃	TiO ₂	SO ₃	
溫 度				25°C
0.362	5.75			TiO ₂ ·xH ₂ O
0.405	13.12			同 上
0.814	22.07			"
2.61	29.35			"
26.78	26.70			TiOSO ₄ ·2H ₂ O 介穩
18.56	26.62			同 上
10.11	27.03			"
5.15	29.52			"
1.61	34.98			TiOSO ₄ ·2H ₂ O
0.108	40.27			同 上
0.030	47.52			TiOSO ₄ ·2H ₂ O 介穩
0.203	52.44			"
27.55	27.61			TiOSO ₄ ·H ₂ O 介穩
15.25	27.61			同 上
8.28	29.25			"
3.15	34.92			"
1.53	38.44			"
0.248	41.15			"
0.063	43.90			"
0.020	48.46			TiOSO ₄ ·H ₂ O
0.012	54.91			同 上
0.045	58.90			"
0.227	62.15			TiOSO ₄ ·H ₂ O 介穩
0.264	58.11	5.02	57.52	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O 介穩
0.093	62.35	4.22	61.07	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O
0.064	65.10	5.57	62.80	同 上
0.142	69.50	5.19	66.55	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O 介穩
0.263	63.92	9.66	62.05	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·H ₂ O 介穩
0.066	69.05	8.42	65.80	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·H ₂ O
0.035	74.32	7.86	69.98	同 上
0.130	80.46	8.04	74.32	"
0.662	81.40	10.21	77.21	Ti(SO ₄) ₂ 介穩
0.390	83.97	—	—	同 上

續表 1

液相組成, 重量%		“殘留物”組成, 重量%		固 相
TiO ₂	SO ₃	TiO ₂	SO ₃	
0.427	87.71	8.33	82.51	Ti(SO ₄) ₂
0.575	88.80	—	—	同 上
溫 度				50°C
0.256	11.87			TiO ₂ ·xH ₂ O
0.56	21.35			同 上
1.07	30.75			“
2.25	36.86			TiO ₂ ·xH ₂ O 介穩
27.02	27.10			TiOSO ₄ ·2H ₂ O 介穩
25.37	27.06			同 上
24.18	27.13			“
12.66	27.48			“
4.10	29.36			“
2.05	30.48			TiOSO ₄ ·2H ₂ O
0.477	34.48			同 上
0.182	37.36			“
0.084	41.36			“
0.056	45.51			“
0.051	50.17			TiOSO ₄ ·2H ₂ O 介穩
0.167	54.96			同 上
1.32	59.30			“
27.94	27.96			TiOSO ₄ ·H ₂ O 介穩
10.90	29.48			同 上
5.94	31.26			“
1.16	37.22			“
0.050	44.94			“
0.035	49.03			TiOSO ₄ ·H ₂ O
0.015	54.94			同 上
0.024	57.20			“
0.045	59.95			“
0.439	66.52			TiOSO ₄ ·H ₂ O 介穩
1.04	72.65			同 上
0.413	54.59	4.28	54.66	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O 介穩
0.145	59.31	5.84	58.17	同 上
0.104	63.30	5.31	61.72	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O

續表 1

液相組成, 重量%		“殘留物”組成, 重量%		固 相
TiO ₂	SO ₃	TiO ₂	SO ₃	
0.096	65.90	—	—	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O
0.195	67.71	5.00	64.21	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O 介穩
0.180	69.97	3.99	67.83	同 上
0.142	65.54	10.21	63.01	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·H ₂ O 介穩
0.078	69.09	8.75	65.62	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·H ₂ O
0.049	71.68	—	—	同 上
0.049	73.75	9.03	68.98	"
0.055	77.20	—	—	"
0.145	81.42	8.23	74.77	"
0.461	80.15	11.11	75.84	Ti(SO ₄) ₂ 介穩
0.287	83.53	9.21	79.05	Ti(SO ₄) ₂
0.333	85.71	8.89	80.70	同 上
溫 度				75°C
0.120	11.71			TiO ₂ ·xH ₂ O
0.301	21.27			同 上
0.622	26.48			"
2.13	38.14			TiO ₂ ·xH ₂ O 介穩
0.640	33.52			TiOSO ₄ ·2H ₂ O
0.182	38.04			同 上
0.088	45.13			TiOSO ₄ ·2H ₂ O 介穩
0.127	53.01			同 上
0.440	56.21			"
2.13	58.80			"
0.364	37.38			TiOSO ₄ ·H ₂ O 介穩
0.043	45.66			TiOSO ₄ ·H ₂ O
0.033	49.38			同 上
0.036	51.57			"
0.051	58.62			"
0.818	69.13			TiOSO ₄ ·H ₂ O 介穩
0.352	57.38	4.89	56.94	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O 介穩
0.180	61.20	5.33	59.80	同 上
0.142	64.91	3.98	63.51	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O
0.201	68.25	4.59	66.01	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O 介穩
0.310	70.53	5.44	67.58	同 上

續表 1

液相組成, 重量%		“殘留物”組成, 重量%		固 相
TiO ₂	SO ₃	TiO ₂	SO ₃	
0.311	63.67	10.40	61.74	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·H ₂ O 介穩
0.142	68.64	—	—	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·H ₂ O
0.133	72.05	8.98	67.60	同 上
0.144	75.14	7.96	70.54	“
0.203	78.26	9.03	72.03	“
2.14	79.90	12.05	75.82	Ti(SO ₄) ₂ 介穩
0.228	82.91	10.37	78.06	Ti(SO ₄) ₂
0.274	84.42	9.77	79.27	同 上

的溶解度圖。在所有的溫度下，硫酸鹽和硫酸溶液的混合物都是這樣製備的，即使得溶解度曲綫彼此交叉。

所有二重飽和點（表 2），除飽和溶液同 TiOSO₄·H₂SO₄·H₂O 和 Ti(SO₄)₂ 的平衡點是用外推法計算相應的溶解度曲綫而求出的以外，都是作為溶解度曲綫的交點而求得。

由圖 1、2 可以看出，在 25、50 和 75°C 的溶解度等溫綫上有 6 條明顯的結晶支綫，它們分別相當於 TiO₂·*n*H₂O 和 5 種鈦的硫酸鹽：TiOSO₄·2H₂O, TiOSO₄·H₂O, TiOSO₄·H₂SO₄·2H₂O, TiOSO₄·H₂SO₄·H₂O 和 Ti(SO₄)₂。

就所有上述鈦的硫酸鹽而論，在 25、50 和 75°C 的溶解度曲綫上都有介穩區和平衡區。TiO₂·*n*H₂O 和 TiOSO₄·2H₂O 的 25°C 溶解度數據與倫德爾斯和基茲的數據十分符合。TiO₂·*n*H₂O 的溶解度隨著 SO₃ 濃度的提高而增大。二水硫酸氧鈦在水中的溶解度很大（26.78% TiO₂），隨著 SO₃ 濃度的增高，猛降到 0.03% TiO₂，SO₃ 濃度繼續增高時溶解度又重新增加。

一水硫酸氧鈦 25°C 時在水中的溶解度比二水硫酸氧鈦高些，按 TiO₂ 計為 27.6%。酸度增高時，溶解度降低，而且，在 SO₃ 濃度高於 47% 的溶液區域內，變得比二水硫酸氧鈦在同樣條件下的溶解度小。在 SO₃ 濃度為 47—57% 的溶液區域，溶解度不超過 0.05% TiO₂。溶液中 SO₃ 濃度進一步提高時，溶解度增大。

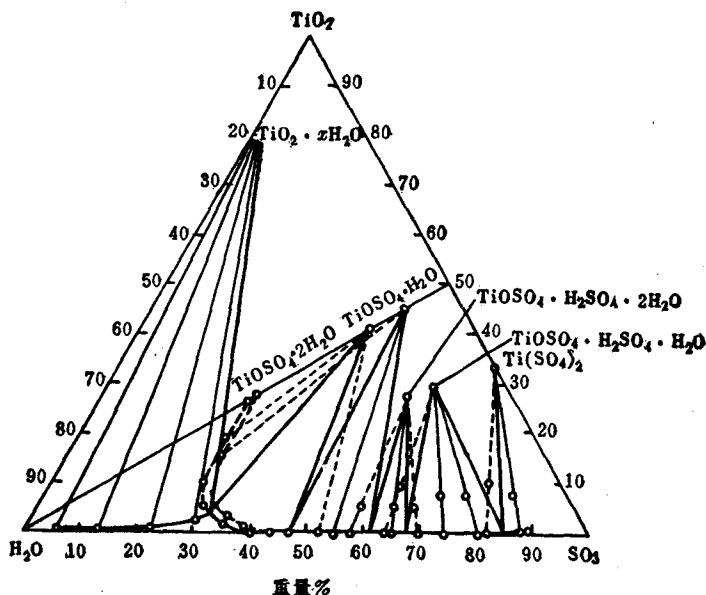


图 2 TiO_2 — SO_3 — H_2O 系统在 25°C 时的溶解度等温线

酸性硫酸氧钛水合物和正硫酸钛的溶解度曲线的特性相同。

50°C 和 75°C 时，所有钛的硫酸盐的溶解度曲线的特性与 25°C 的相同，不过温度增高对钛的硫酸盐的溶解度有各不相同的影响。

TiO_2 — SO_3 — H_2O 系统的二重饱和点 (重量%浓度) 表 2

平衡的固相	25°C		50°C		75°C	
	TiO_2	SO_3	TiO_2	SO_3	TiO_2	SO_3
$\text{TiO}_2 + \text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.7	31.3	1.16	31.6	1.0	32.2
$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.03	47.0	0.05	45.7	0.10	41.5
$\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.12	61.3	0.11	62.0	0.15	62.0
$\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.09	67.8	0.11	67.0	0.16	67.3
$\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	0.38	85	0.29	83	0.31	81

随着温度的升高, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度降低, 而硫酸氧钛和酸性硫酸氧钛的水合物的溶解度则增加, 正硫酸钛的溶解度则降低。

結果的討論

我們所采用的研究 $\text{TiO}_2-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系統的方法, 使我們能够作成 $25-75^\circ\text{C}$ 的溶解度等溫綫及确定各个相的溶解度曲綫上的平衡区和介稳区。但是, 所获得的数据还不足以最后肯定所研究的系統区域中的相数。在 100°C 及 100°C 以上不能生成的固相, 在 100°C 以下从溶液中结晶出来的可能性仍然是存在的。我們观察到在 SO_3 浓度在 45% 以下的范围内仅仅有两个相: $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 从溶液中结晶出来。当 SO_3 浓度比較高时, 在室溫下即使放置很長時間 (一年以上), 固相也不会从溶液中结晶出来。在 SO_3 浓度高于 45% 时, 二水硫酸氧钛的溶解是不可逆的。因此, 用以固相使溶液飽和的方法所获得的、有关在 SO_3 浓度为 45% 以下的范围内的溶解度数据, 足够对系統的这个区域内的固相数作出最后的結論。在 SO_3 浓度高于 45% 时, 只可能确定在系統中存在的相应硫酸盐及它們区域的相互排列的次序。各个区域之間可能出现新的相。实际上, 在 $25-75^\circ\text{C}$ 时, 除了在 100°C 时所确定的相以外, 不可能存在其他相。它們假設出現的話, 也是出現在超过最长的工艺过程時間的时候。因此, 可以利用所获得的 $25-75^\circ\text{C}$ 溶解度等溫綫作为平衡相图来研究工艺过程。

钛的硫酸盐的 $25-75^\circ\text{C}$ 溶解度的研究表明, 硫酸氧钛水合物在水中的溶解度最大。当温度升高时, 它們的溶解度增大。低酸度的钛溶液是介稳的, 然而稳定時間长, 甚至加热到 75°C 时也稳定 (混合物放置 5—7 昼夜时, 含钛量高的溶液在 75°C 下才明显地水解)。

在分解钛原料时, 必須选择那种能使硫酸氧钛水合物从溶液中结晶出的条件。硫酸氧钛水合物的溶液在低溫下稳定, 从而能够制得酸度系数低而加热到 $100-105^\circ\text{C}$ 时容易水解的溶液。在分

解时生成酸式硫酸氧钛的水合物和正硫酸钛是不适当的，因为这会在用水浸取分解产物时增加酸的消耗量和降低溶液中的钛含量。

結 論

1. 研究了 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和钛的硫酸盐： $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的 25°C 、 50°C 和 75°C 的溶解度，测定了它们的平衡存在区域。

2. 实验证明，在分解含钛原料时，最好能获得硫酸氧钛水合物，因为在用水浸取时硫酸氧钛水合物能生成不仅 TiO_2 含量高而且稳定时间长的溶液。

参 考 文 献

[1] W. Reinders, H. L. Kies. Rec. Trav. Chim., 59, 785 (1940).

[2] А. В. Памфилов, Т. А. Худякова. Ж. общ. химии, 19, 1443 (1949).

[3] Б. Е. Богуславская. Ж. общ. химии, 9, 1077 (1939).

[4] W. M. Thornton, Titanium, Amer. Chem. Soc. Monograph Series, New York, 1927.

[5] В. И. Белокозов. Ж. неорг. химии, 6, 1443 (1961).

[6] В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа. Изд-во АН СССР, 1947.

(译自 Журнал неорганической химии, 1962, том. VII,
Выпуск 2, 379—384页)

硫酸钛溶液的水解

酒井登 吉川克尔 鈴木森夫 小桥进吉

本文定量地研究了在硫酸钛溶液中影响水合二氧化钛沉淀反应的各种因素。在工业上,广泛地采用由浓硫酸钛溶液水解生成锐钛型水合二氧化钛沉淀的各因素,为品种、硫酸钛溶液的浓度、硫酸和二氧化钛的比例、硫酸铁和二氧化钛的比例、水解时的温度和时间等。本文改变这些条件,研究它们对沉淀生成过程、收率,以及煅烧得到的最后产品的颜料性能,从而决定工业上水解的基本条件。

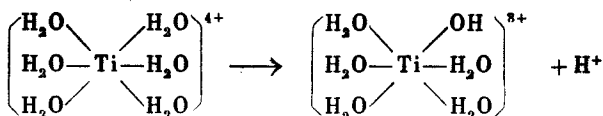
1. 緒 言

二氧化钛作为白色颜料,具有优异的性能,用于涂料的量从各方面正在迅速地增加,但是在国内外,对于有关硫酸钛溶液水解的报导,仅有一些稀溶液水解的文献^[1]。硫酸钛溶液水解在钛颜料工业中是一个很重要的工序,因此定量地研究影响水合二氧化钛沉淀反应的诸因素是很有趣的,也是重要的,此文即为研究这些因素的影响而提出的报告。

2. 水 解 机 理

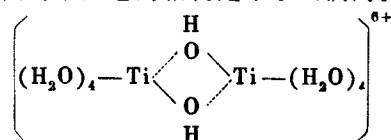
钛盐溶液水解的正确机理还是不清楚的,依维涅尔的络合物学说^[2],在溶液中钛离子有6个配位数,它可以通过络合键和6个水分子相结合。

水解的第一步是从一个水分子上失去一个氢离子的过程,这样由5个水分子和一个OH基生成了少一个电荷的钛络合物。

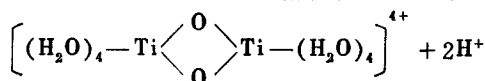


繼之下一个过程,是由这样2个OH基为媒介游离的2个水

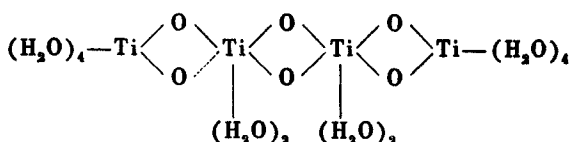
分子生成 2 核钛—ol 络合物。其中 OH 基是夹在 ol 基钛原子之间，然而正如下面所示，它的结构是不够明确的。



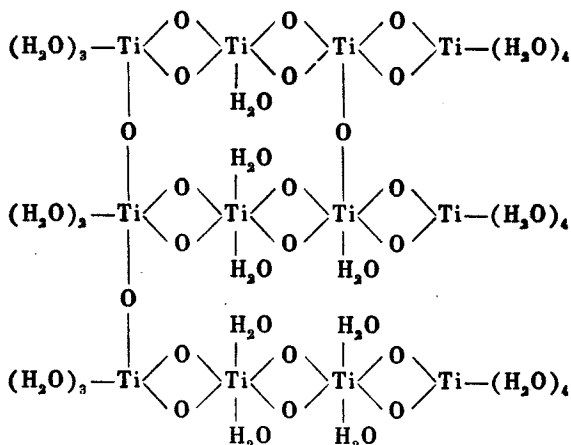
这个 ol 基络合物从 OH 上依次失去 2 个氢离子则生成稳定的氧络(oxo)键。从而这个 oxo 基络合物少了 2 个正电荷。



也可能有由 1 个 ol 基和 1 个 oxo 基所组成的化合物。二氧络(Dioxo)基络合物中的水分子脱离成为 OH 基，则进一步结合倾向于生成四氧络基(Tetra oxo)化合物。



ol 基化，oxo 基化依次生成多核络合物，这个反应可能是具有像下图所示的链状或网状结合的化合物。



在这样的情况下，这些化合物成长为胶态状，最后开始沉淀。

其结果是破坏了水解的平衡，溶液中的结晶态盐进一步水解生成更多，而新的胶状二氧化钛。在这个过程中大部分钛是作为比较难溶性水合氧化物沉淀出来，一直继续到最后。在制造颜料性能最好的二氧化钛时，比任何都重要的是，正确地控制胶状水合二氧化钛的生成，以及凝聚条件。

由钛的硫酸溶液水解所得到的水合二氧化钛沉淀，是由上述形状的复合物所组成，其核中含有硫酸。根据试验，残存的硫酸不是以化学结合存在，而是吸附在水合氧化物表面。总之该硫酸吸附得很牢固，加热到 700°C 时才能被除掉。

3. 实验装置和操作

3.1 装置

装置为图 1 所示，在 3 升的三口瓶上，装有搅拌装置和温度计（0—150°C），迴流冷却器。搅拌速度为 500—600 转/分。装置上，特别注意到防止在加热时由于蒸发而浓缩。另外采用甘油浴间接加热的方法。

3.2 操作简要

晶种的制备：用碱溶液中和定量的硫酸钛溶液。这时以水合氧化铁的沉淀为中和终点，然后在规定的温度下加热熟化。

水解：水解是在规定浓度的硫酸钛溶液，加热到 80°C 左右时加入晶种。进而加热至沸点一直继续到水解完了。水解的时间从开始水解算起，大约为 4—5 小时。水解完后，向洗涤过的滤饼中加入煅烧转化剂煅烧之。煅烧物在自动粉碎机中粉碎后，作为最终产品进行物理性能的测定。

为了试验上的便利使用以下符号

名称或 测定值	水解率	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ (克分子比)	$\text{FeSO}_4/\text{TiO}_2$	着色力	吸油量
符 号	HY	ν	F/T	TS	OA

其计算方法如下：

$$\text{HY} = \left(1 - \frac{\text{未水解的钛量} - \text{水解后的 Ti}^{3+} \text{量}}{\text{原溶液中的总钛量} - \text{水解后的 Ti}^{3+} \text{量}} \right) \times 100$$

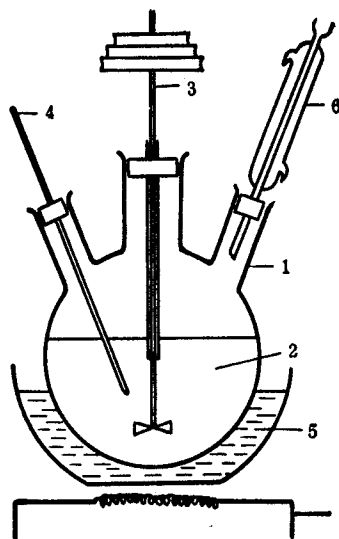


图 1 水解装置

1—三口瓶 (容积 300 毫升—3 升); 2—硫酸钛溶液;
3—搅拌装置; 4—温度计; 5—甘油浴; 6—回流冷却器

$$\nu = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{TiO}_2} \text{ (克分子比)}$$

H_2SO_4 ——甲基橙—靛蓝胭脂红混合指示剂滴定所得的硫酸, 为溶液中与钛结合的硫酸与游离硫酸的总和。

TiO_2 ——溶液中的总钛量以 TiO_2 示之。

TS——根据美国 National Lead 公司的雷諾茲氏着色力测定方法。

OA——根据日本规格 K5116(1959)604 的方法。

4. 实 验

4.1 晶种条件的决定

水解的方法大体上可分为四类。1) 碱中和水解法, 2) 添加水的水解法, 3) 加热水解法, 4) 添加晶种加热水解法。

第四种添加晶种加热水解法是工业上广泛采用的, 这个方法