

# 萃取精馏法制备纳米钛白的研究\*

## Preparation of Nanometer Titanium Dioxide by Extraction and Rectification

黄家富 覃少雄 蔡永海

Huang Jiafu Qin Shaoxiong Cai Yonghai

(广西冶金研究院 南宁市长岗路 40号 530023)

(Guangxi Institute of Metallurgy, 40 Changanglu, Nanning, Guangxi, 530023, China)

**摘要** 以硫酸法钛白生产过程的中间产品  $TiOSO_4$  液为原料,采用萃取等方法将  $TiO_2$  转为有机物溶胶,再将此溶胶蒸馏制成纳米  $TiO_2$  粉体。以 D2EHPA 为萃取剂,最佳萃取工艺条件为: D2EHPA 浓度 25%, O/A= 1: 5, 萃取时间 10 min。最终产品纳米  $TiO_2$  通过煅烧温度达到物相的晶形转变,其纳米  $TiO_2$  膏体粒子粒径约为 20 nm。

**关键词** 纳米二氧化钛 硫酸氧钛液 萃取-精馏法 制备

中图分类号 TF533.27

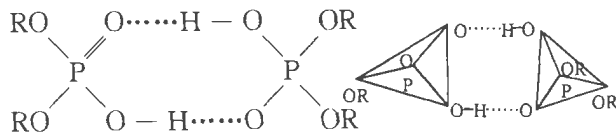
**Abstract** The  $TiOSO_4$  liquid, a semifinished product from the production of titanium white flour by sulfuric acid method, was used as material. The  $TiO_2$  was changed into a kind of organic collosol by the extraction, and into nanometer titanium dioxide powder by the rectification. The D2EHPA was used as extractant. The favor conditions for the extraction industry are 25% D2EHPA, O/A = 1: 5, and 10 min extraction. The changement of crystal form of the finished product nanometer  $TiO_2$  is implemented by calcine.  $TiO_2$  cream particles are about 20 nm in size.

**Key words** nanometer titanium dioxide,  $TiOSO_4$  liquid, the extractan-rectification, preparation

目前国内外合成纳米  $TiO_2$  常用的方法有溶胶-凝胶法、醇盐水解法和化学气相沉积法等<sup>[1]</sup>。通过比较上述各种工艺技术的优缺点,本文提出采用萃取精馏法制备纳米  $TiO_2$  的新工艺,其原理是以硫酸法钛白生产的中间产品  $TiOSO_4$  液为原料,采用有机萃取剂液-液萃取,使钛液中的  $TiO_2$  与各种杂质元素得到最大的分离,然后采用溶胶-凝胶法并经表面活性剂改性后,将  $TiO_2$  制成具有较大活性的透明的有机溶胶物,最后蒸馏此有机溶胶得到纳米  $TiO_2$  粉体。

### 1 有机物萃取 $TiO_2$ 的理论基础<sup>[2]</sup>

本工艺采用的有机萃取剂为二-(2-乙基己基)磷酸(简称 D2EHPA 或 P204)煤油溶液。D2EHPA 萃取  $TiO_2$  的理论基础为:由于烷基磷酸在有机溶剂中有强烈的二聚或多聚的趋向,其聚合程度随其浓度、稀释剂的性质及金属载荷量的不同而变。二烷基磷酸,如 D2EHPA 在非极性的煤油溶剂中呈二聚状态:



在一定的酸度范围内用 D2EHPA 煤油溶液从硫酸介质里萃取  $TiO_2$  时,水相的钛离子与 D2EHPA 的二聚体中的一个 H 交换,另一个 O-H...O 键仍被保留,此时钛以阳离子形式存在于有机相,其反应式可写成:



### 2 萃取实验

#### 2.1 主要试剂和仪器设备

硫酸氧钛液, D2EHPA 200# 煤油, 盐酸, 碳酸铵, 六偏磷酸钠, 十二烷基苯磺酸钠, 去离子水等; 康氏振荡器, 电动搅拌机, 电热水浴恒温器, 玻璃分液漏斗, 玻璃三口烧瓶, 电热干燥箱, 管式电阻炉,  $\phi$  50 扁平式气粉机, 平均粒度测定仪等。

#### 2.2 实验方案与操作

工艺流程如图 1 所示:

2001-10-27 收稿, 2002-03-18 修回。

\* 广西自然科学基金资助 (桂科回 9920002)。

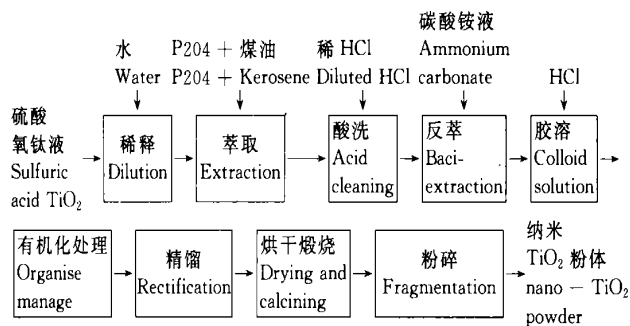


图 1 制备纳米 TiO<sub>2</sub> 工艺流程图

Fig. 1 The flow chart of preparation of nanometer titanium dioxide

将从钛白粉厂取回的经浓缩的浓 TiOSO<sub>4</sub> 溶液按 1:1 加水进行稀释后贮存待用。然后定量取此 TiOSO<sub>4</sub> 溶液加入玻璃分液瓶,按一定相比取定量配制好的 D2EHPA 煤油萃取剂加入分液瓶中,置于康氏振荡器上振荡数分钟进行液-液萃取后,取下静置分相,萃余液(水相)取样送分析,负载有机相经用稀盐酸溶液洗脱铁等杂质后,用一定浓度的碳酸铵溶液将有有机相中的 TiO<sub>2</sub> 反萃下来,并用盐酸溶液酸化含钛反萃物,使其形成透明状溶胶,再加入有机表面活性剂挤水并溶解在有机溶剂中,得到透明状的钛有机溶胶。最后在低于物料沸点下进行共沸精馏,得到的产物经干燥煅烧及粉碎后,得到纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体。

### 2.3 中间及最终产物性能测试

用红外光谱 (IR) 分析 TiO<sub>2</sub> 溶胶的组成结构,分析胶溶机理;用 XRD 粉末衍射仪测定纳米 TiO<sub>2</sub> 相转变晶形,分析烘干及煅烧对 TiO<sub>2</sub> 晶形由锐钛型转化为金红石型过程的热力学和动力学的影响机理;用透射电子显微镜 (TEM) 观察粉体颗粒的微观形貌和结构。

## 3 结果

### 3.1 有机相组成、相比、萃取时间对萃取率的影响

图 2 反映有机相组成、相比、萃取时间对 TiO<sub>2</sub> 萃取率的影响。

由图 2(a) 可知,有机相中 D2EHPA 浓度过小,其钛的萃取率较低,特别是当萃取相比为 1:1 时,萃取率波动较大,这种情形对整个工序不利。故 D2EHPA 在有机相中的浓度应以 20% 以上为好。

从图 2(b) 中可以看出,25% 萃取剂浓度的萃取相比 (O/A) 以 1:5 为宜。

从图 2(c) 看出,不论是何种浓度的萃取剂,萃取时间宜选 10 min。

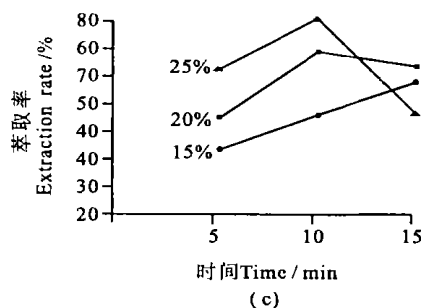
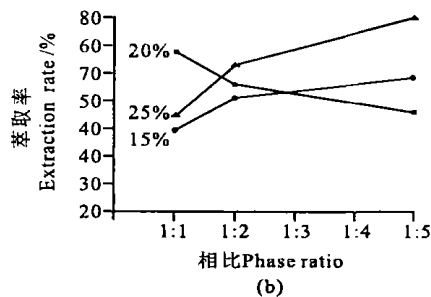
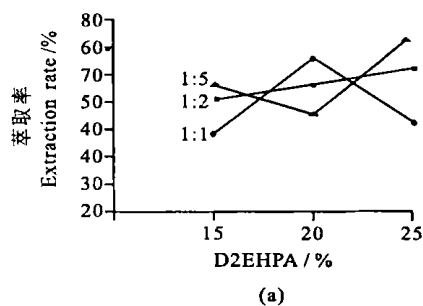


图 2 萃取条件因素对 TiO<sub>2</sub> 萃取率的影响

Fig. 2 The effect of extraction factors on the extraction rate of titanium dioxide

### 3.2 分析测试

用 XRD 粉末衍射仪测定经不同温度煅烧的纳米 TiO<sub>2</sub> 产品的转变晶形,发现在 920°C 左右出现一个较小的放热峰<sup>[3]</sup>,从 XRD 物相分析看出, TiO<sub>2</sub> 产品的转变晶形由锐钛型向金红石型转变。图 3 图 4 为 2 种不同煅烧温度得到的 XRD 图。图 5 是纳米 TiO<sub>2</sub> 膏体的 TEM 电镜照片。

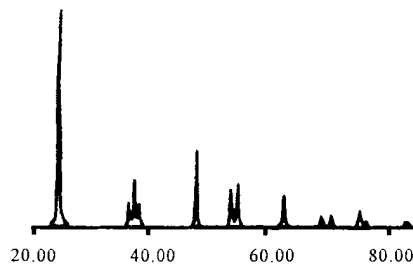


图 3 750°C 煅烧纳米 TiO<sub>2</sub> 锐钛型 XRD 图

Fig. 3 The XRD plot of acute titanium-form nanometer titanium dioxide calcined at 750°C

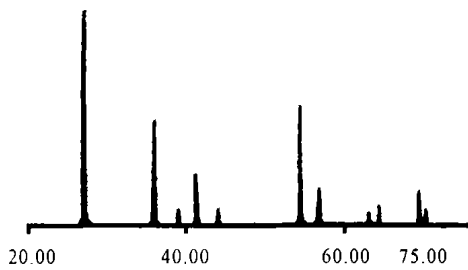


图 4 980°C 煅烧纳米 TiO<sub>2</sub> 金红石型 XRD 图

Fig. 4 The XRD plot of rutile-form nanometer titanium dioxide calcined at 980°C

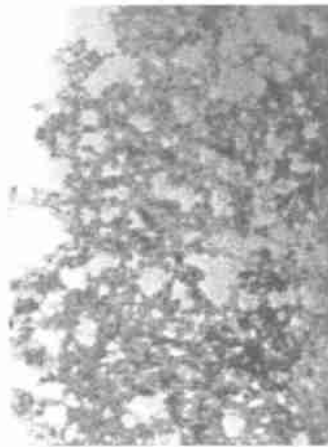


图 5 纳米 TiO<sub>2</sub> 膏体 TEM (× 80 000) 照片

Fig. 5 The TEM picture of nanometer titanium dioxide cream (× 80000)

## 4 结论

(1) 在强 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中可采用 D2EHPA 煤油溶液对 TiO<sub>2</sub> 进行有效萃取。

(2) 以 D2EHPA 为萃取剂, 最佳萃取工艺条件为: D2EHPA 浓度 25%, O/A = 1: 5, 萃取时间 10 min。当 TiOSO<sub>4</sub> 溶液中 TiO<sub>2</sub> 含量高时, 可增加萃取级数, 提高钛的萃取率。

(3) 最终产品纳米 TiO<sub>2</sub> 可通过煅烧温度达到物相的晶形转变, 其纳米 TiO<sub>2</sub> 膏体粒子粒径约为 20 nm。

## 参考文献

- 1 唐阳清, 周馨我. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备方法. 材料导报, 1995, 3: 20~25.
- 2 马荣骏编著. 溶剂萃取在湿法冶金中的应用. 北京: 冶金工业出版社, 1979. 3.
- 3 顾达, 顾燕芳, 何碧. 高纯超细 TiO<sub>2</sub> 粉体制备的新工艺研究. 无机盐工业, 1995, 5: 1~4.

(责任编辑: 蒋汉明)

## 具有磁性和超导性能的有机塑料

美国研究人员最近研制出同时具有磁性和超导性能的有机塑料聚合物。科学家们认为, 这一成果有利于研制量子计算机和超导电子所需要的廉价而又灵活的元器件。

据美国《未来学家》杂志报道, 这项研究成果是林肯内布拉斯卡大学的一个研究小组取得的。这种塑料磁体在世界上尚属首次, 它是一种具有磁性的有机聚合物。

由林肯内布拉斯卡大学化学教授安德列兹·拉杰卡领导的这个小组研究的这种有机塑料磁体, 与目前广泛使用的金属磁体比较起来, 具有以下优点: 它比金属磁体重量轻、成本低, 而且这种有机塑料还容易加工成各种形体的材料, 比如塑料薄膜和涂料等。此外, 科学家们还可以很容易地把聚合物的其他性能也掺杂到这种有机塑料里, 这样就可以制造出能够对微小磁场产生反应比如改变自己形状的材料。

事实上科学家们在此之前已经研制出有机磁体, 不过这种磁体是利用小分子晶体材料制成的, 而内布拉斯卡大学研究小组研制的是世界上第一种具有磁性的有机聚合物。这种有机聚合物在绝对温度 10 度以下即华氏零下 455 度的低温条件下产生超导性能。

由化学、材料学和物理学科学家组成的内布拉斯卡研究小组说, 他们的工作是更加广泛的塑料电子研究努力中的一部分。他们未来研究的重点将是解决这种材料性能的稳定性和提高超导的起始温度。他们表示, 他们将通过改变有机塑料聚合物的分子结构, 大大提高聚合物呈现超导性能的温度。据这个研究小组的一位成员说, 如果采用他们的方法, 许多有机材料现在都有可能具有超导性能。他们努力的最终目标将是利用有机塑料磁体来代替目前广泛使用的金属磁体。