

草酸氧钛盐的合成研究

徐荣益 者加云 冯建锋 (佛山市德方纳米科技有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 以二氧化钛、硫酸、草酸铵为原料, 采用液相法合成草酸氧钛铵, 研究了影响产物收率的主要因素: 物料配比、加热温度, 加热时间, 聚合温度、聚合时间等。实验结果表明, 二氧化钛、硫酸、草酸铵为原料合成草酸氧钛铵最佳反应条件为: 将硫酸和二氧化钛以质量比 4:1 加入反应器中, 在 180℃ 下加热反应 1h, 待物料冷却至室温, 加少量水溶解, 加入与二氧化钛等摩尔量的草酸铵, 在 120℃ 下继续反应 5h, 所得草酸氧钛铵纯度高达 95%。

关键词: 二氧化钛; 草酸氧钛铵; 液相; 合成

随着现代工业的迅速发展, 环境污染问题日益加重, 工业及生活中废气和废水的排放, 对我们的生存环境造成了极大的威胁, 保护和净化环境已经成为当务之急。然而, 传统的污染处理措施: 分离、吸附等方法只是将各种污染物简单的进行转移、稀释处理, 并没有将其转化为无毒无害物质, 还有可能造成二次污染; 采用臭氧等氧化处理技术, 虽然有一定效果, 但对环境带来了较大的副作用^[1-5]。光催化技术是一种先进的处理大气和水体污染的技术, 其可以破坏许多结构稳定的难降解污染物, 使污染物降解更彻底, 且不产生二次污染。草酸氧钛盐作为一种新型的光催化剂, 具有生产成本低、形貌稳定、光催化性能好等优点, 然而目前草酸氧钛盐合成研究还较少^[6-7]。本文以二氧化钛和草酸铵为原料, 对合成条件进行优化, 合成出了高纯度草酸氧钛铵。

1 主要仪器及试剂

烧杯、三口烧瓶、电热板、水循环式真空泵、真空烘箱; 二氧化钛、草酸铵、去离子水为优级纯; 硫酸、乙醇为分析纯。

2 实验方法与结果分析

2.1 实验过程

取一定量硫酸和二氧化钛于三口烧瓶中, 加热至物料完全溶解, 冷却至室温, 加水溶解, 加入草酸铵, 待沉淀完全, 过滤, 用去离子水和乙醇分别洗涤沉淀 3 次以上, 放入烘箱在 60-80℃ 干燥 3-5h 得到产品。

2.2 实验结果与讨论

2.2.1 硫酸和二氧化钛配比对收率的影响

在实验中, 控制其他反应条件不变, 探索硫酸和二氧化钛配比对收率的影响。

表 1 不同的硫酸和二氧化钛配比对收率的影响

Tab.1 Effect of different ratio of sulfuric acid and titanium dioxide on Yield

实验序号	1	2	3	4	5

H ₂ SO ₄ :TiO ₂ (质量比)	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
收率 (%)	55	82	96	95	96

从表 1 可以看出, 硫酸和二氧化钛配比对收率有较大影响, 随着硫酸与二氧化钛摩尔比增大, 所得产品的收率逐渐变大后趋于不变, 硫酸加入量小于 4mol 时, 反应物加热一段时间后迅速固化, 固化后产品部分不能溶解于水中, 不能用于后续合成反应, 导致合成产品收率较低。随着硫酸用量增加, 溶解的二氧化钛逐渐增多, 收率逐渐变大, 但是当硫酸和二氧化钛配比大于 4:1 以后, 虽然收率较高, 但是加入过量的硫酸, 一方面造成了硫酸的浪费, 另一方面需要加入更多的草酸铵调节溶液的 pH 值和消耗更多的洗涤液, 增加了后处理难度和成本, 综合考虑, 硫酸和二氧化钛配比为 4:1 时较为合适。

2.2.2 加热温度对收率的影响

在实验中, 控制其他反应条件不变, 探索加热温度对收率的影响。

表 2 加热温度对收率的影响

Tab.2 Effect of heating temperature on Yield

实验序号	1	2	3	4	5
加热温度	140	160	180	200	220
收率 (%)	30	65	96	98	98

从表 2 可以看出, 加热温度对收率有较大影响,

加热温度小于 180℃时, 收率下降较快, 加热温度大于 180℃以后, 收率较高且基本维持不变。当温度低于 180℃时, 二氧化钛溶解较慢, 加热 30min 以后, 才观察到部分二氧化钛被硫酸溶解, 随着温度升高, 硫酸溶解的二氧化钛逐渐升高, 收率逐渐增大, 温度大于 180℃以后, 二氧化钛在短时间内就被硫酸溶解, 且温度越高, 溶解速度越快, 考虑到反应所用的硫酸为浓硫酸且反应结束后还需要进行降温处理, 加热温度在 180–200℃范围内较为合适。

2.2.3 加热时间对收率的影响

在实验中, 控制其他反应条件不变, 探索加热时间对收率的影响。

表 3 加热时间对收率的影响

Tab.3 Effect of heating time on Yield

实验序号	1	2	3	4	5
加热时间 (min)	20	40	60	80	100
收率 (%)	68	85	96	98	97

从表 3 可以看出, 加热时间对收率有一定影响, 产品收率随加热时间先增大之后趋于不变, 加热时间小于 60min, 二氧化钛未完全溶解, 不能全部参与后阶段合成反应, 加热时间大于 60min 以后, 二氧化钛溶解完全, 全部参与后阶段合成反应, 所得产品收率较高, 再继续延长加热时间, 对收率影响不大, 加热时间在 60min 较为适宜。

2.2.4 草酸铵加入量对收率的影响

在实验中, 控制其他反应条件不变, 探索草酸铵加入量对收率的影响。

草酸铵加入量对收率有一定影响, 产品收率随草酸铵加入量增加先增大后减小。当草酸铵加入量小于 1mol 时, 在反应过程中二氧化钛过量, 未全部参与反应, 导致合成产品收率较低, 随着草酸铵加入量增大, 二者反应越完全, 收率逐渐升高。草酸铵的加入量也不是越高越好, 由于草酸铵与二氧化钛是以摩尔比 1:1 进行反应的, 加入过量的草酸铵会导致其反应不完全, 进而导致收率变低。相对来说, 加入过量的草酸铵较其加入量不足时影响要小, 其主要原因是草酸铵在反应过程中还起到调节 pH 的作用, 保证硫酸氧钛水解反应正常进行, 同时避免了硫酸氧钛水解太快生成沉淀。从提高产物收率的角度出发, 草酸铵与二氧化钛摩尔比 1:1 较佳。

2.2.5 聚合温度对收率的影响

在实验中, 控制其他反应条件不变, 探索聚合温度对收率的影响。

聚合温度对收率有一定影响, 产品收率随聚合温度增大呈现出先增大后减小的趋势。从反应原理可知草酸氧钛铵的合成属于脱水聚合反应, 反应温度低, 不利于其脱水聚合反应的进行, 反应温度高, 加快了硫酸氧钛水解, 增加了氢氧化钛团聚体的生成, 不利于后续反应, 反应温度为 120℃较合适。

2.2.6 聚合时间对收率的影响

在实验中, 控制其他反应条件不变, 探索聚合时间对收率的影响。

聚合时间对收率有一定的影响, 聚合时间小于 5h 时, 收率偏低; 聚合时间大于 5h 以后, 收率基本稳定。由于草酸氧钛铵的合成是脱水缩合反应, 反应速度较慢, 在短时间内反应不完全, 导致反应时间小于 5h 时, 测试结果偏低, 反应时间大于 5h 以后, 物料基本反应完全, 所得产品收率较高, 反应时间在 5–6h 较为适宜。

3 结论

①通过对草酸氧钛铵合成过程中影响收率的各因素进行探索, 得到最佳的合成条件为: 将硫酸和二氧化钛以质量比 4:1, 加热温度 180℃, 加热时间 1h, 草酸铵与二氧化钛摩尔比 1:1, 聚合温度 120℃, 聚合时间 5h;

②在影响产品收率的因素中, 除了聚合温度影响较小, 其他合成条件均影响较大, 在合成过程中应严格控制;

参考文献:

- [1] 刘万伟. 探讨化工工业三废处理技术及环境保护[J]. 科技风, 2020(10):141.
- [2] 赵瑞强, 雷秀卿, 施孟华. 工业三废处理技术及应用研究[J]. 环境与发展, 2017,29(06):126-127.
- [3] 崔珊珊. 关于对化工污染控制技术的研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2016,36(10):116-117.
- [4] 黄波. 化学工业三废处理与综合利用[J]. 科技风, 2019(05):147.
- [5] 陈玉荣. 工业“三废”治理与环境保护关系的分析[J]. 节能与环保, 2019(01):54-55.
- [6] 胡康慨. 草酸氧钛盐原位形成 TiO₂ 机理及其性能研究[D]. 天津: 天津城建大学, 2020.
- [7] 焦明春, 王静, 马育栋, 等. 多孔草酸氧钛粉体的制备与物性分析[J]. 功能材料, 2019,50(11):11211-11214.

作者简介:

徐荣益 (1989-), 男, 湖南娄底人, 本科, 主要研究方向为化学工程。