煅烧温度对锐钛型钛白颜料性能及粒径的影响

罗志强

(攀钢集团研究院有限公司,钒钛资源综合利用国家重点实验室,四川 攀枝花 617000)

摘 要: 研究了煅烧温度对锐钛型钛白消色力、白度、形貌及粒径的影响规律,并通过拉曼光谱、颜料性能检测、SEM 对煅烧样品进行表征。结果表明: 随着煅烧温度从 915 ℃增加至 970 ℃,消色力逐渐增加,蓝相逐渐降低; 较高煅烧温度下钛白粒子将发生烧结,平均粒径增大至 310 nm,且不均匀。935 ~ 945 ℃为最佳煅烧温度,得到的钛白粒径为 260 nm,粒度分布较窄,消色力大于 1 500,蓝相大于 4.0。

关键词: 锐钛型钛白; 消色力; 白度; 煅烧温度; 粒径

中图分类号: TF823 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-7638(2015)06-0028-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2015.06.006

Effect of Calcination Temperature on Pigment Properties and Particle Size of Anatase Titanium Dioxide

Luo Zhiqiang

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The effect of calcination temperature on the achromic ability, whiteness, morphology and particle size of anatase titanium dioxide were studied in this paper, and the calcinated samples were characterized by Raman spectra, pigments properties test and SEM. The results show that with calcination temperature increasing from 915 ℃ to 970 ℃, the achromic ability of the sample gradually increases while its blue phase gradually decreases. The particles of titanium dioxide sinters under higher temperatures and the average particle size increases to 310 nm, with heterogeneous particle size distribution. The optimum calcination temperature is determined to be 935 ~ 945 ℃, under which the titanium dioxide owning narrow size distribution can be obtained with 260 nm of particle size, more than 1 500 of achromic ability and more than 4.0 of blue phase.

Key words: anatase titanium dioxide, achromic ability, whiteness, calcination temperature, particle size

0 引言

由于国内钛资源禀赋和技术、装备的原因,国内 98% 的企业都采用硫酸法制备钛白粉。而在硫酸法钛白粉生产中,煅烧为重要工序之一,具体为水解偏钛酸经水洗、漂洗、过滤等一系列除杂工序后,转化为二氧化钛粒子的过程。

在煅烧过程中,尽量使煅烧物料达到如下要求: ① 通过脱水脱硫使物料达到中性,并使晶型得到 100% 的转化; ② 粒子成长大小均匀整齐,颜料级钛白粉要求平均粒径为 0.2 ~ 0.3 μm,且形状尽量呈球型; ③煅烧生成的二氧化钛没有晶格缺陷,物理化学性质稳定,且颜料性能高[1]。在锐钛型钛白工业生产过程中,通常认为煅烧温度超过930 ℃,容易造

收稿日期: 2015-09-25

成二氧化钛颗粒烧结,颜料性能下降、粒子较硬不易粉碎[1]。但煅烧温度为多少时,能生产粒径及颜料性能最优的钛白粉,还未见报道[2~4],因此,为了弄清楚锐钛型钛白颜料性能及形貌最佳的煅烧温度,研究煅烧温度对锐钛型钛白粉颜料性能、形貌及粒径的影响具有重要意义。笔者以钛矿钛液水解后工业偏钛酸为原料,进行盐处理、煅烧试验,研究了煅烧温度对钛白产品颜料性能、形貌及粒径的影响规律,以期找到较佳的煅烧温度。

1　试验部分

1.1　试验方案

偏钛酸煅烧过程其实为偏钛酸脱水、脱硫、晶型转换以及粒子长大的过程,其化学方程如式(1)所示。

$$TiO_2 \cdot xSO_3 \cdot yH_2O \xrightarrow{\Delta} TiO_2 + xSO_3\uparrow + yH_2O\uparrow \quad (1)$$

工业上煅烧在回转窑内进行,为了模拟工业上偏钛酸回转窑煅烧过程,试验时设计了在氧化气氛下(通入空气),如表 1 所示的分段煅烧制度。

表 1　煅烧制度

Table 1　Calcination system for the experiments

煅烧进程	煅烧温度/℃	升温时间/min	保温时间/min
1	200	120	10
2	760	120	10
3	840	90	10
4	900	30	20
5	煅烧最高温度	30	20

1.2　试验原料及设备

试验原料主要有攀枝花某钛白企业二洗偏钛酸、100 g/L(以 K_2O 计)工业用 KOH 溶液、100 g/L(以 P_2O_5 计)H_3PO_4 溶液等盐处理剂。

试验过程中所用设备及检测仪器如表 2 所示。

表 2　试验设备及仪器

Table 2　Test equipment and instruments

设备名称	规格型号	生产厂家
搅拌器	JJ-1	江苏省金坛市宏华仪器厂
陶瓷纤维马弗炉	P 型	北京美诚科学仪器有限公司
三头研磨机	XPM Ø120×3	武汉探矿机械厂
拉曼光谱	Smart DXR	美国赛默飞世尔科技有限公司
平磨仪	PM240-2	广西梧州市润训宝石机械厂
色差仪	X-Rite	美国爱色丽公司
扫描电镜	JSM-7001F	日本电子光学公司

1.3　试验方法

取 100 g 二洗偏钛酸,打浆成 300 g/L(以 TiO_2 计)的偏钛酸浆料,按照某钛白企业的盐处理配方(钾盐 0.20%、磷盐 0.14%)分别加入 KOH 和 H_3PO_4 溶液,并搅拌 30 min。盐处理结束后将处理料放入马弗炉内按表 1 制度进行煅烧,煅烧最高温度分别设计为 915、925、935、945、955 ℃及 970 ℃,样品编号分别为 A-1、A-2、A-3、A-4、A-5、A-6。煅烧结束后取出缓冷至常温,取 10 g 用三头研磨机磨 60 min 待用。

样品晶型用拉曼光谱仪检测;颜料性能测定参照相应行业标准(GB /T 1706-2006),以 PTA120 为标样用色差仪检测;用扫描电镜观察样品的形貌及大小。

2　试验结果与讨论

2.1　晶型结构

所得钛白样品首先用拉曼光谱仪测定晶型结构,其谱图如图 1 所示。

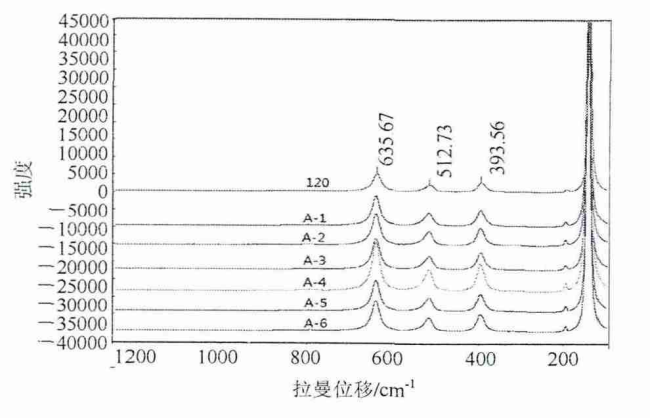


图 1　样品的拉曼光谱

Fig. 1　Raman spectra of the samples

如图 1 所示,6 个钛白样品拉曼峰均与锐钛型标样 PTA120 一致,且拉曼强度相近,说明 6 个样品均为锐钛型结构。另外,由该仪器自带的软件分析,6 个样品的金红石含量均小于 1%,充分说明了 6 个样品均为锐钛型。

2.2　颜料性能

由于锐钛型钛白主要颜料性能为白度和消色力,首先将钛白样品在平磨仪研磨后刮膜用色差仪测油相白度,其结果如表 3 所示。

由表 3 可知,随着煅烧温度的提高,相对亮度除样品 A-6 较低外,其余样品变化不大,而随着温度的提高,b 值越来越低,色差值逐渐减小。综合相对亮度和色差值看,较佳的煅烧温度为 935 ~ 955 ℃。

表 3 煅烧温度对样品白度的影响

Table 3 Effect of calcination temperature on whiteness of TiO_2

编号	煅烧温度/℃	L	a	b	相对亮度/%	色差
A-1	915	96.38	-0.80	0.03	100.45	0.42
A-2	925	96.12	-0.76	-0.24	100.18	0.15
A-3	935	96.38	-0.75	-0.19	100.48	0.17
A-4	945	96.29	-0.74	-0.30	100.26	0.10
A-5	955	96.54	-0.74	-0.24	100.50	0.09
A-6	970	96.08	-0.73	-0.43	100.02	0.10
PTA120(标样)		95.95	-0.83	-0.39		

为了进一步分析较佳的煅烧温度,对样品进行了消色力(TCS)和蓝相(SCX)检测,检测时采用的标样为 PTA120,TCS 为 1470,SCX 为 4.21 ,其结果如图 2 所示。

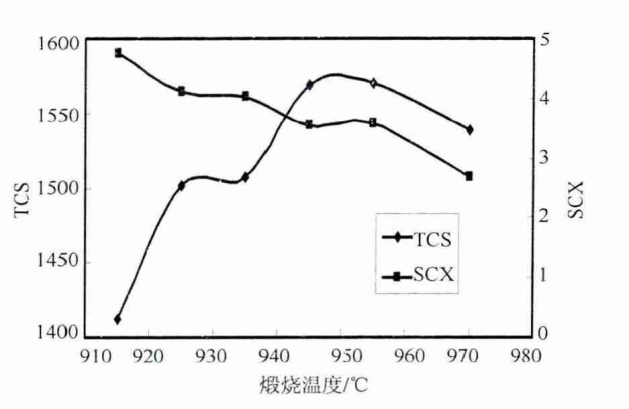


图 2 煅烧温度对样品 TCS 和 SCX 的影响

Fig. 2 Effect of calcination temperature on TCS and SCX of TiO_2

由图 2 可知,随着煅烧温度的提高,TCS 从1 412 逐渐增加至 1 570,然后又降低至 1 539,而 SCX 与 TCS 的变化趋势相反,从 4.76 逐渐降低至 2.67。

物料的煅烧温度与停留时间共同决定了煅烧强度,合适的煅烧强度有利于充分体现二氧化钛的颜料性能[4],过弱和过强的煅烧强度会造成物料的欠烧和过烧,欠烧时物料夹生,产品消色力低、晶型转化不够,过烧时造成物料烧结,产品白度、消色力急剧下降。本研究中,SCX 值为蓝相指标,为白度指标的间接反应。因此,在给定的盐处理方案情况下,较佳的消色力和白度的煅烧温度为 935 ~ 945 ℃。

2.3 形貌和粒径

将 925、945、970 ℃煅烧的样品进行扫描电镜分析,其形貌如图 3 所示。

如图 3 所示,不同煅烧温度钛白颗粒形貌都近似呈圆形,粒子大小较为均匀,随着煅烧温度的增加,粒子粒径呈增大的趋势,且在 970 ℃时,粒子团聚较为严重,这主要是由于较高温度下,粒子发生烧结,使其团聚在一起。据文献[5]报道,偏钛酸煅烧成二氧化钛过程中,粒径不断变化。偏钛酸通常是 0.6 ~ 0.7 μm 微晶胶体的聚集体,它们由 3 ~ 10 nm 的微晶组成,煅烧时随着温度的增加,偏钛酸逐渐长大,至 900 ℃时这些微晶一般都长大到 0.2 ~ 0.4 μm,同时粒子的比表面积减少到 10% ~ 20%,若继续升高温度,粒子会进一步长大,进而聚集在一起发生烧结。

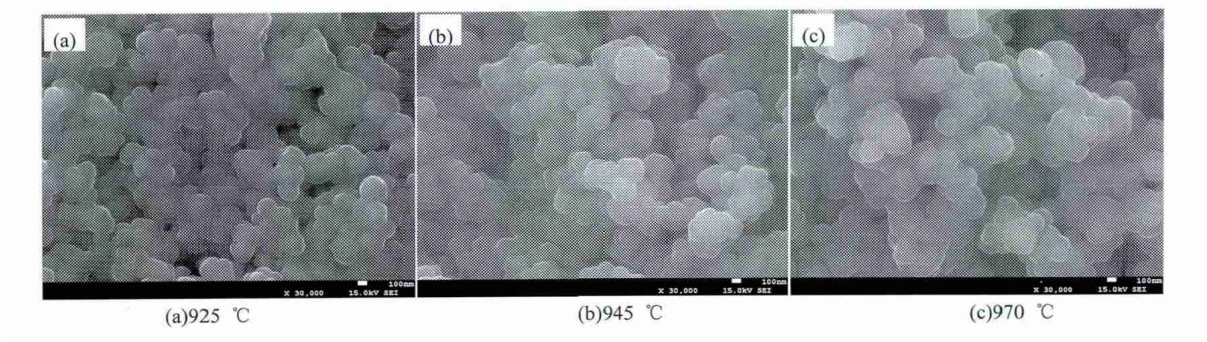


图 3 不同煅烧温度钛白 SEM 形貌

Fig. 3 SEM of TiO_2 samples at different calcination temperatures

为了进一步分析不同煅烧温度下钛白粒子粒径,采用专业软件分析样品的粒径分布,其统计数据如表 4 所示。

表 4　粒径分析软件分析统计数据

Table 4　Size of TiO_2 samples at different calcination temperatures

煅烧温度/℃	d_{max}/nm	d_{min}/nm	d_{ave}/nm	$\Delta(d_{max}-d_{min})$/nm
925	376.42	174.12	251.88	202.30
945	368.06	177.00	263.25	191.06
970	487.37	213.26	310.18	274.11

由表 4 可知,随煅烧温度的增加,平均粒径从 251.88 nm 增加至 310.18 nm,粒径分布也越来越宽,970 ℃时,粒径差值达 274.11 nm,说明在较高温度时,钛白粒子成长速度不一致,致使粒径分布较宽,颜料性能较差。因此,较佳的形貌和粒径分布的煅烧温度为 945 ℃。

3　结论

1) 煅烧温度对锐钛型钛白颜料性能、形貌、粒径有较大的影响。随着煅烧温度从 915 ℃增加至 970 ℃,消色力逐渐增加,而蓝相逐渐降低; 较高的煅烧温度钛白粒子将发生烧结,平均粒径将增大至 310 nm。

2) 煅烧锐钛型钛白时,较佳的煅烧温度为 935 ~ 945 ℃,所得到的钛白粒径达 260 nm,粒度分布较窄,消色力大于 1 500,蓝相大于 4.0,属于高品质锐钛型钛白。

参考文献

[1] Tang Zhenlin. Production and environmental treatment of titanium dioxide [M]. Beijing: Chem. Ind. Press, 2000.
(唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理 [M]. 北京: 化学工业出版社,2000.)

[2] Li Xiangjun. Study on calcination process of metatitanic acid for production of titanium white [D]. Taijin: Taijin University, 2006.
(李向军. 钛白生产中偏钛酸煅烧工艺的研究 [D]. 天津: 天津大学,2006.)

[3] Pu Hong. Effect of calcination temperature on synthesis of porous titania from industrial titanyl sulfate solution [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013,41(21):4-6.
(蒲洪. 煅烧温度对工业钛液制备多孔二氧化钛的影响 [J]. 广州化工,2013,41(21):4-6.)

[4] Tian Congxue, Huang Shuanghua, Yang Ying. Calcination time effects on anatase white pigment production via low concentration industrial titanyl sulfate solution hydrolyzing [J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2012,33(5):1-5.
(田从学,黄双华,杨颖. 煅烧时间对低浓度工业钛液制备锐钛型颜料钛白的影响研究 [J]. 钢铁钒钛,2012,33(5):1-5.)

[5] Shi Heli. Study on salt treatment and calcination in the production of anatase TiO_2 [J]. Paint & Coatings Industry, 1995(4):21-23.
(石合立. 锐钛型钛白生产中的盐处理及煅烧研究 [J]. 涂料工业,1995(4):21-23.)

编辑　杨冬梅

(上接第 27 页)

[25] Peng Shengqian, Xu Guozhen, Yang Huashuan, *et al*. Preparation of $VOSO_4$ for vanadium battery by V_2O_5 extraction from stone coal [J]. Inorganic Chemicals Industry,1997(1):3-6.
(彭声谦,许国镇,杨华铨,等. 用从石煤中提取的 V_2O_5 制备钒电池用 $VOSO_4$ 的研究 [J]. 无机盐工业,1997(1):3-6.)

[26] Peng Shengqian, Xu Guozhen, Yang Huashuan, *et al*. Preparation of all vanadium redox flow battery by V_2O_5 extracted from stone coal [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,1998(2):42-46.
(彭声谦,许国镇,杨华铨,等. 从石煤中提取的 V_2O_5 研制全钒氧化还原流体电池 [J]. 矿产综合利用,1998(2):42-46.)

[27] Xu Hui. Preparation of high purity vanadium pentoxide and determination of P、Si、Al [D]. Jishou: Jishou University,2013.
(徐辉. 高纯五氧化二钒制备及 P、Si、Al 测定 [D]. 吉首: 吉首大学,2013.)

[28] Zhou Zheng. Preparation of electrolyte in energy storage vanadium battery [J]. Journal of Chengdu Electromechanical College, 2009,12(2):29-32.
(周筝. 储能钒电池电解液制备. 成都电子机械高等专业学校 [J]. 成都电子机械高等专科学校学报,2009,12(2):29-32.)

[29] Hou Haijun. Preparation technique of high quanity ammonium metavanadate [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013,34(3): 29-32.
(侯海军. 高纯偏钒酸铵的制备技术研究 [J]. 钢铁钒钛,2013,34(3): 29-32.)

[30] Guan Tao. Research on the electrolyte for all vanadium redox flow battery [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University,2012.
(管涛. 全钒氧化还原液流电池电解液的研究 [D]. 上海: 上海交通大学,2012.)

[31] Sanz Laura, Palma Jesus, Garcia-Quismondo, *et al*. The effect of chloride ion complexation on reversibility and redox potential of the Cu(II)/Cu(I) couple for use in redox flow batteries [J]. Journal of Power Sources,2013,224(15):278-284.

编辑　余文华