

金红石二氧化钛粒径与蓝相指标的相关性研究

刘 婵¹, 路瑞芳^{1,2}, 孙 蔷³, 石瑞成¹, 吴健春¹

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030; 3. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用不同的 K_2O 、 P_2O_5 、 ZnO 盐处理配方处理偏钛酸, 煅烧后得到金红石含量合格的硫酸法钛白初品, 检测蓝相指标 SCX、ZS90 平均粒径 Z-Ave 和 SEM 平均粒径, 并通过线性拟合和回归等手段分析三者之间的线性相关性。结果表明, 钛白初品的 ZS90 平均粒径 Z-Ave 和 SEM 平均粒径与 SCX 的线性相关性指标 Pearson 相关系数分别达到了 -0.957 和 -0.935 , 说明该两项粒径指标大小均与 SCX 值成负线性相关性。SCX 与 Z-Ave 线性回归方程的 R-Sq 达到了 91.6% , SCX 与 SEM 平均粒径线性回归方程的 R-Sq 达到了 87.5% , 线性回归结果表明, 采用 SCX 值对 Z-Ave 的预测有效性要稍高于对 SEM 平均粒径的预测有效性。钛白粉厂家可将常规监测指标 SCX 值带入相应的拟合方程式来对产品粒径进行统计分析和跟踪, 并据此对工艺技术进行调整。

关键词: 金红石二氧化钛; ZS90; SEM; SCX; 相关性

中图分类号: TF823, TB34

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0015-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Study on the correlation between particle size and blue phase indicators of rutile titanium dioxide

Liu Chan¹, Lu Ruifang^{1,2}, Sun Qiang³, Shi Ruicheng¹, Wu Jianchun¹

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 3. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: In this paper, different K_2O - P_2O_5 - ZnO salt treatment formulas were used to treat meta-titanic acid, and eligible rutile titanium dioxide was obtained after calcination. SCX value as the blue phase indicators, Z-Ave value as the ZS90 mean particle size and SEM mean particle size were detected. The linear correlation among them was analyzed by means of linear fitting and regression. The results show that as the correlation indicators, the Pearson correlation coefficients of Z-Ave value and SCX value, SEM mean particle size and SCX value are respectively -0.957 and -0.935 . There is a negative linear correlation between the two particle size indicators and SCX value. The R-Sq value of the linear regression equation between SCX value and Z-Ave is 91.6% , while this value between SCX value and SEM mean particle size is 87.5% . The linear regression results show that the prediction effectiveness of the

收稿日期: 2021-01-14

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(编号: 22108019)。

作者简介: 路瑞芳(1984—), 女, 河南开封人, 高级工程师, 通讯作者, 主要从事硫酸法钛白工艺开发及二氧化钛应用研究,

E-mail: lulu195658@163.com。

SCX value for Z-Ave value is slightly better than that for SEM mean particle size. Manufacturers can put the conventional monitoring index SCX value into the corresponding fitting equation to carry out statistical analysis and tracking of product particle size, and adjust the process technology accordingly.

Key words: rutile TiO_2 , ZS90, SEM, SCX, correlation

0 引言

颜料级金红石二氧化钛的主要颜料性能指标包括消色力、色相、亮度、色调和白度等,色相中最常用、最重要的指标为蓝相。二氧化钛蓝相的优劣由粒子对可见光短波光的散射能力决定,而纯二氧化钛对光的散射主要决定于粒子粒径和粒径分布、粒形等^[1-3]。通常采用色彩检测仪测得的蓝相光谱特征值 SCX 来表征钛白粉蓝相的优劣,因此钛白粉的 SCX 值与钛白初品的粒径和粒径分布、杂质等息息相关^[4-5]。大多数硫酸法钛白产品的杂质含量均能达到产品指标要求,因此 SCX 值主要受初品粒径和粒径分布的影响。

目前,针对颜料级钛白粉这类纳米和亚微米级颗粒而言,粒径检测方法主要是激光法和显微图像法两大类,而沉降法、电阻法、筛分法和超声波法等其他方法均无法实现纳米和亚微米级颗粒的准确、有效检测分析。钛白粉厂家普遍采用激光粒度仪(激光法)检测钛白粉粒径和粒径分布,该方法分析的是团聚体粒径,对于生产单位而言具有快速、测试范围宽等优点,但是检测的准确性和可实现性受分散剂加量、超声参数、钛白粉的表面性质不同的影响较大^[6]。另外,也可采用扫描电镜配合相应的粒度统计软件对钛白初品的原级粒子进行粒径统计分析,但该方法检测缓慢、成本较高,不适于常规的生产过程质量监控。

硫酸法钛白初品的粒径受原料(偏钛酸或锐钛型粒子)颗粒大小、盐处理剂(金红石转化催化剂或抑制剂)、煅烧晶种、煅烧温度和时间等因素的影响^[7-12]。其中,盐处理剂的加入是通过增加或减少二氧化钛晶格空位来影响锐钛-金红石的相变^[13],进而影响粒径的大小。不同的盐处理剂配方所对应的晶型转化温度不同,而单一盐处理剂的加入往往很难满足金红石初品的质量要求,因此通常是多种盐处理剂配合来调控锐钛晶型向金红石的转化和落窑品粒径。

笔者通过调整盐处理配方和对应的晶型转化温度,以获得不同粒径的金红石二氧化钛初品,检测初

品的 SCX 值,并采用激光粒度仪和扫描电镜两种方式对钛白初品粒径进行统计,并通过线性相关性分析、拟合回归和方差分析等手段深入研究硫酸法钛白初品 SCX 值与粒径的相关关系。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试验试剂

选择攀枝花某硫酸法钛白生产厂家的偏钛酸作为试验原料,试验用盐处理剂氢氧化钾、磷酸和硫酸锌为分析纯,钛白粉在液相中的分散剂采用六偏磷酸钠(分析纯),检测 SCX 指标用黑浆为某硫酸法钛白厂家自制钛白粉产品检测专用黑浆。

1.1.2 试验仪器

试验采用的仪器设备如表 1 所示。

表 1 仪器设备
Table 1 Instruments and equipment

名称	型号	厂家
平磨仪	PM240-2	广西梧州市润讯宝石机械厂
台式色彩检测仪	800 V	Datacolor
纳米激光粒度仪	Nano-ZS90	Malvern
扫描电镜	JSM-7001F	Thermal Field Emission

1.2 试验方法

实验室通过固定磷盐加量,设定两水平钾盐和锌盐的加量,形成两种不同的 $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ 盐处理配方,再配合相应的晶型转化温度,最终可得到不同粒径水平的金红石含量合格(颜料级钛白初品的金红石含量为 97.5% ~ 99.5%)的煅烧初品。

首先,按钾盐(氢氧化钾,以 K_2O 计):磷盐(磷酸,以 P_2O_5 计):锌盐(硫酸锌,以 ZnO 计)分别为 0.5 : 0.1 : 0.17 和 0.6 : 0.1 : 0.27 的质量比对偏钛酸进行盐处理;再采用“ $t_1 = 420\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_2 = 760\text{ }^\circ\text{C}$ 、晶型转化温度 t_3 ”三段式升温保温模式将盐处理后的偏钛酸煅烧至金红石含量在 97.5% ~ 99.5%;用三头研磨机按“60 min/10.00 g 初品”的方法研磨后检测 SCX 值和平均粒径。

1.3 表征方法

1.3.1 ZS90 粒度统计方法

准确称取 0.2 g 样品, 加入 50 mL 六偏磷酸钠, 超声 10 min, 然后取 5.0 mL 浆液, 用 50 mL 六偏磷酸钠溶液稀释, 超声 1~2 min, 再取 5.0 mL 浆液, 用 50 mL 六偏磷酸钠溶液稀释, 超声 1 min。采用 ZS90 粒度仪检测样品粒度。其中, Sample 中的 material 设置为 TiO₂, dispersant 设置为 Water, Temperature 设置为 25.0 °C。

1.3.2 SEM 粒度统计方法

选择放大倍数 5~7 万倍、分辨率 1 024×768 以上的样品 SEM 照片, 采用 Nano Mearsurer 1.2 以上版本的软件进行粒度统计分析。

1.3.3 蓝相光谱特征值 (SCX) 检测方法

取 3.00 g 钛白粉样品和 3.00 g 黑浆混合, 用研磨仪研磨成混合均匀的浆料, 用 50 μm 湿膜制备器制膜, 用台式色彩检测仪读取 x、y、z 值, 与钛白粉标准样对比计算得出 SCX。

2 结果与讨论

2.1 ZS90 粒径与 SCX 的线性相关性

对比分析煅烧合格的钛白初品的 SCX 指标和 ZS90 平均粒径 Z-Ave, 并用 Pearson 相关系数和 P 值联合表征两个指标之间的线性相关性, 再进行线性回归分析, 线性回归结果如图 1 和表 2 所示。由

图 1 可知, SCX 和 Z-Ave 的 Pearson 相关系数为 -0.957, 接近绝对负线性相关时的 Pearson 相关系数为 -1.000, 同时 P 值为 0.000, 表明钛白初品的 SCX 和 Z-Ave 指标呈显著的负线性相关。由回归分析得到了平均粒径 Z-Ave = 383.6-35.79 SCX 的回归方程。

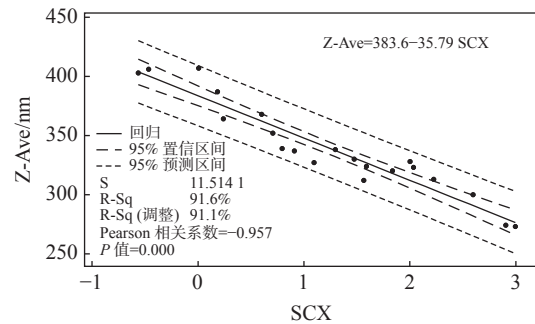


图 1 钛白初品 Z-Ave 与蓝相指标 SCX 线性回归拟合
Fig. 1 Linear fitting equation of Z-Ave value and SCX value

由表 2 所示的 SCX 和 Z-Ave 线性回归方程的方差分析结果可知, 回归项的 P 值为 0.000, 表明回归方程本身显著有效, 常量和 SCX 项的 P 值均为 0.000, 且方差膨胀因子大小正常, 表明方程中该两项均显著有效。回归模型的 S 值为 0.307 847, R-sq 达到了 91.56%, R-sq(调整)达到了 91.12%, 与 R-sq 接近; R-sq(预测)达到了 89.85%, 表明回归模型的准确性和可预测性良好。

表 2 钛白初品 Z-Ave 与蓝相指标 SCX 线性回归分析结果
Table 2 Linear regression analysis of Z-Ave value and SCX value

方差分析					
来源	自由度	AdjSS	AdjMS	F值	P值
回归	1	19.535	19.534 9	206.13	0.000
SCX	1	19.535	19.534 9	206.13	0.000
误差	19	1.801	0.094 8		
合计	20	21.336			

模型汇总			
S	R-sq/%	R-sq(调整)/%	R-sq(预测)/%
0.307 847	91.56	91.12	89.85

系数					
项	系数	系数标准误	T值	P值	方差膨胀因子
常量	9.919	0.608	16.31	0.000	
SCX	-0.025 58	0.001 78	-14.36	0.000	1

2.2 SEM 粒径与 SCX 相关性

对比分析煅烧合格的钛白初品的 SCX 指标和 SEM 平均粒径,并用 Pearson 相关系数和 P 值联合表征两个指标之间的线性相关性,再进行线性回归分析,线性回归结果如图 2 和表 3 所示。由图 2 可知,SCX 和 SEM 平均粒径的 Pearson 相关系数为 -0.935,接近绝对负线性相关时的 Pearson 相关系数 (-1.000),同时 P 值为 0.000,表明钛白初品的 SCX 和 SEM 平均粒径呈显著的负线性相关。由回归分析得到了 SEM 平均粒径 = 280.3-39.28 SCX 的回归方程。

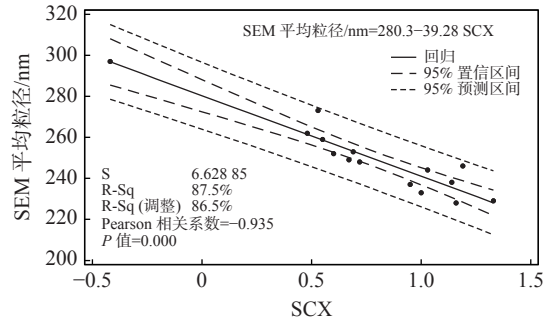


图 2 钛白初品 SEM 平均粒径与 SCX 线性回归拟合
Fig. 2 Linear fitting equation of SEM mean particle size and SCX value

表 3 钛白初品 SEM 平均粒径与 SCX 线性回归分析结果
Table 3 Linear regression analysis of SEM mean particle size and SCX value

方差分析					
来源	自由度	AdjSS	AdjMS	F值	P值
回归	1	3 988.5	3 988.49	90.77	0.000
SCX	1	3 988.5	3 988.49	90.77	0.000
误差	13	571.2	43.94		
合计	14	4 559.7			

模型汇总			
S	R-sq/%	R-sq(调整)/%	R-sq(预测)/%
6.628 85	87.47	86.51	84.43

系数					
项	系数	系数标准误	T值	P值	方差膨胀因子
常量	280.29	3.62	77.36	0.000	
SCX	-39.28	4.12	-9.53	0.000	1

由表 3 所示的 SCX 和 SEM 平均粒径线性回归方程的方差分析结果可知,回归项的 P 值为 0.000,表明回归方程本身显著有效,常量和 SEM 平均粒径项的 P 值均为 0.000,且方差膨胀因子大小正常,表明方程中该两项均显著有效。回归模型的 S 值为 6.628 85, R-sq 达到了 87.47%, R-sq(调整)达到了 86.51%,与 R-sq 接近; R-sq(预测)达到了 84.43%,表明回归模型的准确性和可预测性良好,但与 Z-Ave 指标相比,由 SCX 预测 SEM 平均粒径的有效性稍低。

2.3 ZS90 和 SEM 平均粒径的相关性

对比分析煅烧合格的钛白初品的 SEM 平均粒径和 ZS90 平均粒径,并用 Pearson 相关系数和 P 值联合表征两个指标之间的线性相关性,再进行线性回归分析,线性回归结果如图 3 和表 4 所示。由图 3

可知,SEM 平均粒径和 Z-Ave 的 Pearson 相关系数为 0.800,同时 P 值为 0.000,表明钛白初品的 SEM 平均粒径和 Z-Ave 指标呈显著的正线性相关。由回归分析得到了 SEM 平均粒径 = 150.7+0.301 1 Z-Ave 的回归方程。

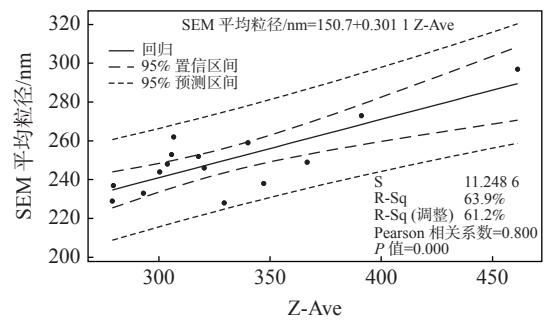


图 3 钛白初品 SEM 平均粒径与 Z-Ave 的线性拟合模型
Fig. 3 Linear fitting equation of SEM mean particle size and Z-Ave value

表 4 钛白初品 SEM 平均粒径与 Z-Ave 线性回归分析结果
Table 4 Linear regression analysis of SEM mean particle size and Z-Ave value

方差分析					
来源	自由度	AdjSS	AdjMS	F值	P值
回归	1	2 915	2 914.8	23.04	0.000
Z-Ave	1	2 915	2 914.8	23.04	0.000
误差	13	1 645	126.5		
合计	14	4 560			

模型汇总			
S	R-sq/%	R-sq(调整)/%	R-sq(预测)/%
11.248 6	63.93	61.15	50.67

系数					
项	系数	系数标准误	T值	P值	方差膨胀因子
常量	150.7	20.9	7.22	0.000	
Z-Ave	0.301 1	0.062 7	4.8	0.000	1

由表 4 所示的 SEM 平均粒径和 Z-Ave 线性回归方程的方差分析结果可知, 回归项的 P 值为 0.000, 表明回归方程本身显著有效, 常量和 Z-Ave 项的 P 值均为 0.000, 且方差膨胀因子大小正常, 表明方程中该两项均显著有效。回归模型的 S 值为 11.284 6, R-sq 达到了 63.96%, R-sq(调整)达到了 61.15%, 与 R-sq 接近; R-sq(预测)达到了 50.67%, 表明回归模型的准确性和可预测性良好。

根据一次回归模型的分析结果可知, 所有项均显著, 方差膨胀因子在合格范围内, R-sq 和 R-sq(调整)指标更为接近。分析结果表明, 对盐处理配方不同、金红石含量合格初品而言, 可用 Z-Ave 对 SEM 平均粒径进行一定程度的预测。

3 结论

1) 煅烧合格后二氧化钛初品的 SCX 值与 Z-Ave 具有显著的负线性相关, Pearson 相关系数达到了 -0.957, 线性回归方程的 R-sq(预测)达到了

89.85%, 根据初品 SCX 值对其 Z-Ave 的可预测性较好。

2) 煅烧合格后二氧化钛初品的 SCX 值与 SEM 平均粒径具有显著的负线性相关, Pearson 相关系数达到了 -0.935, 线性回归方程的 R-sq(预测)达到了 84.43%, 根据初品 SCX 值对其 SEM 平均粒径的可预测性较 Z-Ave 偏低。

3) 二氧化钛初品平均粒径的两种表征结果 Z-Ave 和 SEM 平均粒径之间具有显著的正线性相关, Pearson 相关系数达到了 0.800, 线性回归方程的 R-sq(预测)只有 50.67%, 根据初品 Z-Ave 对其 SEM 平均粒径具有一定的可预测性, 但效果稍差。

4) 不同应用领域的金红石型颜料钛白产品的初品粒径要求不同, 而钛白粉厂家对自家初品的 SCX 指标进行监测, 厂家可将常规监测指标 SCX 值带入相应的拟合方程式来对产品粒径进行统计分析和跟踪, 并据此对工艺技术进行调整。

参考文献

- [1] Chen Zhaohua, Liu Changhe. Production and application technology of titanium dioxide pigment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 35-48.
(陈朝华, 刘长河. 钛白粉生产及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 35-48.)
- [2] Deng Jie, Wu Lifeng. Application handbook of titanium dioxide pigment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1-35.
(邓捷, 吴立峰. 钛白粉应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-35.)
- [3] Vargas W E, Greenwood P, Otterstedt J E, et al. Light scattering in pigmented coatings: experiments and theory[J]. Solar

- [Energy](#), 2000, 68(6): 553–561.
- [4] Saila Karvinen. The effects of trace elements on the crystal properties of TiO₂[J]. [Solid State Sciences](#), 2003, 5: 811–819.
- [5] Grzmil B, Kic B, Rabe M. Inhibition of the anatase-Rutile phase transformation with addition of K₂O, P₂O₅, and Li₂O[J]. [Chemical Papers- Slovak Academy of Sciences](#), 2004, 58(6): 410–414.
- [6] Tian Yingzi, Chen Kefu, Zhang Heng. Study of the particles of nanometric SiO₂, CaCO₃ and Al₂O₃ with Malvern Mastersizer[J]. [China Pulp and Paper](#), 2003, 17(3): 33–35.
(田英姿, 陈克复, 张恒. Malvern粒度仪的使用和测试分析[J]. [中国造纸](#), 2003, 17(3): 33–35.)
- [7] Gesenhues U. Doping of TiO₂ pigments by Al³⁺[J]. [Solid State Ionics](#), 1997, 101-103(11): 1171–1180.
- [8] Gesenhues U. Calcination of metatitanic acid to titanium dioxide white pigments[J]. [Chemical Engineering & Technology](#), 2001, 24(7): 685–694.
- [9] Xu C, Lai X, Zajac G W, *et al.* Scanning tunneling microscopy studies of the TiO₂(110) surface: Structure and the nucleation growth of Pd[J]. [Physical Review B](#), 1997, 56(20): 13464–13482.
- [10] Francisco M S P, Mastelaro V R. Inhibition of the anatase-rutile phase transformation with addition of CeO₂ to CuO-TiO₂ system: Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and textural studies[J]. [Chem. Mater.](#), 2002, 16(4): 2514–2518.
- [11] Lydia D N . Photostable rutile titanium dioxide: WO, WO2003006559 A1[P]. 2003.
- [12] Ratajska H. The effect of certain promoters on TiO₂ crystal structure transformation[J]. [Journal of Thermal Analysis](#), 1992, 38(9): 2109–2114.
- [13] José Criado, Concha Real. Mechanism of the inhibiting effect of phosphate on the anatase→rutile transformation induced by thermal and mechanical treatment of TiO₂[J]. [Journal of the Chemical Society](#), 1983, 79(1): 2765–2771.

编辑 杨冬梅

(上接第 14 页)

- [52] Zhang Yuting, Shen Jun, Zhang Shao. Anew process to prepare supported coupled-catalyst of V₂O₅/TiO₂ used in SCR reaction of NO_x[J]. [Chinese Journal of Rare Metals](#), 2007, 31(6): 105–108.
(张钰婷, 沈俊, 张绍. 用于SCR脱硝的钒钛催化剂的一种新制备方法[J]. [稀有金属](#), 2007, 31(6): 105–108.)
- [53] Jin R, Liu Y, Wu Z, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: a comparative study[J]. [Chemosphere](#), 2010, 78(9): 1160–1166.
- [54] Kobayashi M, Miyoshi K. WO₃-TiO₂ monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by NH₃ influence of preparation method on steuctural and physical chemical properties activity and durability[J]. [Applied Catalysis B Environmental](#), 2007, 72(3/4): 253–261.
- [55] Xu Hong, Liao Xin, Qin Jianfeng, *et al.* Selection research on tungsten salt precursor of titanium tungsten powder used for denitration catalyst[J]. [Inorganic Chemicals Industry](#), 2014, 46(5): 73–76.
(徐鸿, 廖欣, 秦剑锋, 等. 脱硝催化剂专用钛钨粉中钨盐前驱体的选择研究[J]. [无机盐工业](#), 2014, 46(5): 73–76.)
- [56] Cai Kunliang, Zou Jianxin, Lu Chuanjin, *et al.* Preparation of special catalyst carrier using titanium dioxide as substrate[J]. [Mining and Metallurgical Engineering](#), 2015, 35(6): 97–100.
(蔡坤良, 邹建新, 卢传金, 等. 钛基特种催化剂载体的制备研究[J]. [冶金工程](#), 2015, 35(6): 97–100.)

编辑 杨冬梅