煅烧过程中锌系与铝系钛白粒子演变规律的对比研究

刘 婵[1], 路瑞芳[1,2*], 吴健春[1], 石瑞成[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)

摘 要: 分别选取攀枝花某钛白粉厂锌系盐处理和铝系盐处理后的窑前压榨料作为试验原料, 开展从室温到 990 ℃ 匀速升温的煅烧过程中二氧化钛粒子性质变化规律研究。首先, 通过水分分析仪分析了煅烧过程中不同温度下的样品水分变化, 表明 800 ℃ 以上基本不存在结构脱水。进一步通过纳米激光粒度仪和 SEM 对粒子粒径和形貌进行考察, 表明脱水过程中先形成边界清晰的团聚体, 脱水完全后, 团聚体逐渐解体, 一次粒子逐渐长大, 边界逐渐清晰。当金红石含量达到 98% 以上时, TiO_2 粒子 SEM 平均粒径随着温度升高而增大的同时, 粒径标准差也随之增大。脱硫对 TiO_2 粒子表面 zeta 电位影响较脱水更加明显, 且金红石含量的变化对粒子表面 zeta 电位变化影响显著。

关键词: 金红石 TiO_2; 煅烧; 粒度分布; zeta 电位
中图分类号: TB34,TF823 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004−7638(2023)02−0034−06
DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.02.005 **开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID) :**

听语音 聊科研 与作者互动

Comparative study on the evolution law of zinc salt and aluminum salt treated titanium dioxide particles during calcination

Liu Chan[1], Lu Ruifang[1,2*], Wu Jianchun[1], Shi Ruicheng[1]

(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)

Abstract: In this paper, the titanium dioxide filter cakes after zinc or aluminum salt treatment from a titanium dioxide factory in Panzhihua were selected as test materials to study the properties of titanium dioxide particles during the calcination process from room temperature to 990 ℃ under the condition of constant heating rate. Firstly, the moisture changes of the samples at different temperatures during calcination were analyzed by moisture analyzer. The results showed that there was basically no structural dehydration above 800 ℃. The morphology and particle size of the particles were further investigated by ZS90 and SEM, which showed that the aggregates with clear boundaries were formed first in the process of dehydration. After complete dehydration, the aggregates gradually disintegrated, and the primary particles gradually grew and the boundaries became clear. When the rutile content reaches more than 98%, the SEM average particle size of TiO_2 particles increases with the increase of temperature, and the standard deviation of particle size also increases. The effect of desulfurization on the zeta potential on

收稿日期: 2022−12−13
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 年出生, 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。

the surface of TiO_2 particles is more obvious than that of dehydration, and the change of rutile content has a significant effect on the change of the zeta potential on the surface of the particles.

Key words: rutile TiO_2, calcining process, particle size distribution, zeta potential

0　引言

金红石二氧化钛凭借其白度和光亮度值高、折射率高、良好的遮盖力和着色力且无毒等特点, 被认为是世界上最好的白色颜料, 广泛应用于涂料、塑料、造纸、油墨、化纤、橡胶等工业领域[1−3]。钛白粉生产工艺主要包括硫酸法和氯化法, 当前国内大多数厂家仍以硫酸法为主, 硫酸法钛白工艺采用“偏钛酸盐处理+高温煅烧”的方法来完成金红石晶型转化过程。

目前, 盐处理工艺主要分为锌系(“$K_2O + P_2O_5 + ZnO$”的盐处理配方)和铝系(“$K_2O + P_2O_5 + Al_2O_3$”的盐处理配方)两类。不同种类的盐处理剂对锐钛型向金红石型转化的促进或抑制作用不同, 因此与不同盐处理配方所匹配的煅烧工艺不同[4−9], 例如, 铝掺杂由于其晶格约束作用明显大于晶格弛豫作用而表现出抑制金红石转化的作用[10−12], 锌掺杂能够加速晶型转化, 提高晶型转化率[13], 钾盐可抑制晶型转化, 使晶粒生长不至于过快, 促进钛白粒子圆滑规整, 致使钛白性能优良[4, 6], 磷盐也是金红石型化的负催化剂, 其主要作用是改善产品白度和耐候性, 提升钛白粒子的松软度, 容易粉碎, 还可结合钛白粒子中的重金属, 消除其它有色金属对钛白性能的影响[6, 14]。盐处理工艺和煅烧工艺的匹配性对钛白粉的质量控制至关重要, 但大多数文献只关注不同盐处理工艺对煅烧合格初品的颜料性能、粒径等的影响规律, 而关于锌系和铝系盐处理工艺对煅烧过程中二氧化钛粒子性质变化规律影响的对比研究却很少有报道。

笔者选择攀枝花某硫酸法钛白生产厂家锌系和铝系两种盐处理后的窑前压榨料作为试验原料, 将马弗炉 10 h 从室温匀速升温到 990 ℃, 然后采用水分分析仪分析煅烧过程中水分变化规律, 再用 SEM 和激光粒度仪对粒子表面形貌、团聚状态和粒径进行对比分析, 进一步采用 X 射线衍射仪和拉曼光谱仪对比分析煅烧过程中粒子的晶型、晶胞参数和晶粒大小的变化规律, 系统考察了煅烧过程中锌系和铝系盐处理的二氧化钛粒子性质变化规律, 能够为产线粒径控制、煅烧强度控制、盐处理体系选择等提供技术指导, 对提升硫酸法钛白的工业生产控制水平和钛白粉质量具有重要意义。

1　试验部分

1.1　试剂和仪器

选择攀枝花某硫酸法钛白生产厂家盐处理后的窑前压榨滤饼作为试验原料, 其中盐处理剂留存量分别为: 1#样(锌系盐处理, ZnO = 0.15%, P_2O_5 = 0.10%, K_2O = 0.20%); 2#样(铝系盐处理, Al_2O_3 = 0.21%, P_2O_5 = 0.18%, K_2O = 0.22%)。

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
水分测定仪	HX204	Mettler Toledo
X射线衍射仪	X'Pert Pro	Empyrean
纳米激光粒度仪	Nano-ZS90	Malvern
扫描电镜	JSM-7001F	Thermal Field Emission
拉曼光谱仪	DXR532	Thermo Fisher Scientific

1.2　试验方法

1.2.1　取样方法

采用 50 mL 坩埚, 每个试验样取 23.00 g 窑前压榨滤饼, 按同一批次煅烧过程中取样的先后顺序给坩埚依次编号为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8。

1.2.2　煅烧方法

采用马弗炉进行静态煅烧, 9 h 从室温升至 990 ℃, 升温速率 106 ~ 107 ℃/h, 取 400、500、600、700、800、850、900、950 ℃ 和 990 ℃ 温度点的过程样, 采用三头研磨机以 10.0 g 样品 60 min 的制度进行研磨,共开展 2 组平行试验。

1.3　表征方法

1.3.1　ZS90 粒度统计

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 TiO_2, dispersant 设置为 Water, Temperature 设置为 25.0 ℃。

1.3.2　SEM 粒度统计

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　zeta 电位

称取磨后初品 0.040 0 g，用去离子水在 50 mL 小烧杯里稀释至 40 mL（稀释 1 000 倍），超声 10 min 至均匀分散为止，然后取 4.00 mL 悬浊液稀释至 40 mL，再超声 10 min 至均匀分散为止。将最终分散好的悬浊液用 ZS90 进行 zeta 电位分析。

2　结果与讨论

2.1　水分含量

煅烧前窑前滤饼中水分包括自由水和偏钛酸结构水，在煅烧过程中滤饼中的自由水率先脱去，随着温度的逐渐升高，结构水先转化为自由水再脱去。采用梅特勒托利多的自动测定仪（105 ℃ 条件）检测煅烧过程中样品的自由水含量，结果如图 1 所示。700 ℃ 以下的过程样仍含有 1% 以上的自由水，800 ℃ 以上的过程样自由水含量基本稳定。可推测出：温度到达 700 ℃ 时，偏钛酸的结构脱水仍不完全，而 800 ℃ 以上的过程样只存在二氧化钛晶体结构变化，基本不存在结构脱水。

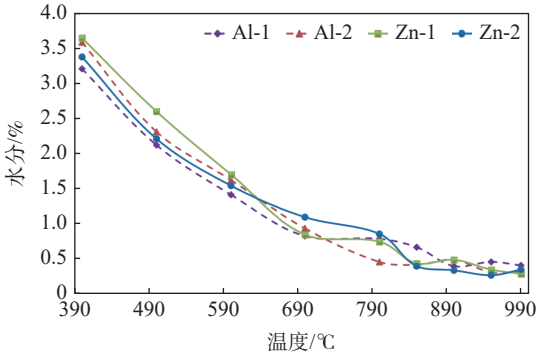

图 1　铝系/锌系盐处理的煅烧过程样水分变化趋势

Fig. 1　Variation of water content of TiO_2 during calcination of Al_2O_3/ZnO salt treatment

2.2　表面形貌

对过程样采用 SEM 进行表面形貌分析，铝系和锌系盐处理过程样的 SEM 照片如图 2、3 所示。

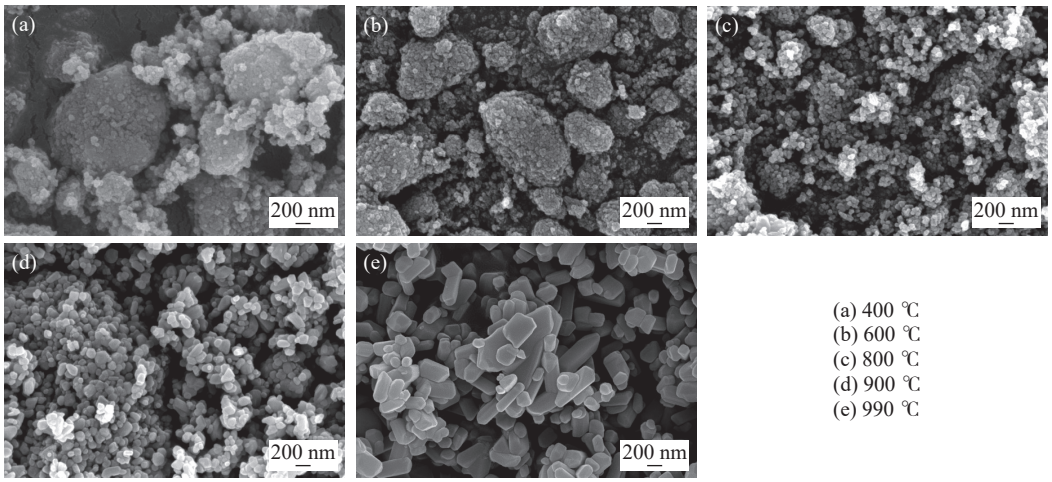

图 2　铝系盐处理煅烧过程样 SEM 形貌

Fig. 2　SEM images of TiO_2 during calcination of Al_2O_3-salt treatment

从铝系盐处理煅烧过程样的 SEM 照片可看出，在 400 ℃ 时，SEM 照片中看不到明显的一次粒子，但是出现了直径 240 ~ 1 700 nm 大小不等的团聚体。在 600 ℃ 时，SEM 照片中仍看不到明显的一次粒子，团聚体直径在 170 ~ 1 500 nm。800 ℃ 后随着温度升高，团聚逐渐解体，一次粒子逐渐长大。900 ℃ 时一次粒子基本为近球形，990 ℃ 时随着粒子逐渐长大，出现了一定量边界清晰的长条形结构。

从锌系盐处理煅烧过程样的 SEM 照片可看出，在 400 ℃ 时，SEM 照片中看不到明显的一次粒子，但是出现了直径 210 ~ 1 250 nm 大小不等的团聚体。在 600 ℃ 时，SEM 照片中仍然看不到明显的一次粒子，团聚体直径在 417 ~ 1 070 nm。800 ℃ 后随着温度升高，团聚体解体，且一次粒子逐渐长大，900 ~ 990 ℃ 时一次粒子基本为近球形。

对比锌系和铝系盐处理煅烧过程样的表面形貌可知，在 900 ℃ 以下两者的团聚状态、粒子形貌并无本质区别，900 ~ 990 ℃ 区间铝系粒子较锌系更趋向于生长为长条形结构。

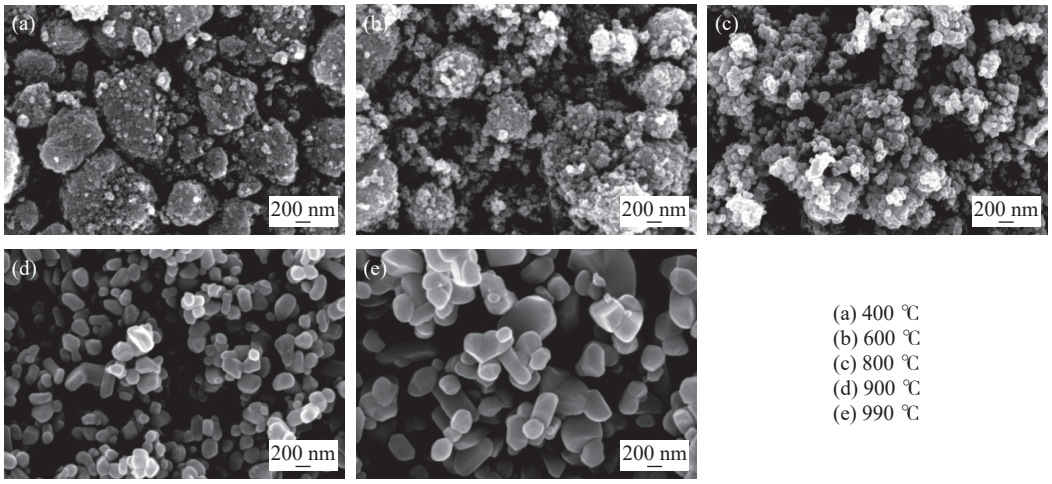

图 3　锌系盐处理煅烧过程样 SEM 形貌

Fig. 3　SEM images of TiO_2 during calcination of ZnO-salt treatment

2.3　粒径分布

根据表面形貌分析结果, 进一步分析过程样的粒度分布, 实验室采用 ZS90 激光粒度仪和 Nano Measurer 软件统计 SEM 照片粒度两种方法对比分析, 结果如图 4、5 所示。

由图 4 可知, 400 ~ 700 ℃ 时, ZS90 测得的平均粒径基本呈逐渐增大的趋势, 400 ℃ 时测得试验样品团聚体的平均粒径在 450 ~ 550 nm, 700 ℃ 时锌系盐处理试验样品团聚体平均粒径达到了 950 nm 以上; 铝系盐处理试验样品团聚体平均粒径在 600 nm 和 790 nm 左右。700 ℃ 以上时, 平均粒径呈先减小后增大的趋势, 锌系样品的最小粒度分别为 283 nm(800 ℃)和 320 nm(850 ℃), 990 ℃ 时平均粒径达到 518.7 nm 和 607.7 nm; 铝系样品的最小粒度分别为 303.7 nm(850 ℃)和 284.1 nm(900 ℃), 990 ℃ 时平均粒径达到了 322.8 nm 和 375.5 nm。

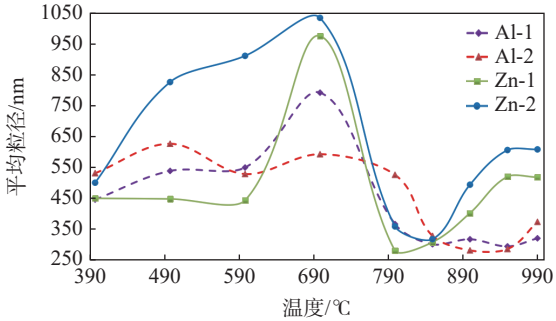

图 4　铝系和锌系盐处理的煅烧过程样 ZS90 平均粒径

Fig. 4　Z-Ave particle size of TiO_2 during calcination of Al_2O_3/ZnO salt treatment

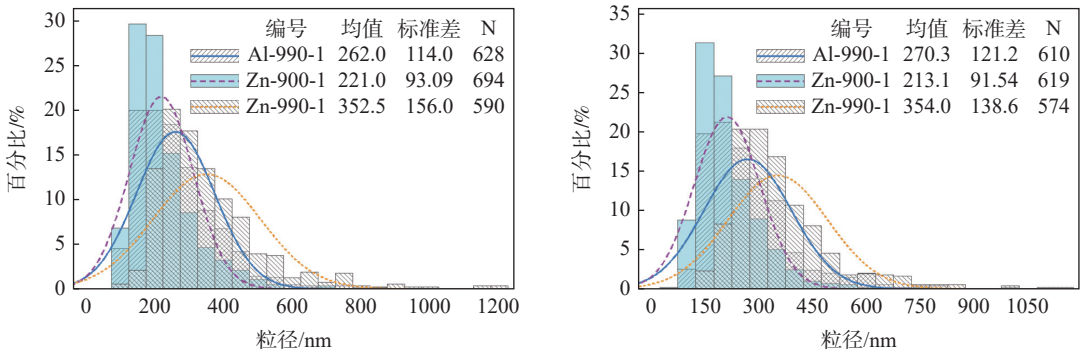

图 5　煅烧后金红石含量合格样品的 SEM 粒度统计

Fig. 5　SEM particle size statistics results of qualified rutile TiO_2 after calcination

对金红石含量≥98.0%(Reman 检测法)的锌系和铝系试验样品(铝系 990 ℃、锌系 900 ℃ 和 990 ℃)进行 SEM 分析并统计 SEM 粒度分布, 两次平行试验分析的结果如图 5 所示。990 ℃ 的铝系平行试样 Reman 金红石含量分别为 98.7% 和 98.9%, SEM 平均粒径分别为 262 nm 和 270.3 nm, 标准差分别为 114 和 121.2。900 ℃ 的锌系平行试样 Reman 金红石含量分别为 98.63% 和 98.92%, SEM 平

均粒径分别为 221 nm 和 213.1 nm, 标准差分别为 93.09 和 91.54; 990 ℃ 的锌系平行试样 Reman 金红石含量均为 99.78%, SEM 平均粒径分别为 352.5 nm 和 354 nm, 标准差分别为 156 和 138.6, 这是因为 990 ℃ 时锌系粒子过烧导致金红石含量过高。

综上所述可得, 无论铝系或锌系盐处理, 800 ℃ 以上的过程样 SEM 平均粒径随着温度升高而增大的同时, 粒径标准差也随之增大, 这是因为锌盐一直促进 TiO_2 向金红石晶型转化, 因此达到相同金红石含量和粒径水平时锌系的煅烧温度更低, 且不存在氧化锌钉扎于晶粒表面形成第二相阻碍粒子生长的情况, 相同的金红石转化率下其煅烧强度较低[15], 而铝盐处理样品的晶粒生长表现出明显的取向性, 故煅烧易形成条状[16]。

2.4 zeta 电位

不同元素的掺杂对二氧化钛粒子造成的晶格缺陷不同, 其中 Zn^{2+}、Al^{3+}等杂质元素替代原来的 Ti^{4+} 进入晶格中打破了原有的电中性平衡, 形成了局部电负性, 而这些局部电负性决定着二氧化钛粒子表面电性。通过 zeta 电位来表征煅烧过程中粒子的表面电性, 可考察二氧化钛粒子在煅烧过程中杂质元素所导致晶格缺陷的变化规律。

图 6 为铝系和锌系窑前料实验室煅烧过程样的 zeta 电位随温度变化的结果。由图 6 可知, 无论锌系还是铝系盐处理, TiO_2 表面整体带负电, 且带电量随着温度升高而逐渐增加。TiO_2 表面 zeta 电位与其 pH 有明确的相关性, 随着煅烧过程中脱水和脱硫的逐渐完全, 其表面 pH 值逐渐上升, 表面的带电量(负电)逐渐增加。尤其当温度＞760 ℃ 时, 脱硫逐渐完成。在铝系−950 ℃ 和锌系−900 ℃ 时分别出现了 zeta 电位小峰值, 且锌系−900 ℃ 的峰型较铝系−950 ℃ 更显著。此时采用 Reman 检测铝系−950 ℃ 样品中的金红石含量达到 80% 左右, 锌系−900 ℃ 样品中的金红石含量达到 98% ~ 99%。在 990 ℃ 时, Reman 法检测到铝系和锌系的金红石含量分别为 98.9% 和 99.78%, 此时锌系的 zeta 电位变化较铝系更加显著, 表明金红石含量的变化对粒子 zeta 电位变化影响显著, 即煅烧温度对掺杂所导致的二氧化钛粒子表面电荷量影响显著。

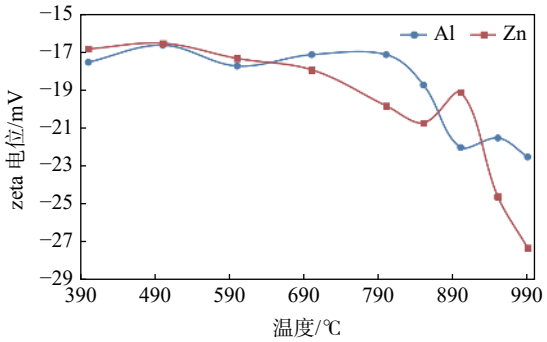

图 6 铝系/锌系盐处理的煅烧过程样的 zeta 电位

Fig. 6 Zeta potential of TiO_2 during calcination of Al_2O_3/ZnO salt treatment

2.5 晶型与晶胞参数

从铝系盐处理窑前料的煅烧过程样 XDR 检测结果(表 2)来看, 随着煅烧过程中温度升高, 偏钛酸脱水后锐钛晶型的晶粒尺寸由最初的 7 nm 左右(400 ℃)逐渐长大到 70 nm 左右(900 ℃), 之后转化为晶型晶粒尺寸更大的金红石型 TiO_2。根据过程样的晶胞参数可知, 锐钛晶型晶胞棱长 a = b 和 c 均随温度升高而减小; 990 ℃ 的金红石型晶胞棱长 a = b 和 c 均大于 900 ℃。即随着温度的升高, 锐钛型晶胞体积在逐渐减小, 当金红石占主导时, 继续升高温度, 晶胞体积逐渐增大。

表 2 铝系盐处理煅烧过程样晶胞参数和晶型分析

Table 2 Cell parameters and crystal types of TiO_2 during calcination of Al_2O_3-salt treatment

温度/℃	锐钛型				金红石型			
	w(A-TiO_2)/%	晶粒尺寸/nm	a = b	c	w(R-TiO_2)/%	晶粒尺寸/nm	a = b	c
400	92.8	7	3.788 948	9.513 995	7.2			
600	92.6	15	3.788 680	9.513 283	7.4			
800	88.3	38	3.784 388	9.512 534	11.7			
900	54.8	70	3.783 626	9.512 366	45.2	90	4.592 663	2.957 964
990	0.5				99.5	＞100	4.593 087	2.958 262

而锌系盐处理窑前料的煅烧过程样 XDR 检测结果(表 3)显示, 随着煅烧过程中温度升高, 偏钛酸脱水后先形成的锐钛晶型的晶粒尺寸由最初的 7 nm(400 ℃)逐渐长大到 53 nm 左右(800 ℃), 之后转化为晶型晶粒尺寸更大的金红石型 TiO_2。根据过程样的晶胞参数可知, 试验样中无论是锐钛晶型为主要成分还是金红石晶型为主要成分, 其晶胞棱长 a = b 和 c 均无明显的变化规律。

表 3　锌系盐处理煅烧过程样晶胞参数和晶型分析

Table 3　Cell parameters and crystal types of TiO_2 during calcination of ZnO-salt treatment

温度/℃	锐钛型				金红石型			
	w(A-TiO_2)/%	晶粒尺寸/nm	a = b	c	w(R-TiO_2)/%	晶粒尺寸/nm	a = b	c
400	95.2	7	3.787 782	9.512 359	4.8			
600	94.7	15	3.789 909	9.516 574	5.3			
800	83.1	53	3.784 297	9.511 685	16.9			
900	0.7				99.3	＞100	4.593 194	2.958 295
990	0.4				99.6	＞100	4.593 047	2.958 407

3　结论

1)温度达 700 ℃ 时偏钛酸的结构脱水仍不完全, 而 800 ℃ 以上的过程样只存在二氧化钛晶体结构变化, 基本不存在结构脱水。偏钛酸脱水过程中先形成边界清晰的团聚体, 脱水完全后, 随一次粒子的长大, 团聚体逐渐解体, 一次粒子边界清晰可见。

2)无论铝系或锌系盐处理, 粒子的平均粒径均随着温度升高呈现出先增大后减小再增大的趋势。当金红石含量达到 98% 以上时, TiO_2 粒子 SEM 平均粒径随着温度升高而增大的同时, 粒径标准差也随之增大。铝系粒子更倾向于长条形生长, 锌系粒子则更趋向于近球形生长。

3)无论锌系或铝系盐处理, TiO_2 表面整体带负电。在脱水过程中, TiO_2 粒子表面 zeta 电位绝对值随温度升高而略微增大, 脱硫过程 TiO_2 粒子表面 zeta 电位绝对值随温度升高而增大。当煅烧样中以金红石型为主要成分时, zeta 电位绝对值随着温度的继续升高而显著增大, 金红石含量的变化对粒子表面带电量变化影响显著。

4)铝系盐处理的煅烧过程证明, 锐钛晶型晶胞棱长均呈现出随温度升高而减小的趋势, 金红石型晶胞棱长均随温度升高而增大。而锌系盐处理煅烧过程中, 无论锐钛型还是金红石型, 其晶胞棱长变化均无明显规律。

5)初品的粒度、形貌、晶体结构和表面性质等决定着钛白粉的中粉、表面处理等后处理工艺的选择, 更决定着钛白粉的颜料性能和应用性能。明晰锌系和铝系盐处理的钛白粒子在煅烧过程中的性质变化规律, 对硫酸法钛白厂家生产不同应用领域的钛白粉具有重大的技术指导意义。

参考文献

[1] Chen Zhaohua, Liu Changhe. Production and application technology of titanium dioxide pigment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 26-38.
(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, 2006: 26-38.)

[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] Barbara Grzmil, Marta Gleń, Bogumił Kic, *et al*. Study of the anatase to rutile transformation kinetics of the modified TiO_2[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2013, 15(2): 73−80.

[5] Li Jiguang. Brookite-rutile phase transformation of TiO_2 studied with monodispersed particles[J]. Acta Materialia, 2004, 52(17): 5143−5150.

[6] Grzmil B, Kic B, Rabe M. Inhibition of the anatase-rutile phase transformation with addition of K_2O, P_2O_5, and Li_2O[J]. Chemicke Zvesti, 2004, 58(6): 410−414.

[7] Saila Karvinen. The effects of trace elements on the crystal properties of TiO_2[J]. Solid State Sciences, 2003, 5: 811−819.

[8] Gesenhues U. Doping of TiO_2 pigments by Al^{3+}[J]. Solid State Ionics, 1997, 101-103(11): 1171−1180.

[9] Ratajska H. The effect of certain promoters on TiO_2 crystal structure transformation[J]. Journal of Thermal Analysis, 1992, 38(9): 2109−2114.

[10] Yang J, Huang Y X, Ferreira J. Inhibitory effect of alumina additive on the titania phase transformation of a sol-gel-derived powder[J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, 16(23): 1933−1935.

(下转第 102 页)