

工业钛液制备水解晶种粒径影响因素研究

路瑞芳^{1,2*}, 董立春², 杨芳¹, 孙蔷³, 吴健春¹, 刘婵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:以工业钛液为原料, 采用目前硫酸法钛白企业常用的氢氧化钠溶液中和法制备水解晶种工艺, 改变关键原料指标和工艺参数, 考察晶种粒径和晶种稳定性的变化规律。然后将不同粒径的晶种用于水解, 研究了晶种粒径对偏钛酸粒径及固定盐处理煅烧后所得金红石钛白初品粒径和消色力的影响。结果表明, 随着钛液 TiO_2 浓度、 F 值、铁钛比以及碱液浓度的升高, 相同稳定性下晶种粒径变大; 随着晶种制备碱钛比、钛液预热温度、碱液预热温度的增加, 相同稳定性下晶种粒径减小; 随着熟化时间的延长, 晶种稳定性降低, 晶种粒径变大。随着晶种粒径的变大, 水解所得偏钛酸 D_{50} 和径距逐渐变小, 偏钛酸晶粒尺寸略增; 对应金红石钛白初品的 SEM 平均粒径和标准差逐渐减小, 同时其 Tcs、Scx 均增加。

关键词: 钛白; 水解; 晶种; 粒径; 偏钛酸

中图分类号: TF823, TB34

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)01-0034-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.01.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on the effect of the particle size of hydrolysis seeds prepared by industrial titanyl sulfate solution

Lu Ruifang^{1,2*}, Dong Lichun², Yang Fang¹, Sun Qiang³, Wu Jianchun¹, Liu Chan¹

(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: With industrial titanyl sulfate solution as raw material, the hydrolysis seeds were prepared by sodium hydroxide solution neutralization method, which is commonly used in titanium pigments production by sulfuric process. And under different raw material indexes and process parameters, the changes of the seeds particle size stability were also investigated. Then the seeds with different particle sizes were used for hydrolysis, and the correlation between particle size of seeds and that of metatitanic acid was studied. Furthermore, under the condition of fixed salt treatment, the influence on the particle size and reducing power of the subsequent rutile titanium white was studied. The results show that with the increase of TiO_2 concentration, F value, Fe/TiO_2 of titanyl sulfate solution and NaOH solution concentration, the particle size of seeds increases under the same stability. With the increase of the ratio of NaOH/TiO_2 , the preheating temperature of titanyl sulfate solution and NaOH solution, the particle size of seeds decreases under the same stability. With the increase of aging time, the stability of seeds decreases and the particle size of seeds increases. With the increase of seeds particle size, D_{50} and span of metatitanic acid obtained by hydrolysis gradually decreases, and the grain size of metatitanic acid

收稿日期: 2023-03-29

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。

slightly increases. The SEM average particle size and standard deviation of the corresponding rutile titanium white sample gradually decreases, while the Tcs and Sex of the sample increases.

Key words: titanium white, hydrolysis, seeds, particle size, metatitanic acid

0 引言

我国的钛白粉生产主要以硫酸法为主, 该工艺以钛铁矿或酸溶性钛渣等为原料, 经硫酸分解、水浸后得到硫酸氧钛溶液(以下简称钛液), 然后通过热水解制备偏钛酸(水合二氧化钛), 过滤洗涤后经煅烧及后处理得到钛白粉^[1-2]。水解是其核心工序, 水解产物偏钛酸质量的好坏不仅影响一洗、二洗、煅烧等工序的正常操作, 且会直接影响最终产品的质量, 更重要的是该工序为不可逆过程, 一旦失误或失控将造成无法弥补的损失^[3-4]。为精准诱导钛液水解, 钛液中必须具备一定数量的晶种作为结晶中心。与自生晶种水解工艺相比, 外加晶种水解具有操作简单、晶种质量稳定、批次间质量波动不大、钛液浓度要求不高等优点^[5-7], 被国内大部分钛白生产公司采用。

外加晶种诱导硫酸氧钛水解制备偏钛酸是一种外延生长过程, 即水解偏钛酸沿着晶种表面向外扩展是一种界面过程, 因此在反应体系中提供足够大的晶种表面可避免自发成核生成较细的颗粒, 以生成粒度分布窄的偏钛酸初级粒子。由此可见, 在外加晶种水解工艺中, 通过添加数量和粒径合适的晶种来提供表面生长以及优化水解反应条件, 有望实现偏钛酸粒径和分布的精准控制。

当前钛白生产厂家及相关科研单位均意识到水解晶种的质量是决定偏钛酸粒径大小和分布的关键因素, 但受限于纳米尺度的精准调控水平以及钛液水解的特殊性质, 大部分研究内容仅仅停留于晶种稳定性, 而忽略了晶种粒径调控。Moggridge 等人^[8]通过对比大尺寸晶种(平均粒径为 1.36 μm)和工业水解用晶种(4~5 nm)在诱导钛液水解上的差别, 发现工业晶种可以明显促进水解速率, 获得更高的水解率, 研究中还发现大尺寸晶种可以促进钛液中小粒径偏钛酸的析出。四川大学 Tang Siyang 教授团队^[9]利用微波辅助制备晶种, 用于诱导钛液水解制备偏钛酸, 研究表明与传统工艺制备的晶种相比, 微波辅助制备的晶种粒径分布更窄, 诱导水解得到的偏钛酸产物的粒度分布也更窄。但目前未见有人系统开展原料指标和工艺参数对水解晶种粒径的影响研究。因此有必要对水解晶种粒径的影响因素及其对后续偏钛酸和金红石钛白初品质量的影响开

展深入研究, 以便指导生产过程, 更精准地实现对硫酸法钛白生产过程偏钛酸和钛白初品粒径的调控。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验所用硫酸氧钛溶液(工业钛液来自攀枝花某钛白粉厂, 钛液中总的 TiO_2 浓度为 201.6 g/L, F 值((钛液中游离硫酸+与钛结合的硫酸)/总的 TiO_2) 1.65, 铁钛比 0.21)、煅烧晶种(TiO_2 浓度为 103 g/L, 金红石晶型 TiO_2 含量 99.1%)、硫酸锌(溶液, 氧化锌浓度 50 g/L)、磷酸(工业磷酸, 磷酸含量 $\geq 85\%$)、氢氧化钾(溶液, 氢氧化钾浓度 102 g/L)、氢氧化钠(溶液, 氢氧化钠浓度 30%), 均为攀枝花某钛白粉厂提供的工业级原料。

1.2 试验设备

试验所用主要仪器如下: 扫描电镜(型号 JSM-7001F, 日本电子株式会社)、X-ray 衍射仪(型号 X'Pert Pro, 帕纳科)、拉曼光谱仪(型号 DXR532, 美国 ThermoFisher 公司)、激光粒度仪(Malvern3000, 英国马尔文公司)、激光粒度仪(Malvern-ZS90, 英国马尔文公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 晶种制备

工业钛液和氢氧化钠溶液(简称碱液)各预热至一定温度, 搅拌状态下将钛液在 2 min 内加入碱液, 按照试验设计要求控制碱钛比(碱液中氢氧化钠的质量与钛液中二氧化钛的质量之比), 然后在最短时间 1~2 min 内将体系升温至 96~98 $^{\circ}\text{C}$, 保温熟化一定时间, 过程检测晶种稳定性, 稳定性符合要求时晶种制备完成, 检测此时的晶种粒径, 晶种制备过程搅拌转速设定为 200 r/min。

1.3.2 晶种稳定性检测

取晶种物料 10 mL, 置于锥形瓶中, 分批次加入 25 $^{\circ}\text{C}$ 的纯水, 快速充分摇匀, 当体系开始出现轻微白色浑浊时, 此时加入纯水的体积即为晶种的稳定性, 单位为 mL, 本次研究中晶种稳定性合格值设定为 125 mL。

1.3.3 晶种粒径检测

取晶种制备过程样, 采用 152 g/L 硫酸按照硫酸和晶种的体积比 5:1 在常温状态下进行稀释混合

均匀,然后用激光粒度仪 Malvern-ZS90 进行粒度测试(强度值)。要求每一个样从取出到检测,中间停留放置时间 <5 min。

1.3.4 水解及偏钛酸处理

将制备好,即稳定性达到要求的晶种按照 2% (以体系中 TiO_2 的质量比计)在 3 min 内加入到已经预热至 96°C 的工业钛液中,然后按照常规的外加晶种水解工艺进行水解,采用激光粒度仪 Malvern3000 检测水解结束所得偏钛酸浆料的粒度分布, X-ray 衍射仪检测偏钛酸晶粒尺寸(Highscore 软件计算),偏钛酸经洗涤后待用。

1.3.5 盐处理及煅烧

将偏钛酸打浆成为浓度 $280\sim 350\text{ g/L}$ 的浆料,加入 5% 的煅烧晶种(晶种中 TiO_2 与偏钛酸浆料中 TiO_2 的质量比),按照 K_2O 0.35%、 P_2O_5 0.05%、 ZnO 0.10%(与浆料中 TiO_2 的质量百分比)的加量加入工业用盐处理剂氢氧化钾、磷酸和硫酸锌,搅拌均匀后,装入坩埚进行煅烧,1 h 升温到 420°C ,保温 30 min,继续升温 2 h 到 760°C ,保温 30 min,然后 3 h 升温到高温区保温 30 min,高温区温度以二氧化钛金红石含量达到 98.8%~99.2% 为合格标准。煅烧合格的钛白初品研磨后进行颜料性能测试,并使用扫描电镜进行形貌分析和粒度统计。

1.3.6 试验内容

本次试验主要针对原料指标钛液 F 值((钛液中游离硫酸+与钛结合的硫酸)/总的 TiO_2)、钛液铁钛比(Fe/TiO_2 , 钛液中 Fe 和 TiO_2 的质量比)、钛液 TiO_2 浓度和氢氧化钠溶液(碱液)浓度对晶种粒径(即 Malvern-ZS90 进行粒度测试所得的 D_{50})和稳定性的影响开展研究;针对钛液预热温度、碱液预热温度、碱钛比(碱液中氢氧化钠的质量与钛液中二氧化钛的质量比)和熟化时间等工艺参数对晶种粒径和稳定性的影响开展研究,并记录各条件下晶种稳定性合格所需时间的变化,用以考察各因素对晶种制备过程反应速率的影响。在此基础上,以不同粒径的晶种进行水解应用,考察晶种粒径、偏钛酸粒径和金红石二氧化钛粒径的关联规律,为硫酸法金红石钛白生产粒径可控制备提供技术依据。

2 试验结果与讨论

2.1 原料指标对晶种粒径和稳定性的影响

2.1.1 钛液 F 值

保持钛液其他指标不变,通过加入分析纯浓硫酸调整 F 值,不同 F 值对晶种粒径的影响如图 1 所

示。随着钛液 F 值由 1.65 增加至 1.90,加料(即加入钛液后,后同)到晶种稳定性合格,所需时间(即升温时间+保温时间,后同)由 9 min 逐步延长至 19 min,即实际的反应速率变慢;但 F 值在 1.75~1.85 时,晶种稳定性合格所需熟化时间均在 13 min 左右,无明显变化。

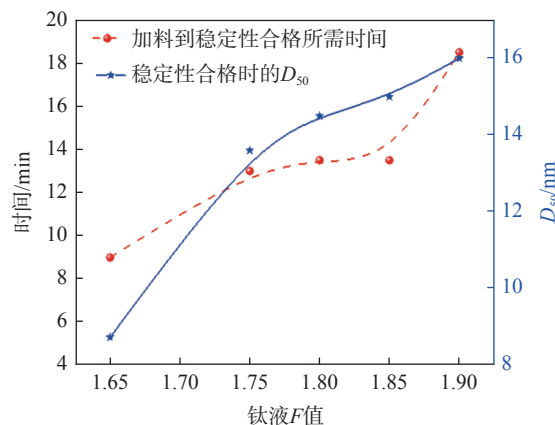


图 1 钛液 F 值对晶种粒径的影响

Fig. 1 Influence of the F value of titanyl sulfate solution on the particle size of the seeds

随着钛液 F 值的增加,晶种稳定性合格时粒子 D_{50} 由 8.5 nm 逐步增加至 16 nm。值得注意的是,钛液 F 值在 1.75~1.85 时,虽然稳定性合格所需时间无明显变化,但是晶种粒径 D_{50} 仍然呈明显的增加趋势。

生产上,即使钛液 F 值控制在 1.75~1.85 的较小范围内,晶种稳定性合格所需时间基本无变化,但晶种粒径却在增加,可见实际晶种质量已经改变了,因此现有的稳定性表征晶种质量存在较大弊端,尤其在 F 值波动较大或差异较大的情况下,这也解释了为什么不同厂家以相同的稳定性来判定晶种,但偏钛酸和初品质量却差异较大(见 2.3 研究结果)。

2.1.2 钛液铁钛比

保持钛液其他指标不变,通过加入分析纯七水硫酸亚铁调整铁钛比,不同铁钛比值对晶种粒径的影响如图 2 所示。随着钛液铁钛比在 0.21~0.41 的范围内增加,加料到晶种稳定性合格所需时间逐渐增加;晶种稳定性合格时 D_{50} 随着铁钛比的增加逐渐增加,但在铁钛比增加至 0.36 以后,晶种 D_{50} 增幅变缓。

2.1.3 钛液 TiO_2 浓度

保持钛液其他指标不变,通过加入脱盐水调整钛液 TiO_2 浓度, TiO_2 浓度不同对晶种粒径的影响如图 3 所示。随着钛液 TiO_2 浓度由 150 g/L 增加至 200 g/L 以上,加料到晶种稳定性合格所需时间逐步延长,晶种粒径 D_{50} 则先微弱减小然后显著增

大; 硫酸法钛白产线常用的钛液 TiO_2 浓度在 180 ~ 205 g/L, 此范围内随着 TiO_2 浓度增加, 晶种 D_{50} 显著增加。因此生产上应尽量控制钛液 TiO_2 浓度在较小范围内波动。

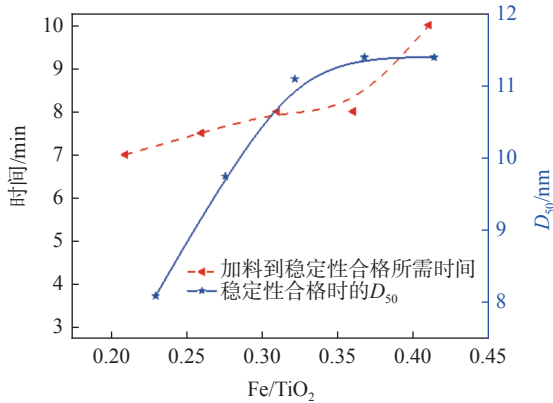


图 2 不同铁钛比对晶种粒径的影响

Fig. 2 Influence of the TiO_2 of titanyl sulfate solution on the particle size of the seeds

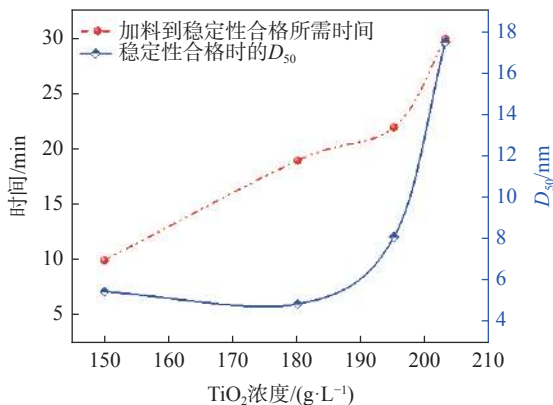


图 3 钛液 TiO_2 浓度对晶种粒径的影响

Fig. 3 Influence of the TiO_2 concentration of titanyl sulfate solution on the particle size of the seeds

2.1.4 碱液浓度

配制不同质量浓度的氢氧化钠溶液作为晶种制备的原料碱液, 研究其对晶种粒度和稳定性的影响, 结果如图 4 所示。随着碱液中 NaOH 质量浓度由 5% 增加至 25%, 加料到晶种稳定性合格所需时间和晶种稳定性合格时粒度 D_{50} 均呈显著增加趋势。

2.2 工艺参数对晶种粒径和稳定性的影响

2.2.1 钛液预热温度

固定其他条件不变, 研究了钛液预热温度对晶种稳定性和粒度的影响, 结果如图 5 所示。随着钛液预热温度由 30 °C 增加到 100 °C, 加料到晶种稳定性合格所需的时间越来越短, 钛液温度在 70 ~ 100 °C 时, 晶种稳定性合格所需熟化时间基本一致。

随着钛液温度增加, 晶种稳定性合格时 D_{50} 越

来越小。因此, 采用现有的稳定性来判定晶种, 若想降低晶种的 D_{50} , 则可通过提高钛液预热温度来实现。

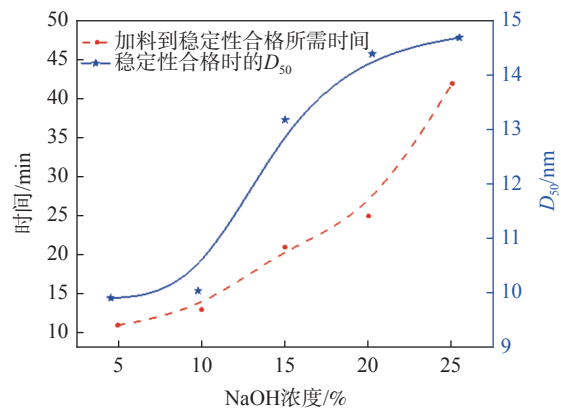


图 4 NaOH 溶液浓度对晶种粒径的影响

Fig. 4 Influence of the concentration of NaOH solution on the particle size of the seeds

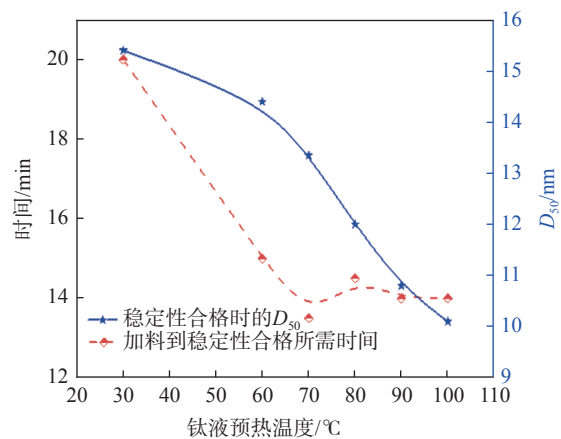


图 5 钛液预热温度对晶种粒径的影响

Fig. 5 Effect of preheating temperature of titanyl sulfate solution on the particle size of the seeds

2.2.2 碱液预热温度

固定其他条件不变, 研究了碱液预热温度对晶种稳定性和粒度的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 随着碱液预热温度由 12 °C 升高至 99 °C, 加料到晶种稳定性合格所需时间逐渐降低, 晶种稳定性合格时 D_{50} 越来越小。因此, 采用现有的稳定性来判定晶种, 若想降低晶种的 D_{50} , 也可通过提高碱液预热温度来实现。

2.2.3 碱钛比

固定其他条件不变, 研究了碱钛比对晶种粒径和晶种稳定性的影响, 结果如图 7 所示。随着碱钛比由 0.10 增加至 0.26, 加料到晶种稳定性合格所需时间逐渐缩短, 同时晶种稳定性合格时 D_{50} 越来越小。因此, 采用现有的稳定性来判定晶种, 也可通过提高晶种制备碱钛比来减小晶种的 D_{50} 。

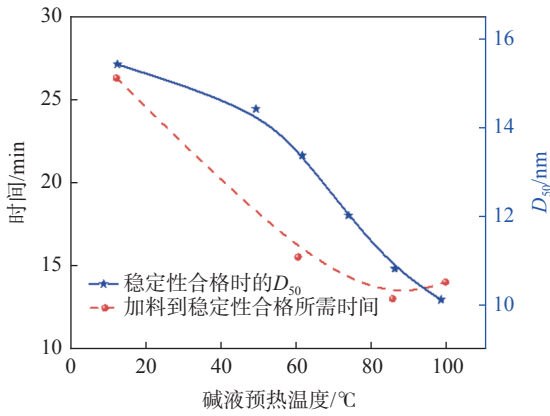


图6 碱液预热温度对晶种粒径的影响

Fig. 6 Effect of preheating temperature of NaOH solution on the particle size of the seeds

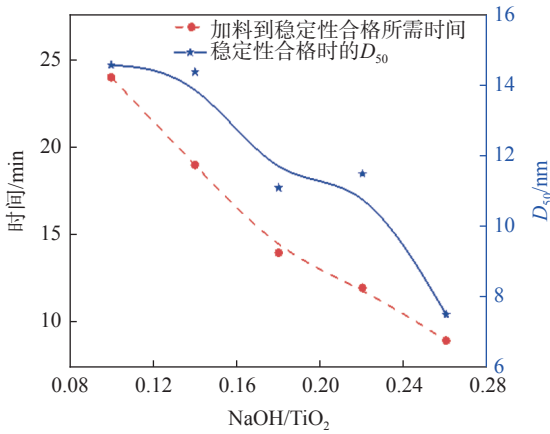


图7 晶种制备碱钛比对晶种粒径的影响

Fig. 7 Effect of NaOH/TiO₂ on the particle size of the seeds

2.2.4 熟化时间

固定其他条件不变,研究了熟化时间对晶种粒径和稳定性的影响,结果如图8所示。由图8可知,随着晶种制备熟化时间由2 min 延长至28 min,晶种稳定性逐渐降低,D₅₀ 逐步增加。因此在钛液指标等条件固定不变时,通过改变熟化时间长短,即稳定性大小即可调控晶种 D₅₀ 的大小。但在实际生产中原料指标和其它工艺参数存在波动,甚至波动较大。

以上研究表明原料指标和工艺参数均对晶种粒径有较大的影响,故生产上仅通过熟化时间来调控

晶种 D₅₀ 的空间有限。

2.3 水解晶种粒径对偏钛酸和金红石钛白初品质量的影响

根据原料指标和工艺参数对晶种质量的影响规律进行研究,实验室通过调控一个工艺参数获得了不同粒径的水解晶种,将该不同粒径的晶种按照2%(晶种体系中 TiO₂ 含量与水解钛液中 TiO₂ 含量的比值)的加量用于水解制备偏钛酸,然后经过锌系盐处理和煅烧得到金红石二氧化钛。

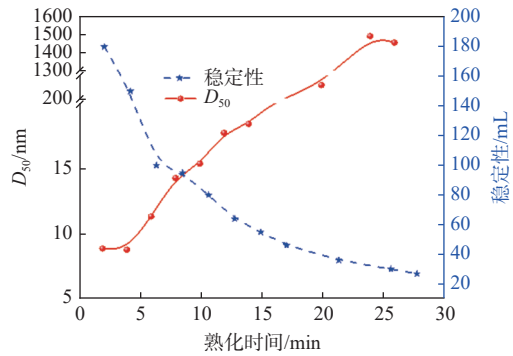


图8 晶种制备熟化时间对晶种粒径和稳定性的影响

Fig. 8 Effect of aging time on the particle size and stability of the seeds

2.3.1 对偏钛酸粒径的影响

不同晶种粒径和对应的偏钛酸粒径如表1所示,结果表明,随着晶种粒径的增加,偏钛酸 D₉₀ 和 D₅₀ 均呈减小趋势,D₁₀ 基本一致,径距逐渐变小;偏钛酸晶粒尺寸微弱增加。

表1 晶种粒径和对应的水解偏钛酸粒度分布

Table 1 Particle size of seeds and corresponding particle size distribution of metatitanic acid

编号	晶种粒径/nm	偏钛酸粒径			径距	偏钛酸晶粒尺寸/nm
		D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm		
A	7.73	0.882	2.48	5.27	1.77	6.0
B	11.8	0.897	2.38	4.69	1.59	6.1
C	15.5	0.888	2.26	4.26	1.49	6.3

2.3.2 对金红石二氧化钛粒径的影响

所得金红石初品的 SEM 形貌如图9所示,统计粒度分布如图10和表2所示。

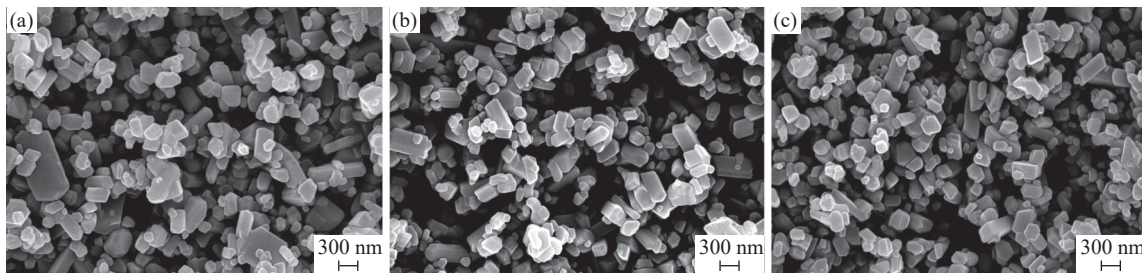


图9 所得金红石钛白初品的 SEM 形貌(从左到右,样品依次为 A、B、C)

Fig. 9 SEM images of the obtained rutile TiO₂ (from left to right, the samples were A, B and C, respectively)

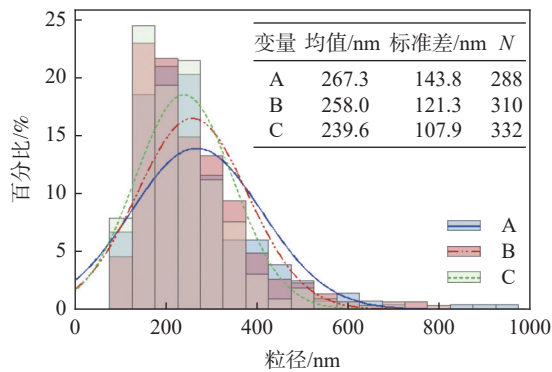


图 10 所得金红石钛白初品的 SEM 粒度分布

Fig. 10 The particle size distribution of the SEM images of the obtained rutile samples

表 2 不同晶种粒径对应的金红石初品的颜料性能

Table 2 Pigment properties of rutile TiO_2 corresponding to different particle size of seeds

编号	R/%	Scx	Tcs	Jasn	Ton
A	99.02	1.28	1 723	94.67	-8.15
B	99.14	1.22	1 735	94.66	-8.09
C	99.02	1.53	1 747	94.71	-8.03

由此可知,随着晶种粒径的增加,所得金红石钛白初品的形貌无明显改变,但 SEM 平均粒径和标准差逐渐减小,尤其是 B 和 C 样品之间,样品平均粒径和标准差显著降低。

2.3.3 对金红石钛白初品颜料性能的影响

所得金红石初品的颜料性能如表 2 所示。随晶种粒径的增大,样品 Tcs、Scx 均增加,亮度则基本

不变;Scx 与 SEM 平均粒径分析结果相印证,粒径小,则 Scx 高。

综上,生产上可以在控制相同稳定性的情况下通过①增加钛液 TiO_2 浓度、 F 值、铁钛比;②提高碱液浓度;③降低碱钛比;④降低钛液或碱液预热温度来获得更大粒径的晶种;⑤通过延长熟化时间降低稳定性获得更大粒径的晶种,从而制备 D_{50} 更小和粒度分布更窄的偏钛酸,进而得到平均粒径更小、蓝相更好的金红石钛白初品。

3 结论

1)随着钛液 TiO_2 浓度、 F 值、铁钛比,以及碱液浓度的升高,加料到稳定性合格所需时间延长,相同稳定性下晶种粒径增加;随着晶种制备碱钛比、钛液预热温度、碱液预热温度的增加,加料到稳定性合格所需时间变短,相同稳定性下晶种粒径减小;随着熟化时间的延长,晶种稳定性降低,晶种粒径变大。

2)随着晶种粒径的增加,水解所得偏钛酸 D_{50} 和径距逐渐变小,偏钛酸晶粒尺寸略增;随着晶种粒径的增加,对应金红石钛白初品的形貌无明显改变,但 SEM 平均粒径和标准差逐渐减小,同时样品 Tcs、Scx 均增加,亮度基本不变。

参考文献

- [1] Piccolo L, Paolinelli A, Pellizzon T. Process for the hydrolysis of titanium sulphate solutions: US, 4014977[P]. 1977-03-29.
- [2] Tian C, Huang S, Yang Y. Anatase TiO_2 white pigment production from unenriched industrial titanyl sulfate solution via short sulfate process[J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 96(2): 609-613.
- [3] Santacesaria E. Kinetics of titanium dioxide precipitation by thermal hydrolysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, 111(1): 45-53.
- [4] Duncan J F, Richards R G. Solution equilibria, kinetics and mechanism[J]. *N. Z. J. Sci.*, 1976, 19(2): 179-183.
- [5] Hao L, Wei H. On-line investigation of anatase precipitation from titanyl sulphate solution[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, 88: 1264-1271.
- [6] Fan Bing. Optimism of process conditions on self-generating seeded in the sulphate process[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
(范兵. 硫酸法钛白自生晶种水解工艺条件优化的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.)
- [7] Hao Lin. Experimental investigation and optimization for titanium dioxide hydrolysis process[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
(郝琳. 二氧化钛水解过程的系统研究及优化[D]. 天津: 天津大学, 2006.)
- [8] Sekhar Sathyamoorthy, Moggridge Geoff D, Hounslow Michael J. Controlling particle size during anatase precipitation[J]. *AIChE Journal*, 2001, 47: 2012-2024.
- [9] Tang Siyang, Zhang Yaowen, Yuan Shaojun, et al. Microwave-assisted seed preparation for producing easily phase-transformed anatase to rutile[J]. *RSC Adv.*, 2017, 7: 45607-45614.