钒钛提取

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

田从学,黄双华,杨 颖,任小青,李 珲,杨 成

(攀枝花钒钛检测实验室,四川 攀枝花 617000)

摘 要: 以低浓度工业硫酸钛液为原料,通过水解、洗涤、盐处理、煅烧工艺制备锐钛型颜料钛白,考查了高温段保温时间对钛白粒子结构及颜料性能的影响,并采用 XRD、粒度测试、SEM 及颜料性能检测对煅烧样品进行了表征。结果表明: 煅烧条件对钛白粒子的晶体结构、晶粒尺寸、粒子大小及分布和颜料性能等影响显著,粒子大小维持在 300 nm 左右,随煅烧保温时间延长晶粒生长满足一级动力学生长模型。高温段 930 ℃保温 30 min 为最佳条件,所制钛白形貌规整,粒度分布最窄,消色力指标达 1 450,相对白度 100.23%,优于 PTA120 标样。

关键词: 锐钛型颜料钛白; 低浓度钛液; 水解; 煅烧时间

中图分类号: TQ621.1, TF803.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 1004 - 7638(2012) 05 - 0001 - 05

Calcination Time Effects on Anatase White Pigment Production via Low Concentration Industrial Titanyl Sulfate Solution Hydrolyzing

Tian Congxue, Huang Shuanghua, Yang Ying, Ren Xiaoqing, Li Hui, Yang Cheng

(Panzhihua Vanadium & Titanium Testing Laboratory, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Using low concentration industrial titanyl sulphate solution as raw material, anatase titania white pigment was prepared via the sulphate process of hydrolyzing, washing, salt treatment and calcination. And the effects of calcinations holding time at the highest temperature on structure and pigment properties were investigated. The as-prepared calcined samples were characterized by XRD, particle size distribution test, SEM and pigment properties test. Calcinations conditions had great influence on the crystal structure, grain size, particle size and its distribution, as well as pigment properties of the anatase white pigment. The average particle size of all the samples maintained about 300 nm, and crystal growth was consistent with first order kinetics of growth model. Keeping temperature at 930 ℃ for 30 min was the optimized calcination condition, and the prepared titanium white pigment was with regular morphology, the narrowest particle size distribution. The achromic ability index of the sample under optimized calcination condition was of 1 450, and relative whiteness index of 100.23%, higher than standard sample PTA120.

Key words: anatase titanium white pigment; low concentration industrial titanyl sulphate solution; hydrolysis; calcination time

收稿日期: 2012 - 06 - 20

基金项目: 国家自然科学基金(50804025); 四川省科技支撑计划项目(2011GZ0303); 攀枝花市产业推进项目(2011CY - G - 23)。

0 引言

钛白粉以其稳定的物理化学性质、最佳的颜料性能广泛应用于众多领域，如涂料、油墨、塑料、橡胶、纸张、陶瓷和合成纤维等，成为第三大无机化学品[1]。目前生产钛白粉的方法主要有硫酸法和氯化法，国内普遍采用硫酸法生产钛白，攀枝花地区以其丰富的钒钛资源著称，目前钛白产能居全国首位[2]。煅烧是钛白生产工艺中的核心关键之一，在此过程中完成水解偏钛酸的脱水、脱硫、晶型转变和粒子结构完整等过程，煅烧质量的好坏直接影响颜料钛白的质量。目前对钛白煅烧过程已有诸多研究，Gesenhues U[3]综述了偏钛酸煅烧制造颜料钛白时回转窑煅烧的影响、硫酸根和铝离子的影响、锐钛型相金红石型的转变、二氧化钛晶粒一次聚集和二次聚集的影响、掺铝的影响等，提出了盐处理剂对固态转变反应的影响规律，以及煅烧对产品质量的作用规律; Ginsberg T 等[4]开发出回转窑中煅烧二氧化钛颜料对应的严格的一维动力学模型，采用新混合数字、分析的途径描述了回转窑中再生热的传递，进行 15 天工业试验验证了模型，与实测数据良好吻合; Wang Y 等[5-6]采用 NaOH 熔盐工艺，从钛渣制备出钛酸钠，经溶解、水解后制得水合二氧化钛，洗涤后添加钾盐、磷盐、铝盐和金红石煅烧晶种进行煅烧，考查了盐处理及煅烧条件的影响，制备出金红石含量在 97% 以上、形貌良好、粒径分布窄、结构性能良好的商品化金红石型颜料; 李靖华等[7]采用差示扫描量热法研究了 TiO_2 水合物的脱水过程动力学，利用差减微分法和最大速率法得到脱水过程的反应级数和活化能，为煅烧炉设计提供了有用参数。钛白颜料的质量取决于钛白粒子的粒度大小及分布、晶体结构与组成、粒子表面形貌等因素，传统硫酸法钛白工艺中煅烧操作参数及装备对产品的质量及颜料性能起着重要影响，目前对此进行了诸多研究与改进[8-11]。煅烧过程主要发生如偏钛酸的脱水与微孔道的去除、脱硫、晶粒的生长及晶粒的聚集等反应过程，煅烧温度及时间对粒子生长、表面修饰及晶体结构完善等起着重要的影响，适宜的煅烧强度及添加适量盐处理剂有利于钛白颜料性能的提高[12-14]。但以低浓度工业钛液制备颜料钛白的研究报道很少，由于钛液浓度、酸度及离子强度及水解温度等的降低，水解速率、粒子生长与聚集等条件发生改变，该制备体系水解所得的水合二氧化钛粒子大小及其分布、结构与组成等与传统硫酸法钛白工艺存在诸多差异，后续的盐处理和煅烧对晶体结构的完善与粒子大小的控制等也起着至关重要的作用，探讨煅烧条件对低浓度钛液制备锐钛型颜料钛白的作用规律具有积极的重要意义。

笔者以钛渣、钛矿经酸解、浸出、净化而未经浓缩的低浓度工业硫酸钛液为原料，经水解、洗涤、盐处理和煅烧制备锐钛型颜料钛白，考查了煅烧工艺中高温段保温时间的影响规律，制备出结构良好，颜料性能优异的锐钛型颜料钛白，确定优化的煅烧条件。

1 试验部分

以攀枝花市某钛白公司的由渣矿经酸解浸出净化未浓缩的工业稀硫酸钛液(总钛浓度 186.6 g/L，酸度系数 F 值 1.74，铁钛比 0.29) 为水解原料，并以 230.1 g/L 的工业浓钛液作为初始水解钛液，通过自生晶种稀释热水解工艺制备颜料钛白，具体过程为: 按底水与稀钛液体积比 0.16∶1，将底水和稀钛液分别预热至 95 ℃ ± 1 ℃，先加入稀钛液体积 2% 的工业浓钛液作为水解诱导晶种，然后用 18 min 将稀钛液加入到带搅拌冷凝回流的底水中，加料结束后按 0.66 ℃/min 的速率升温至沸腾，并保持微沸状态，待溶液出现钢灰色(即变灰点) 时，停止加热与搅拌进行熟化; 熟化 25 min 结束后升温至二沸，维持微沸状态，并于二沸后 90 min 添加稀释水 3%，至二沸后 2.5 h 结束水解; 水解浆料经热过滤、洗涤后进行盐处理，按二氧化钛质量分数加入钾盐和磷盐进行盐处理，烘干后于马弗炉中进行煅烧，煅烧条件为: 60 min 匀速升温至 420 ℃并保温 30 min，180 min匀速升温至 820 ℃并保温 30 min，50 min 匀速升温至 930 ℃并分别保温 10、20、30、40、50 min，即得锐钛型颜料钛白，不同煅烧保温时间所得样品依次编号为 A1，A2，A3，A4，A5。

采用 X 射线衍射仪(德国 Bruker，Advanced D8) 进行锐钛型颜料钛白的晶体结构分析，Cu 靶 Kα1 线，扫描角度 20° ~ 70°，扫描步长 0.02°。采用 Nanosizer - ZS90 粒度测试仪 (英国 Marvern 公司) 对所制备的钛白粒子进行粒度分布测试。采用扫描电镜(JSM - 6700F，日本 JEOL 公司) 观察锐钛型钛白样品的形貌，测试条件: 加速电压 15 kV，SEI 观察模式。钛白粉颜料性能测定参照行业标准(GB/T 1706 - 2006)，消色力指标 TCS、SCX 的测定以 R706 为标样; 白度指标 L、a、b 值测定采用锐钛型钛白粉

PTA120 标样来进行对比测试; 颜料性能制浆测试料在平磨仪(QPM 型,天津精科材料试验机厂) 上进行,测试仪器采用 SP60 系列积分球式分光光度仪(美国 X - Rite 公司) 。

2　结果分析与讨论

所得锐钛型颜料钛白的 XRD 衍射图谱如图 1 所示。

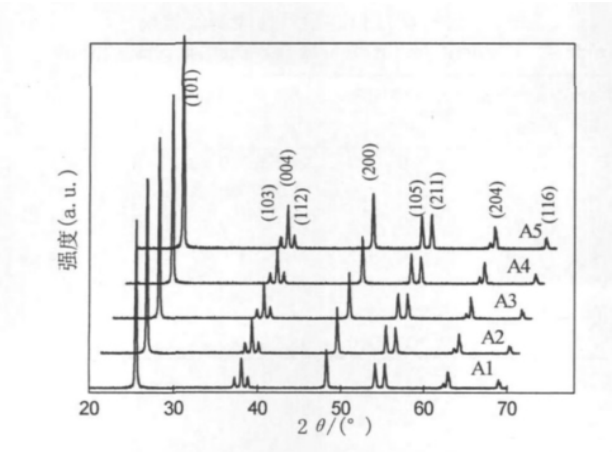

图 1　锐钛型颜料钛白 XRD 衍射图谱

Fig. 1　XRD patterns for anatase titanium white pigment

由图 1 可见,样品的衍射峰均与锐钛相二氧化钛的标准图谱(JCPDS 21 - 1272) 完全一致,无其他杂相峰出现,表明所制样品为锐钛型颜料钛白。样品的衍射峰窄且尖锐,说明其结晶度高。随着高温段保温时间的延长,样品的衍射强度增高,峰型变窄,结晶度增高。样品的粒径分布、样品的晶胞参数(a、c) 、晶粒尺寸($L_{(101)}$) 、平均粒径(D_{AV}) 等测试结果如图 2、表 1 所示。

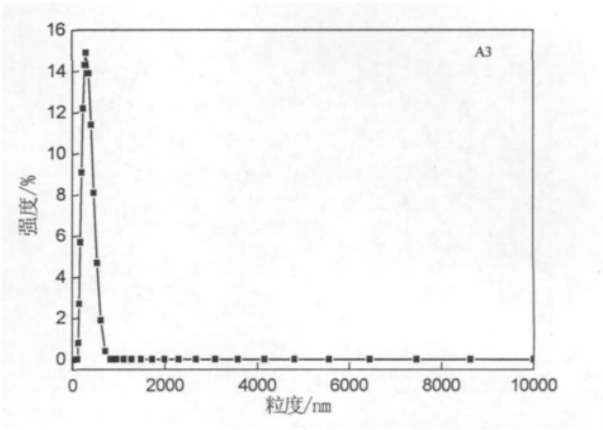

图 2　样品 A3 的粒度分布

Fig. 2　Particle size distribution pattern for sample A3

表 1　颜料钛白的晶粒尺寸和平均粒径

Table 1　Crystal size and average particle size for titanium white pigment

编号	$d_{(101)}$ /nm	$d_{(200)}$ /nm	a/nm	c /nm	2θ /(°)	$B_{(101),TiO_2}$	$L_{(101)}$ /nm	D_{AV} /nm	Pdi
A1	0.351 78	0.189 33	0.378 66	0.950 63	25.297	0.001 717	81.82	322	0.297
A2	0.351 88	0.189 13	0.378 26	0.959 06	25.290	0.001 545	90.92	299	0.215
A3	0.352 41	0.189 25	0.378 50	0.965 93	25.251	0.001 485	94.60	306	0.102
A4	0.351 54	0.189 12	0.378 24	0.952 56	25.315	0.001 432	98.13	288	0.231
A5	0.351 32	0.189 15	0.378 30	0.947 26	25.331	0.001 395	100.77	284	0.358
JCPDS21 - 1272	0.352 00	0.189 20	0.378 40	0.959 21					

注: $d_{(101)}$ 和 $d_{(200)}$ 表示锐钛型 TiO_2 晶胞对应晶面(101) 和(200) 的晶面间距; 晶粒尺寸以(101) 晶面为准,按 Scherrer 公式计算,$L_{(101)} = K\lambda/(B_{(101)} \times \cos\theta)$,$K = 0.89$,λ 为 CuKα 衍射线波长($\lambda = 0.154\ 18$ nm) ,2θ 为(101) 晶面对应的衍射角,$B_{(101)}$ 为(101) 晶面的衍射峰对应的半峰宽。

从衍射分析计算所得的锐钛型二氧化钛晶胞参数(a、c) 可见,所有样品的晶胞参数均接近标谱 21 - 1272 的晶胞参数。随着高温段保温时间的延长,样品 A3 的 a 轴最接近标谱。而样品的晶粒尺寸逐渐增大,这与高温段样品粒子通过表面扩散生长有关,随着时间延长,晶粒尺寸由 81.82 nm 逐渐增大至 100.77 nm。从煅烧保温 20 min 开始,样品的晶粒尺寸变化基本满足线性关系,表明构晶离子在高温保温过程中通过表面扩散加速晶粒生长,其生长满足一级动力学生长方程,即: $L_{(101)} = 84.527 + 0.330\ 8\ t$,相关系数 R 为 0.997 3,表明从保温 20 min开始,粒子生长的晶粒尺寸与煅烧时间呈线性关系。从粒度测定结果可见,锐钛型颜料钛白粒子的平均粒径维持在 300 nm 左右,均较为适宜; 而粒子的颗粒多分散度(Pdi) 以 A3(即高温段 930 ℃保温 30 min) 为最小(仅为 0.102) ,说明样品粒子的粒径分布最为集中,其粒度分布测试结果(图 2) 显示样品 A3 具有较窄的粒径分布,其最可几粒径为 308 nm,平均粒径为 306 nm。适宜的粒径大小和窄的粒径分布有利于颜料性能的提高。

样品 A3 的扫描电镜(SEM)照片如图 3 所示。由图 3 可见,样品 A3 的粒子为规则锐钛相粒子形貌,粒子轮廓边缘清晰,粒子大小及分布较为均匀,这也印证了其粒度分布集中的测试结果;粒子大小在 100 nm 左右,即为其对应的晶粒大小,这与前面 XRD 分析结果一致。由于粒子本身细小,具有较高的表面能,易聚集形成二次聚集粒子,这与前面粒度分布测试结果的平均粒径值较该值大一致。

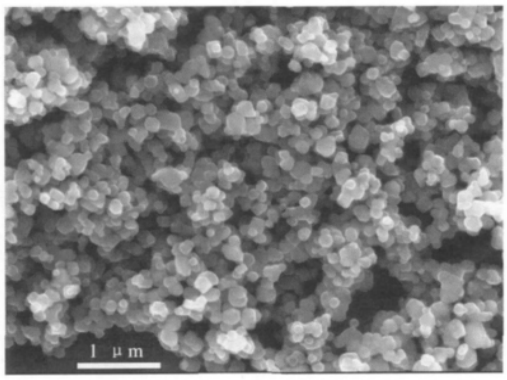

图 3 样品 A3 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photograph for sample A3

930 ℃高温段不同保温时间的锐钛型钛白颜料性能测试结果见表 2。

由表 2 可见,所有样品的消色力指标均高于锐钛型钛白标样 PTA120,以高温段保温 30 min 的消色力(TCS)最高,达 1450。蓝相指标(SCX)随保温时间的延长由 5.0 逐渐减小至 4.4,煅烧时间延长后粒子的耐烧性能逐渐减弱,其 SCX 值逐渐减小,保持该SCX值范围表明样品具有较好的耐烧性能。样品的白度指标 L^* 值呈现先增大后减小的趋势,以保温 20、30 min 对应的白度较好。综合消色力指标和白度指标,高温段保温 30 min 所得锐钛型钛白的颜料性能最佳。总的来说,颜料性能的好坏取决于钛白粒子的晶型及结晶度高低、粒度大小及分布、杂质含量和表面形貌等因素,样品 A3 具有完整的锐钛型晶型,粒度大小适宜且粒径分布窄,表面光整,因此具有最佳的颜料性能。

表 2 锐钛型钛白的颜料性能测试结果

Table 2 Pigment performances for anatase white titania

样品编号	930 ℃保温时间 / min	消色力指标 TCS	消色力指标 SCX	白度指标 L^*	白度指标 a^*	白度指标 b^*	相对白度/%
A1	10	1 280	5.0	94.65	−0.63	1.58	99.42
A2	20	1 340	4.7	95.46	−0.68	1.34	100.27
A3	30	1 450	4.5	95.42	−0.69	1.20	100.23
A4	40	1 420	4.5	95.32	−0.71	1.11	100.13
A5	50	1 420	4.4	95.13	−0.77	0.85	99.93
R706		1 940	4.2				
PTA120		1 200	3.0	95.20	−0.63	1.13	100.00

3 结论

煅烧对低浓度工业硫酸钛液制备锐钛型颜料钛白有着重要的影响,高温段煅烧时间的长短影响钛白粒子的晶体结构、晶粒尺寸、粒子大小及分布,而这些因素又决定了钛白的颜料性能。煅烧过程中二氧化钛粒子通过表面扩散进行晶粒生长,随着煅烧保温时间的延长晶粒不断长大,基本满足一级动力学生长模型,晶粒通过聚集而长大成 300 nm 左右的钛白粒子。煅烧样品的形貌规整,粒度大小适宜且分布窄。930 ℃保温时间 30 min 时,所得钛白粒子的颜料性能最好,颜料性能指标优于 PTA120。

参考文献

[1] Tang Zhenlin. Production and environmental treatment of titanium dioxide[M]. Beijing: Chem. Ind. Press, 2000: 15 – 32.
(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: 15 – 32.)

[2] Chen Zhaohua, Liu Changhe. Production and application technologies of titanium white pigment[M]. Beijing: Chem. Ind. Press, 2007: 119 – 131.
(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, 2007: 119 – 131.)

[3] Gesenhues U. Calcination of metatitanic acid to titanium dioxide white pigments[J]. Chemical Engineering & Technology, 2001, 24(7): 685 – 694.

[4] Ginsberg T, Modigell M. Dynamic modelling of a rotary kiln for calcination of titanium dioxide white pigment[J]. Computers & Chemical Engineering, 2011, 35(11): 2437 – 2446.

[5] Wang Y, Li J, Wang L, *et al*. Preparation of rutile titanium dioxide white pigment by a novel NaOH molten – salt process: Influence of doping and calcination[J]. Chemical Engineering & Technology, 2011, 34(6): 905 – 913.

[6] Wang Y, Li J, Wang L, *et al*. Preparation of rutile titanium dioxide white pigment via doping and calcination of metatitanic acid obtained by the NaOH molten salt method [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(16): 7693 – 7696.

[7] Li Jinghua, Bai Tongchun, Xi Guoxi, Zhu Yuanliang. The investigation of dehydration kinetic of TiO_2 – hydrate in TiO_2 production by sulfuric acid method [J]. Journal of Henan Normal University, 1986 (3): 42 – 53.)
(李靖华, 白同春, 席国喜, 朱元良. 硫酸法钛白粉生产中 TiO_2 水合物脱水过程动力学研究 [J]. 河南师范大学学报, 1986 (3): 42 – 53.)

[8] Dai Jianjun. Technological approaches for enhancement of calcination rotary klin of TiO_2 [J]. Paint & Coatings Industry, 2002 (8): 19 – 21, 46.
(戴建军. 钛白煅烧回转窑强化的技术途径 [J]. 涂料工业, 2002(8): 19 – 21, 46.)

[9] Zou Jianxin, Mei Tao, Zheng Hong. Study on optimizing parameters of calcining TiO_2 in rotary klin [J]. Progress in Titanium Industry, 2000 (2): 38 – 40.
(邹建新, 梅涛, 郑洪. 回转窑煅烧钛白参数优化研究 [J]. 钛工业进展, 2000(2): 38 – 40.)

[10] Liu Hao, Kang Xiaoyan. Improve the quality of rutile titanium dioxide calcinate technology study [J]. Journal of Xianyang Teacher's College, 2002, 17(6): 27 – 29.
(刘皓, 康晓燕. 提高金红石型钛白粉煅烧物质量的工艺研究 [J]. 咸阳师范学院学报, 2002, 17(6): 27 – 29.)

[11] Shi Heli. Study on the salt treatment and calcinations 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.)

[12] Gesenhues U. Surface structure and photochemical activity of variously calcined rutile pigments [J]. Farbe und Lack, 1994, 100(4): 244 – 248.

[13] Gesenhues U. Rheology, sedimentation, and filtration of TiO_2 suspensions [J]. Chemical Engineering and Technology, 2003, 26(1): 25 – 33.

[14] Tian Congxue, Yang Ying, Pu Hong. Effect of calcination temperature on porous titania prepared from industrial titanyl sulfate solution [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(20): 8391 – 8395.

编辑　杨冬�梅

《钢铁钒钛》期刊独立网站暨在线投审稿系统正式开通使用

为了进一步扩大影响、提高期刊知名度,更好地践行“为钒钛磁铁矿冶炼及其综合利用服务”的办刊宗旨,经过精心规划和大量的筹备工作,《钢铁钒钛》期刊独立网站暨在线投审稿系统于 2012 年 9 月 1 日正式开通使用,域名为 www. gtft. cn,共开设期刊简介、动态信息、投稿指南、在线投稿、期刊征订、广告服务、写作知识等 10 余个子栏目,通过访问网站,可以轻松获取期刊动态和相关行业信息,还可享受期刊检索、浏览及免费下载等多种服务。

与期刊网站同时投入使用的,还有期刊的在线投审稿系统。本刊采用的在线投审稿系统由中国知网开发,依托于中国知网强大的数据库、作者库、专家库等资源,可以实现期刊的在线投稿、专家审稿、期刊采编等功能,为刊物搭建了一个现刊发布、过刊回溯的标准化、国际化平台。

在线投审稿系统主要分为 3 部分: 作者在线投稿系统、专家审稿系统和编辑办公系统。作者注册后可实现在线投稿,并可随时查询稿件所处状态,与编辑互动等; 编辑部除了选题策划和定向约稿、智能约稿外,可以通过比对“海量的”过刊数据库,进行稿件创新性和诚信方面的鉴别,从专家库中优选审稿专家,自动抽取目录,参考文献校对等等,大大提高了办公效率,使编辑工作更加规范、透明。

期刊网站和在线投审稿系统的使用,是《钢铁钒钛》期刊网络化、数字化征程中的第一步,也是《钢铁钒钛》打造期刊品牌众多举措中的一项,相信有了这个良好的开端,《钢铁钒钛》将会越办越好。

(本刊讯)