

偏钛酸煅烧过程中氢氧化钾作用研究

马维平

(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: 向偏钛酸中添加一定量的氢氧化钾, 研究煅烧过程中钾盐对金红石转化率、平均粒径、样品形貌及晶体结构的影响, 采用拉曼光谱仪、马尔文粒度仪和 XRD 对样品进行了表征。结果表明: 偏钛酸中添加氢氧化钾的样品与空白样相比, 金红石晶型转化率达到 99% 以上的温度由 850 °C 提高至 1 000 °C, 降低了锐钛晶型向金红石晶型转换的速度。氢氧化钾在偏钛酸煅烧过程中抑制了粒子的生长, 较好地调整了晶粒结构避免了高温下颗粒烧结。添加氢氧化钾后金红石含量大于 99% 的样品晶胞参数 a 、 b 、 c 值与标准结构一样, 氢氧化钾对晶胞参数无影响。

关键词: 钛白; 偏钛酸; 煅烧; 氢氧化钾; 金红石晶型

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019)04-0035-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.04.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of Potassium Hydroxide on Calcination of Metatitanic Acid

Ma Weiping

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

Abstract: Potassium hydroxide was added into metatitanic acid during the calcination process, which aimed to study the effect of potassium salt on the rutile conversion, average particle size, morphology and crystal structure of the samples employing Raman spectroscopy, particle size analyzer and XRD characterizations. Compared with the blank sample, the temperature corresponding to over 99% of rutile conversion rate increased from 850 to 1 000 °C, indicating a decrease in transition rate for anatase to rutile. The growth of grains during calcination of metatitanic acid was inhibited by potassium hydroxide, resulting in a well adjustment of the products' crystal structure and avoiding the sintering at high temperature. The cell parameters a , b and c for the samples having more than 99% of rutile content with potassium hydroxide added, keep consistent with those of the standard structure, suggesting that the potassium hydroxide has no influence on the cell parameters of the products.

Key words: titanium dioxide, metatitanic acid, calcination, potassium hydroxide, rutile

0 引言

钛白粉生产方法主要有硫酸法、氯化法和盐酸法^[1], 国内普遍采用硫酸法^[2]。硫酸法钛白制备过程中首先得到偏钛酸(水合二氧化钛), 经过转窑煅烧成锐钛晶型或者金红石晶型的二氧化钛^[3]。为了得到外形规整的颜料粒子, 煅烧前必须向偏钛酸中

添加多种矿物^[4]。目前国内硫酸法钛白生产中普遍采用钾盐作为金红石钛白粉的晶粒调整剂。常用的钾盐有氢氧化钾、硫酸钾、硫酸氢钾和碳酸钾等^[5]。添加氢氧化钾可以提高偏钛酸的 pH 值、降低脱硫温度^[6-7], 而倍受青睐。行业内对偏钛酸添加氢氧化钾经煅烧后样品的消色力、白度、亮度等颜料性能研究较多, 而忽略了影响颜料性能最本质因素的研

收稿日期: 2019-02-13

作者简介: 马维平(1982—), 女, 山东青岛人, 高级工程师, 主要从事钛化工方面研究。E-mail: maweiping927@163.com。

究。笔者将探讨影响颜料性能的根本因素,研究偏钛酸中添加氢氧化钾对 TiO_2 的金红石转化率、平均粒径、形貌及晶体结构的影响规律。

1 试验部分

1.1 试验原料及仪器

偏钛酸(加入煅烧晶种并洗涤干净的偏钛酸,取自攀枝花东方钛业有限公司),氢氧化钾(浓度 93.7 g/L,自制非标样)。

扫描电镜(JSM-5600LV,日本电子光学公司);粒度测试仪(ZS90,英国马尔文仪器有限公司);拉曼光谱(Smart DXR,美国赛默飞世尔科技有限公司);色差计(Sp64,美国爱色丽仪器有限公司);陶瓷纤维马弗炉(P型,北京美诚科学仪器有限公司);平磨仪(PM240-2,广西梧州市润训宝石机械厂);超声分散仪(SG2200H,上海冠特超声仪器有限公司);紫外可见分光光度计(UV-3200PCS,昆明子楚经贸有限公司);电动搅拌器(JJ-1,金坛市大地自动化仪器厂);三头研磨机(XPM-120×3,武汉洛克粉磨设备制造有限公司)。

1.2 试验方法

添加氢氧化钾样品制作方法:洗涤干净的偏钛酸加入适量水搅拌成均匀的浆料,然后加入氢氧化钾(KOH以 K_2O 计, K_2O 与 TiO_2 质量比为0.27%)混合均匀,最后置于马弗炉中煅烧。马弗炉以 $5.39\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将偏钛酸从常温加热至一定温度,得到煅烧样品。

空白样品制作方法:洗涤干净的偏钛酸直接置于马弗炉中煅烧。马弗炉以 $5.39\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将偏钛酸从常温加热至一定温度,得到空白样品。

所得样品冷却至室温,采用三头研磨机研磨1 h待用。采用拉曼光谱检测金红石含量。采用马尔文粒度仪检测样品平均粒度、 D_{50} 和径距。采用扫描电镜检测样品形貌。采用X射线衍射仪检测XRD图谱。

2 分析与讨论

2.1 金红石晶型转化率

用拉曼光谱检测添加氢氧化钾样品和空白样品的金红石型二氧化钛含量,不同煅烧温度对应样品的金红石含量见图1。

由图1可知,添加氢氧化钾的样品与空白样相比,金红石晶型转化率达到99%以上的温度由 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 提高至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 。添加氢氧化钾与空白样由锐钛

型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 转化的温度起始点均为 $750\text{ }^\circ\text{C}$,由此可知,煅烧过程中添加钾盐不改变锐钛型向金红石型转换的温度起点,但提高了金红石晶型转化率达到99%的温度,降低了锐钛晶型向金红石晶型转换的速度。

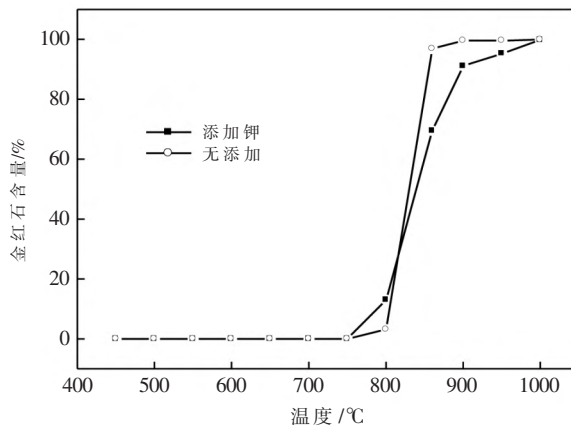


图1 煅烧温度与样品金红石含量关系

Fig.1 Relationship between calcination temperature and rutile content in samples

2.2 平均粒径

不同煅烧温度条件下的样品,采用马尔文 ZS90 检测其平均粒径,结果见图2。

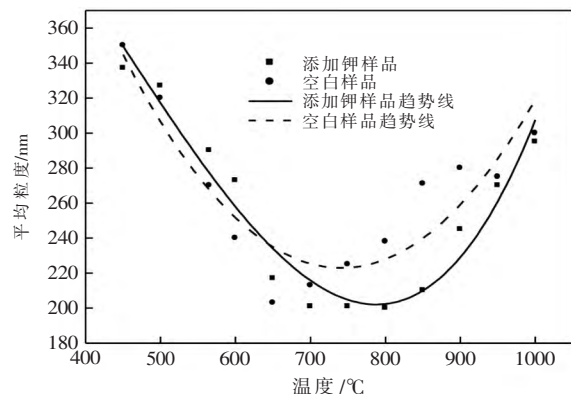


图2 样品平均粒径与温度的关系

Fig.2 Relationship between average particle size of samples and temperature

由图2可以看出,添加氢氧化钾样品和空白样的平均粒径均呈现先下降再升高的趋势。 $450\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 时添加氢氧化钾样品与空白样的平均粒径接近,随着煅烧温度提高平均粒度逐渐减小,这是因为偏钛酸随着温度升高首先脱去结合的水和硫,形成许许多多的孔洞,孔洞不断坍塌、紧缩,凝聚粒子间形成断裂,逐渐向凝聚体的基本单元一次聚集粒子缩

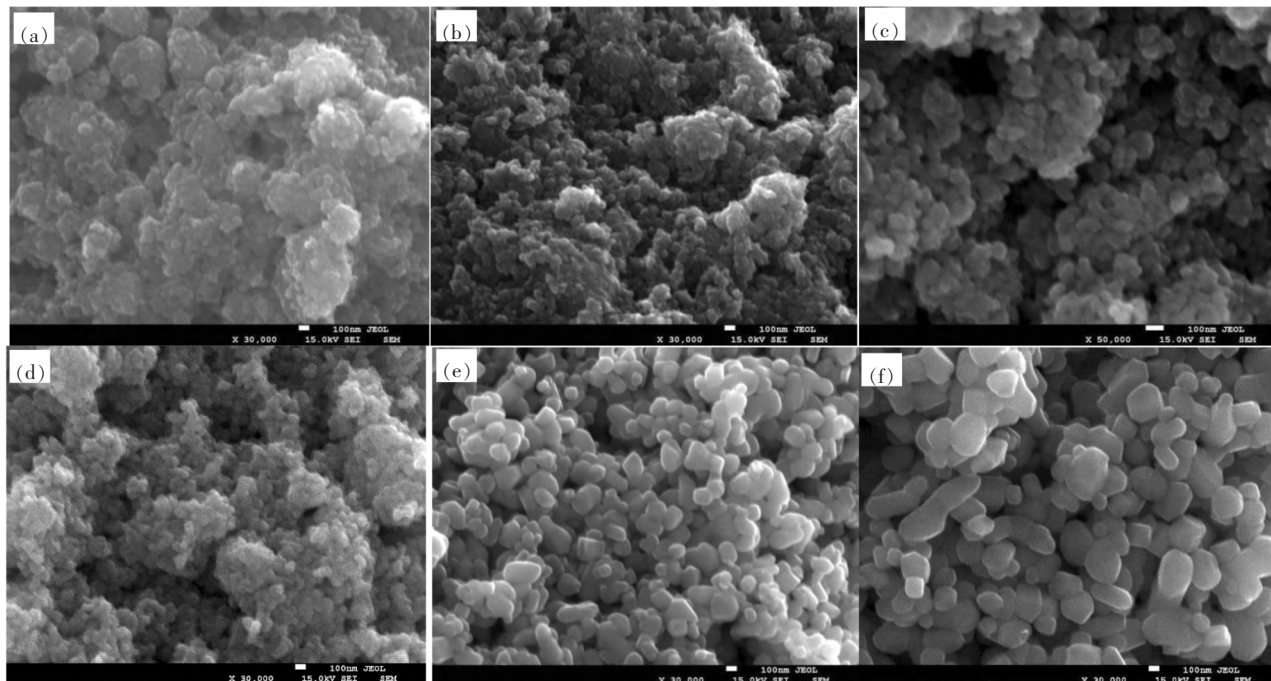
小,表现为粒子不断减小。

由图2可知,650~1 000℃温度区间内,随着煅烧温度继续升高,在煅烧能量的作用下,微晶体依照结晶规律迅速增大,以一次聚集粒子为生长边界,逐渐形成颜料级粒子。相同温度条件下,添加氢氧化钾样品与空白样比较,钾盐使样品平均粒径显著小

于空白样品,由此可知氢氧化钾在偏钛酸煅烧过程中抑制了粒子的生长,较好地调整了晶粒结构避免了高温下颗粒烧结。

2.3 从偏钛酸到初品形貌的变化

含钾偏钛酸在不同温度下煅烧的样品其电镜照片见图3。



(a)500℃样品;(b)650℃样品;(c)700℃样品;(d)800℃样品;(e)900℃金红石型样品;(f)1 000℃金红石型样品

图3 不同温度下含钾偏钛酸煅烧后样品形貌

Fig.3 Morphology of samples obtained by calcination of potassium-containing metatitanic acid at different temperatures

由图3可知,偏钛酸颗粒是在硫酸盐离子的作用下加速凝聚而构成的团聚粒子^[8]。团聚粒子由多个一次团聚粒子二次聚集而成^[9]。煅烧温度500℃时,样品的边界互相黏连,以团聚体形式存在。煅烧温度650℃时随着结合水和硫的脱除,样品内部或表面出现了孔洞,样品的颗粒感明显增强,但边界仍有黏连。煅烧温度700℃和800℃时,小粒子更加清晰,粒子间形成边界。煅烧温度900℃时,金红石晶粒生长,二氧化钛表面的Ti-O构晶离子通过表面迁移晶粒逐步长大^[10]。1 000℃时粒子进一步生长,该尺寸取决于一次聚集粒子大小,形成颜料级粒子。

由图3可以看出,添加氢氧化钾的偏钛酸在煅烧过程中经历了脱水、形成孔洞结构、脱硫、逐渐向凝聚体的基本单元一次聚集粒子缩小、锐钛向金红石晶型转变、粒子的聚集长大等过程。

2.4 晶胞参数

添加氢氧化钾后在1 000℃煅烧的样品XRD表明:样品的主要出峰位置衍射角(2θ)位于27.43°、36.07°、54.32°,与金红石相衍射图谱峰位吻合较好,表明添加氢氧化钾的1 000℃煅烧样品无锐钛相,全部为金红石晶型。根据测试数据用Rietveld法结构精修其样品的晶胞参数和晶格应力见表1。

从表1可以看出,经氢氧化钾盐处理和煅烧后的样品晶胞参数 a 、 b 、 c 值与标准结构一样,氢氧化钾对晶胞参数无影响。说明1 000℃煅烧的添加氢氧化钾样品,已由不整齐的晶格膨胀转变为晶格整齐的金红石晶型。

样品与标准金红石晶型二氧化钛(PDF卡号21-1276)相比,晶体内存在一定的晶格应力,即晶体结构存在一定的缺陷。造成晶格应力的原因可能是添加钾盐样品煅烧到1 000℃产生了过烧现象。

表 1 TiO₂ 结构精修计算结果
Table 1 Calculation results of structural refinement of titanium dioxide

样品	晶胞参数/nm			晶格应力/%		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	ε_x	ε_y	ε_z
TiO ₂	0.459 330	0.459 330	0.295 920	0.019 00	0.019 00	0.044 83
21-1276 金红石 PDF 卡号	0.459 330	0.459 330	0.295 920			
21-1272 锐钛型 PDF 卡号	0.378 52	0.378 52	0.951 39			

3 结语

1) 偏钛酸中添加氢氧化钾,煅烧过程中钾盐不改变锐钛晶型向金红石晶型转换的起始温度,但提高了金红石晶型转化率达到 99% 的温度,由 850 ℃ 提高至 1 000 ℃。氢氧化钾降低了锐钛晶型向金红石晶型转换的速度。

2) 450 ~ 650 ℃ 时添加氢氧化钾样品与空白样的平均粒径接近,随着煅烧温度提高平均粒度逐渐减小,650 ~ 1 000 ℃ 温度区间内,随着煅烧温度升

高,粒子平均粒径逐渐增大,相同温度条件下,添加钾盐样品的平均粒径显著小于空白样品,由此可知氢氧化钾在偏钛酸煅烧过程中抑制了粒子的生长。

3) 添加氢氧化钾的偏钛酸在煅烧过程中经历了脱水、形成孔洞结构、脱硫、逐渐向凝聚体的基本单元缩小、锐钛型向金红石晶型转变、粒子的聚集长大等过程。

4) 添加氢氧化钾后偏钛酸煅烧至 100% 金红石晶型,样品的晶胞参数 *a*、*b*、*c* 值与标准结构一样,氢氧化钾对晶胞参数无影响。

参考文献

- [1] Ni Yueqin. The study on crystal conversion of hydrated titanium dioxide [D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
(倪月琴. 偏钛酸晶型转化的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2006.)
- [2] Li Xiangjun. Study on calcination process of metatitanic acid for production of titanium white [D]. Tianjin: Tianjin 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] Ma Weiping, Xu Yuting, Du Jianqiao, et al. Study on the salt treatment technology of the titanium white by aluminum sulfate [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(2): 13-16.
(马维平, 徐玉婷, 杜剑桥, 等. 硫酸铝盐处理生产钛白粉技术研究 [J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(2): 13-16.)
- [4] Liang Anbing, Tian Congxue, Chen Hua. Regression relationship between achromatic power of rutile TiO₂ pigments and influencing factors of salt treatment and calcination [C] // Papers Collection of the National Annual Conference on Titanium Dioxide Industry, 2016: 88.
(梁安兵, 田从学, 陈华. 金红石型 TiO₂ 颜料的消色力与盐处理煅烧影响因素回归关系 [C] // 全国钛白粉行业年会论文集, 2016: 88.)
- [5] Tang Zhenning. Production and environmental control of titanium dioxide [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
(唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.)
- [6] Jin Bin. Application test of zinc and aluminum salts in the process of preparing rutile titanium dioxide by sulfuric acid [C] // Papers Collection of the National Annual Conference on Titanium Dioxide Industry, 2014.
(金斌. 硫酸法制备金红石型钛白粉过程中锌盐和铝盐的应用性试验 [C] // 全国钛白粉行业年会论文集, 2014.)
- [7] Ma Zhao. Influence of salt processing on rutile titanium dioxide [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(19): 40.
(马昭. 盐处理对金红石钛白粉的影响 [J]. 广东化工, 2016, 43(19): 40.)
- [8] Pei Run, Shen Zongqi, Wu Yongbao, et al. Production of titanium dioxide by sulfuric acid process [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982.
(裴润, 沈宗琦, 吴永宝, 等. 硫酸法钛白生产 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.)
- [9] Sathyamoorthy S, Geoff D. Particle formation during anatase precipitation of seeded titanyl sulfate solution [J]. Crystal Growth & Design, 2001 (2): 123-129.
- [10] Tian Congxue. Effects of calcinations time on rutile pigment production via short sulfate process [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(6): 1-5.
(田从学. 煅烧时间对短流程制备金红石钛白的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(6): 1-5.)

编辑 杨冬梅