

钛白粉白度影响因素分析

吴健春, 路瑞芳, 刘 婵, 王海波

(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: 以某钛白粉厂 2019 年全年钛白初品和成品为分析对象, 统计分析了产品铁含量和金红石含量对钛白干粉白度的影响规律, 在此基础上选择铁含量和金红石含量相当的不同白度样品, 分别采用激光粒度仪和 SEM 进行激光粒度分析和 SEM 粒度分布分析。结果表明: 产品白度随着铁含量的增加呈下降趋势, 铁含量(质量分数)超过 50×10^{-6} 后白度显著下降; 金红石含量在 97%~100% 范围内, 随金红石含量的增加, 产品白度呈现微弱的下降趋势; 随产品激光粒度粒径 D_{50} 的增加, 产品白度呈现下降趋势, $D_{50} < 300$ nm 可获得较高的白度; SEM 平均粒径在 200~300 nm 范围内, 产品白度随粒径增加呈现下降趋势, 随 150~350 nm 粒径比例增加, 产品白度呈现增加趋势。平均粒径在 240 nm 以下, 150~350 nm 颗粒所占比例在 75% 以上时产品亨特白度可达到 95 以上。

关键词: 钛白粉; 白度; 铁含量; 金红石含量; 粒度分布

中图分类号: TF823 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-7638(2020)01-0013-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.01.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Analysis of Factors Affecting the Whiteness of Titanium Dioxide

Wu Jianchun, Lu Ruifang, Liu Chan, Wang Haibo

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

Abstract: Taking the original and final titanium dioxide products from a titanium dioxide factory in 2019 as the object, the influences of iron content and rutile TiO_2 content on the whiteness of the product were statistically analyzed. On this basis, samples of different whiteness with similar iron content and rutile TiO_2 content were selected to analyze the particle size distribution by a laser particle size analyzer and SEM, respectively. The results show that the whiteness of the product decreases with increase of the iron content, and a significant decrease of the whiteness can be found with the iron content exceeding 50 ppm. At 97% to 100% of the rutile TiO_2 content, the whiteness of the product shows a slight decrease with increase of the rutile TiO_2 content. With the increase of the product's laser particle size D_{50} , the whiteness of the product shows a downward trend, and a higher whiteness can be obtained with D_{50} less than 300 nm. At 200~300 nm of the average particle size by SEM, the product's whiteness decreases with increase of the particle size, and the whiteness increases with increase of the ratio of particles of 150~350 nm. Hunter whiteness above 95 of the product can be obtained at the average particle size less than 240 nm and the proportion of particles of 150~350 nm above 75%.

Key words: titanium dioxide, whiteness, iron content, rutile content, particle size distribution

收稿日期: 2019-12-31

作者简介: 吴健春(1978—), 男, 四川简阳人, 主要从事硫酸法钛白的工艺开发及纳米二氧化钛制备与应用研究, E-mail: wujianchun@126.com.

0 引言

钛白粉是应用最广泛的白色颜料,因其对可见光中所有波长的光波都有很强的反射,而呈现白色,广泛应用于油墨、涂料、造纸等行业。相比铅白、锌白、立德粉等其它白色颜填料,钛白粉具有白度高、耐候性好、遮盖力高、光泽好等优点^[1]。

白度是钛白粉的重要指标之一,由于钛白粉的白度较高,被称为“白色之王”。钛白粉白度的高低对于钛白粉的应用范围有着极大的影响。涂料、造纸、油墨等工业中,对颜色的要求非常严格,若钛白粉的白度过低,则会减小其应用范围。钛白粉因生产工艺、制备原料的不同导致其杂质含量、粒子大小、粒度分布不同,从而导致白度、消色力、遮盖力等颜料性能不同。实际生产中由于各个工序环节均存在不同程度的波动,白度影响因素是水解、洗涤、盐处理、煅烧、无机表面处理、设备污染和原料杂质等综合因素共同决定的,它们最终会对产品粒度分布、杂质含量、晶体结构和形貌产生不同程度的影响,从而决定钛白产品最终的白度水平^[1-4]。因此控制产品白度的实质就是控制产品粒度分布、杂质含量和晶体结构形貌。为了有效控制产品的白度就必须研究杂质含量所需控制的范围上限和粒度分布范围。

为此,笔者以某钛白粉厂产品铁含量、金红石含量等生产大数据进行统计分析,研究了铁含量和金红石含量对产品白度的影响,同时选择不同白度产品进行了粒度分析,研究了粒度分布对产品白度的影响规律,从而得到通过控制铁含量、金红石含量和产品粒度分布范围等手段实现有效控制产品白度的方法。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料主要为某钛白粉厂初品和成品,不同粒度的成品,均为工业品。

1.2 试验设备

试验设备列于表 1。

表 1 试验所用主要仪器
Table 1 The main experimental equipment

名称	型号	厂家
X 射线荧光仪	Axios4400	荷兰帕纳科
扫描电镜	JSM-7001F	日本电子株式会社
X 衍射仪	DX-2700	丹东方圆仪器有限公司
色差仪	SP60	美国爱丽舍
马尔文激光粒度仪	马尔文 3000	英国马尔文

1.3 检测方法

白度检测方法: 取适量样品于压片器内压片后于差示色度仪上测定。

1.4 试验方法

对某钛白粉厂的初品和成品进行统计,分析铁含量、金红石含量等和产品白度的相关性,并选择铁含量和金红石含量相近的不同粒度分布的样品进行白度差异分析,从而得到影响产品白度的主要因素。

2 结果与讨论

2.1 铁含量对白度的影响

根据某钛白粉厂提供的过程检测数据,统计铁含量与钛白干粉白度的 b 值及亨特白度 (WH) 关系结果见图 1。

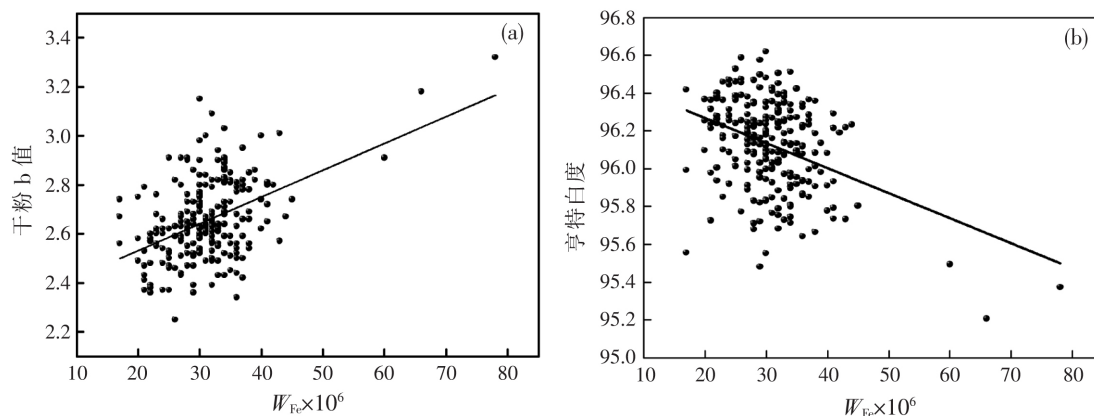


图 1 成品铁含量对产品白度的影响

Fig.1 Effect of iron content on product whiteness

干粉 b 值是反应样品黄蓝的指标, b 值越大表明样品越黄, 从图 1 可见铁含量对产品白度有明显影响, 随铁含量增加干粉亨特白度 (WH) 明显下降, b 值都明显增加, 特别是铁含量大于 50×10^{-6} 后影响尤为明显。钛白粉的白度与散射系数 S 和吸收系数 K 比值 S/K 呈函数关系^[7], 当钛白颜料颗粒对自然光中不同波长光波的散射系数 S 值减小, 吸收系数 K 值增大时, 或者发生选择性吸收时, 钛白粉就会在

白色中带上其它色调, 从而影响白度。铁离子掺入到钛白粉中会导致吸收系数 K 增大, 并使钛白粉带入红黄相, 从而使其白度和亮度下降。

2.2 金红石含量对白度的影响

通常锐钛型二氧化钛比金红石二氧化钛白度好, 因此有必要考察金红石含量对白度的影响。选择铁含量相近 ($30 \times 10^{-6} \pm 2 \times 10^{-6}$) 的初品, 按金红石含量分类后绘制单值控制图, 结果见图 2。

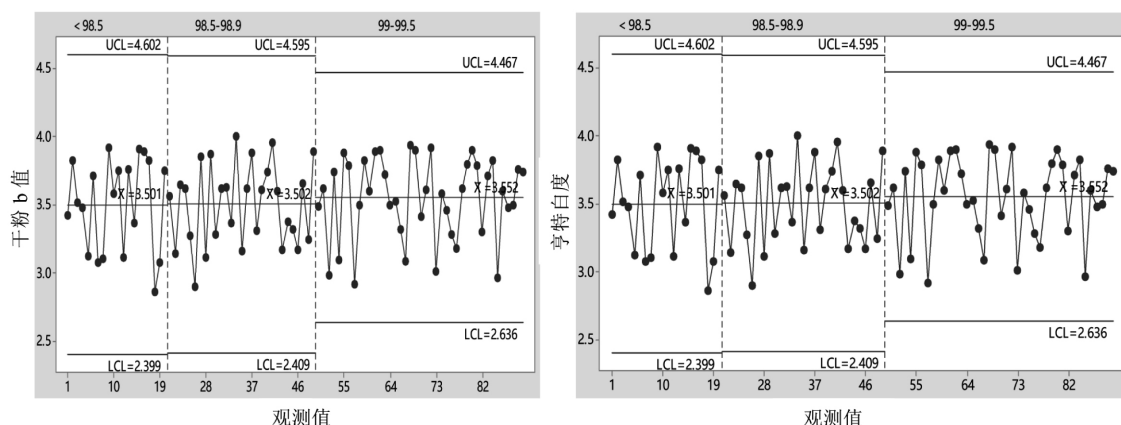


图 2 按金红石含量范围分类的初品 b 值和亨特白度的单值控制

Fig.2 Single value plots of b -values and Hunter whiteness of products by rutile content range

从图 2 可见, 随金红石含量的增加, b 值均值呈现小幅度上升趋势, 亨特白度呈现小幅度下降趋势。金红石二氧化钛相对于锐钛型二氧化钛呈现黄相, 特别是高温时候表现尤为明显, 因此同等铁含量及粒度分布情况下, 锐钛型二氧化钛白度比金红石型好, 因此金红石含量高的样品白度相对较低。另外金红石含量过高通常是煅烧强度过高导致的, 煅烧强度过高会同时造成产品烧结, 粒径增大, 也会造成白度下降。

2.3 粒度分布对白度的影响

2.3.1 激光粒度分布对白度的影响

选择铁含量接近 ($30 \times 10^{-6} \pm 2 \times 10^{-6}$) 的样品用马尔文 3000 检测样品 D_{50} , 然后检查其干粉白度, D_{50} 与干粉 b 值和亨特白度结果见图 3。

从图 3 可见, 在 270~340 nm 范围内, 钛白干粉 b 值随 D_{50} 增加呈升高趋势, 亨特白度随 D_{50} 的增加呈现下降趋势, $D_{50} < 0.3 \mu\text{m}$ 可获得较高的白度。

2.3.2 SEM 粒度分布对色相的影响

选择铁含量和金红石含量接近白度差异较大的样品进行扫描电镜分析, 白度较好样品的形貌及粒度分布结果见图 4, 白度较差样品的形貌及粒度分布结果见图 5, 不同粒度分布样品的白度变化情况见图 6。

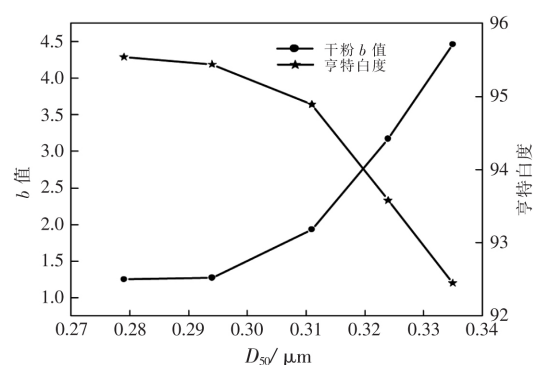


图 3 D_{50} 对钛白干粉特白度的影响

Fig.3 Effect of D_{50} on the whiteness of titanium dioxide dry powder

从图 4、5 可见, 白度较差的样品相比白度较好的样品平均粒径更大, 分布更宽, 大于 350 nm 的颗粒比例较高。从图 6 分析结果可见, 产品的微观粒度分布对白度有显著的影响, 平均粒径在 200~300 nm 范围内, 白度随平均粒径的增加呈下降趋势, 白度随 150~350 nm 颗粒所占比例增加呈现上升趋势。当平均粒径在 240 nm 以下, 150~350 nm 颗粒所占比例在 75% 以上时产品亨特白度可达到 95 以上。

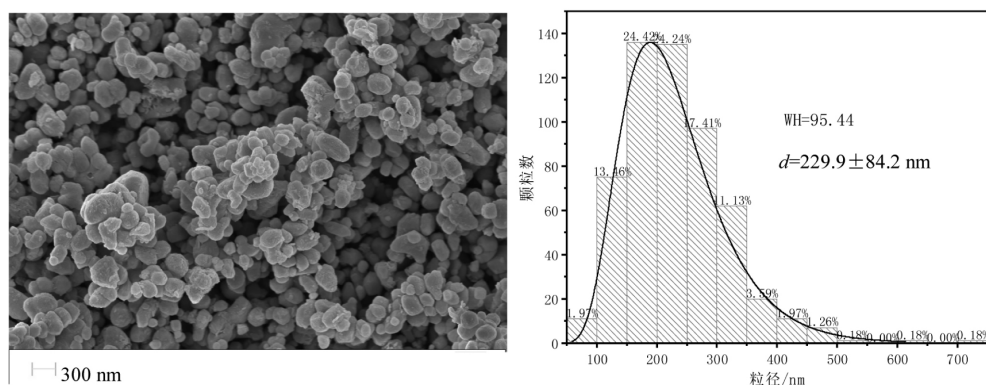


图4 亨特白度为95.44样品的SEM照片及其粒度分布统计

Fig.4 SEM photograph of Hunter whiteness equal to 95.44 and its particle size distribution

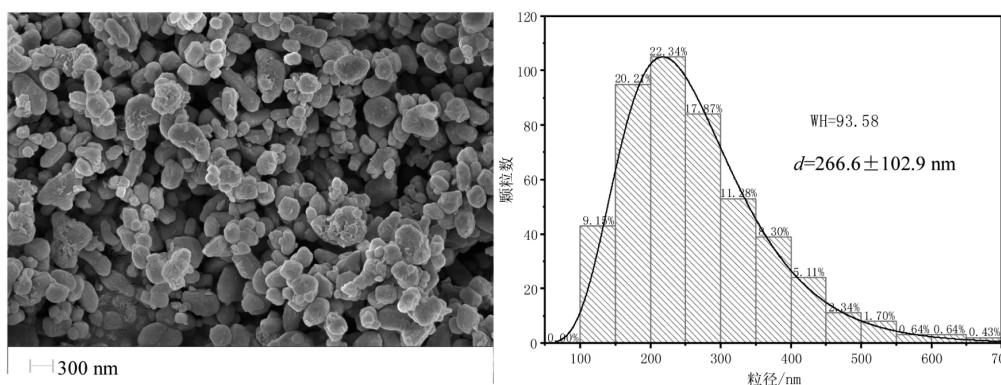


图5 亨特白度为93.58样品的SEM照片及其粒度分布统计

Fig.5 SEM photograph of Hunter whiteness equal to 93.58 and its particle size distribution

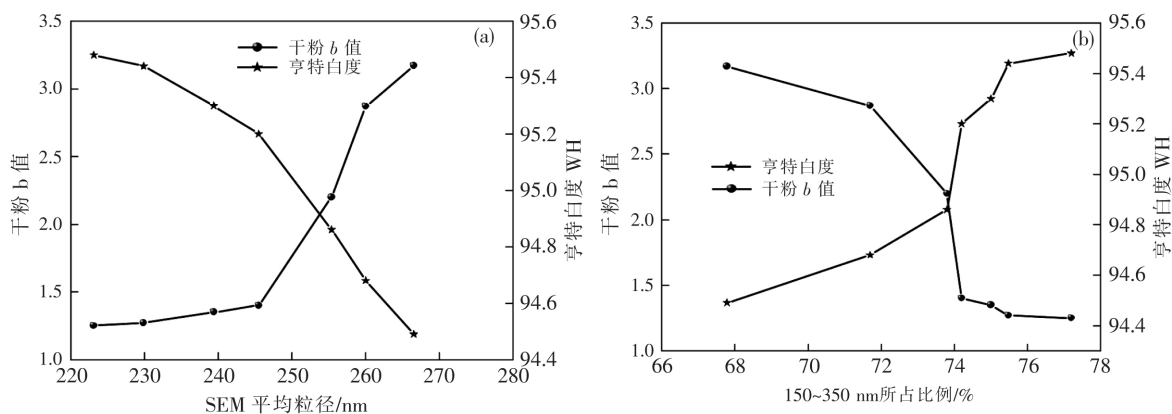


图6 钛白粉SEM粒度分布对白度的影响

Fig.6 Effect of SEM particle size distribution of TiO_2 on whiteness

颜料的白度、遮盖力和消色力是光散射系数 (S) 和光吸收系数 (K) 的函数, K/S 比值越小, 白度越好^[9]。不同粒径 TiO_2 对光的散射能力影响是不同的, 粒径为 200 nm 左右时, 对蓝光、绿光和红光均

有较大的散射力, 其白度较高; 当粒径在 250 ~ 300 nm 时, 对蓝光的散射力明显下降, 而对绿光和红光的散射力相对没有太大变化, 故总的白度相应减小; 当金红石 TiO_2 粒径大于 350 nm 后对蓝光和绿光的

散射明显下降,其白度较低,当粒径 150 nm 左右时,有较高的蓝光散射力,而绿光和红光散射力却显著下降,以致于样品表现出更好的蓝相;当粒径小于 100 nm 时,会产生光的绕射,使其遮盖力急剧下降,甚至趋于透明。因此,应控制 TiO_2 粒径范围在 150 ~ 350 nm 可获得较好的白度。

3 结论

1) 铁含量对白度有显著的影响,随着铁含量的增加,白度下降,当铁含量超过 50×10^{-6} 后影响尤为明显,建议控制铁含量在 30×10^{-6} 以下。

2) 钛白产品的粒度对产品白度有显著影响,SEM 粒度在 220 ~ 240 nm,150 ~ 350 nm 的比例大于 75% 的样品白度较好。

3) 产品金红石含量对白度有一定影响,金红石含量越高,白度越低,建议控制 98.5% ~ 99.5%。

为了得到白度较好的金红石钛白粉,建议漂白后严格控制二洗滤饼厚度和洗水质量和洗涤时间,减少偏钛酸所带铁含量,定期检修砖窑,更换损坏的耐火砖,减少设备腐蚀和磨损带入的铁含量,同时控制煅烧强度和优化返料制度,减少过烧导致的粗颗粒。

参考文献

- [1] Guo Huiliang, Cai Pingxiong, Xu Meijing. Classification of whiteness of titanium dioxide and its influencing factors [J]. China Coatings, 2016, 31(12): 47-51.
(郭会良,蔡平雄,徐美景. 钛白粉白度的分类及其影响因素 [J]. 中国涂料, 2016, 31(12): 47-51.)
- [2] Sun Li. Analysis of factors influencing the titanium dioxide whiteness [J]. Sichuan Metallurgy, 2014, 36(1): 60-65.
(孙莉. 影响钛白粉白度的因素浅析 [J]. 四川冶金, 2014, 36(1): 60-65.)
- [3] Li Junfeng, Zhang Bingbing, Wang Yafeng, et al. Study on surface treatment factors of rutile titanium dioxide [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(1): 42-44.
(李俊峰,张兵兵,王亚峰,等. 氯化法钛白粉表面处理影响因素研究 [J]. 广州化工, 2014, 42(1): 42-44.)
- [4] 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.)
- [5] Lu Ruifang, Wu Jianchun. Influence of Cr content in ilmenite on whiteness and brightness of titanium pigments [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(5): 30-33.
(路瑞芳,吴健春. 钛铁矿中 Cr 含量对钛白度和亮度的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(5): 30-33.)
- [6] Ren Yaping. Cause analysis of rutile titanium pigment with yellow-red phase [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 34(3): 888-891, 896.
(任亚平. 金红石型钛白显黄红相的原因分析 [J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(3): 888-891, 896.)
- [7] Qi Rong. Particle size and distribution of titanium dioxide produced by chloride procedure [J]. Modern Paint & Finishing, 2007(5): 44-46, 50.
(戚蓉. 氯化法钛白粉的粒径与粒径分布 [J]. 现代涂料与涂装, 2007(5): 44-46, 50.)

编辑 杨冬梅

(上接第 12 页)

- [6] Li B, Gu M, Nie Z M, et al. Bismuth nanoparticle decorating graphite felt as a high-performance electrode for an all-vanadium redox flow battery [J]. Nano Letters, 2013, 13(3): 1330-1335.
- [7] Zhang Huamin, Zhou Hantao, Zhao Ping, et al. Actuality and prospect of energy storage technologies [J]. Energy Engineering, 2005(3): 1-7.
(张华民,周汉涛,赵平,等. 储能技术的研究开发现状及展望 [J]. 能源工程, 2005(3): 1-7.)
- [8] Zhao Ping, Zhang Huamin, Wang Hong, et al. Prospect and research status of all-vanadium redox flow battery for energy storage [J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2009, 28(2): 1-6.
(赵平,张华民,王宏,等. 全钒液流储能电池研究现状及展望 [J]. 沈阳理工大学学报, 2009, 28(2): 1-6.)
- [9] Zhu Pengpeng. Influence of impurity ions on the electrolyte stability and electrochemical performance of vanadium redox flow battery [J]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2014.
(朱朋朋. 杂质离子对全钒液流电池电解液稳定性及电化学性能的影响 [J]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2014.)
- [10] Chen Fuyu, Gu Shiyang, Sun Qing, et al. Influence of impurity ions in the electrolyte on vanadium battery performance [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(6): 24-26.
(陈富于,谷士艳,孙清,等. 钒电池电解液中杂质离子对电池性能的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(6): 24-26.)
- [11] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications [M]. New York: Wiley, 2001.
- [12] Wang W H, Wang X D. Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(24): 6755-6762.
- [13] Gao C, Wang N F, Peng S, et al. Influence of Fenton's reagent treatment on electrochemical properties of graphite felt for all vanadium redox flow battery [J]. Electrochimica Acta, 2013, 88: 193-202.
- [14] Yue L, Li W S, Sun F Q, et al. Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery [J]. Carbon, 2010, 48(11): 3079-3090.
- [15] Wei G J, Liu J G, Zhao H, et al. Electrospun carbon nanofibres as electrode materials toward $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple for vanadium flow battery [J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 709-717.

编辑 邓淑惠