

升温速率对金红石型二氧化钛颜料性能的影响研究

陈新红¹, 王荣凯¹, 李 礼²

(1.攀钢集团重庆钛业有限公司, 重庆 401323; 2.重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘 要: 以工业偏钛酸为原料, 经过漂白、洗涤、盐处理和煅烧制备金红石型二氧化钛, 考查了煅烧过程升温速率对二氧化钛颗粒晶体结构和颜料性能的影响, 并对样品进行 XRD、SEM、激光粒度及颜料性能测试分析。结果表明: 升温速率对二氧化钛颗粒的相转变、表面形貌、粒子大小及分布和颜料性能有显著影响, 升温速率越快, 有利于促进二氧化钛颗粒相转变和粒子成长, 但易出现烧结, 导致粒径过大且分布宽。适宜的升温速率为 1.2 °C/min, 所得二氧化钛粒径为 252 nm, 分布最窄, 球形度好, 颜料性能最佳。

关键词: 二氧化钛; 相转变; 煅烧; 升温速率; 颜料性能

中图分类号: TF823 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-7638(2020)02-0020-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.02.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Effects of Heating Rate on Pigment Properties of Rutile TiO₂

Chen Xinhong¹, Wang Rongkai¹, Li Li²

(1. Pangang Group Chongqing Titanium Industry Co., Ltd., Chongqing 401323, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Using industrial metatitanic acid as raw material, rutile TiO₂ was prepared via bleaching, washing, salt treatment and calcination. The effects of heating rate on the crystal structure and pigment properties of titanium dioxide particles were investigated. The samples were characterized by XRD, SEM, laser particle size analysis and pigment properties test. The results show that the heating rate has a significant effect on the phase transition, surface morphology, particle size and distribution, and pigment properties of the titanium dioxide particles. A faster heating rate can promote the phase transition and particle growth of titanium dioxide, but it causes sintering and leads to a larger particle size and a wider size distribution. At the optimum heating rate of 1.2 °C/min, titanium dioxide having a particle size of 252 nm with the narrowest particle size distribution, a better sphericity and the best pigment performances can be obtained.

Key words: titanium dioxide, phase transformation, calcination, heating rate, pigment properties

0 引言

二氧化钛俗称钛白粉, 具有优良的物理化学稳定性、高折射率、高耐候性、遮盖力强、分散性好等特性, 是一种广泛应用的白色颜料^[1]。二氧化钛在大自然

中以三种形式存在, 锐钛矿、金红石和板钛矿^[2-3]。板钛矿型极不稳定, 在高温下易转化为其它晶型, 自然界中很少存在。而锐钛矿型具有较强的光活性, 难以满足涂料、塑料、纸张等领域对耐候性的要求。目前金红石型钛白的产量占总钛白产量的 80% 以上。

收稿日期: 2020-02-13

作者简介: 陈新红(1980—), 男, 湖南宁乡人, 高级工程师, 长期从事化工生产研究工作。E-mail: 1754989@qq.com。

规模化生产金红石型钛白的方法主要有硫酸法和氯化法,国内钛白 85% 的产品采用硫酸法生产工艺。水解、煅烧和后处理是硫酸法钛白生产中的三个核心工艺,决定产品的质量和应用。偏钛酸在煅烧过程中依次经历脱水、脱硫、晶型转变和粒子成长等四个阶段,煅烧过程直接影响产品的形貌、粒径大小和分布^[3]。因此,煅烧是硫酸法钛白的研究热点,有许多煅烧工艺和机理的研究报道^[4-6]。煅烧温度、时间及盐处理剂等工艺条件对相转变、晶粒结构和粒子的成长都起着重要的作用,可以通过盐处理剂配方、煅烧装备和煅烧强度的协同作用获得理想的二氧化钛颗粒。田从学等^[3]以低浓度工业硫酸钛液水解制备的偏钛酸为原料,研究了煅烧时间对钛白颗粒的晶体结构、粒径大小和颜料性能等的影响,提出了煅烧保温阶段粒子生长的一级动力学生长模型。Hanaor D.A.H.^[4]论述了锐钛型和金红石型二氧化钛的合成方法和特性,探讨了二氧化钛相转变的热力学行为,综合分析已报道的掺杂物(盐处理剂)对锐钛矿向金红石相转变的影响规律和机制,提出了阳离子掺杂剂离子半径和价态的联合作用分别抑制和促进相转变的影响规律。杨国英等^[5]系统研究了煅烧温度对二氧化钛纳米粉体的晶型转化促进作用,煅烧温度为 600 ℃ 时,得到单相锐钛矿结构 TiO_2 ,当温度达到 700 ℃ 时,得到锐钛矿相和金红石相共存的 TiO_2 ,当温度为 800 ℃ 时,出现锐钛矿、板钛矿和金红石三相共存。但是,目前对煅烧工艺的研究主要以静态煅烧为主,分别研究煅烧温度或煅烧时间对二氧化钛相转变或产品性能的影响^[6-12]。由于实际生产中,采用的是回转窑动态煅烧,偏钛酸在回转窑中不同温度段的停留时间决定了煅烧强度,可以通过不同的升温速率模拟回转窑动态煅烧方式。因此,探讨升温速率对偏钛酸煅烧过程中的脱硫、晶型转化和粒子成长具有重要意义。

笔者以工业生产的偏钛酸为原料,经过洗涤、漂白、盐处理,再煅烧获得金红石型钛白,研究升温速率对产品晶型转化、粒子生长和粒子形貌的影响,制备出颜料性能优异的金红石型钛白,为工业生产提供煅烧操作理论支撑。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

偏钛酸和煅烧晶种,取自攀钢集团重庆钛业有限公司; ZnCl_2 和 KOH (分析纯,上海阿拉丁生化科

技股份有限公司); H_3PO_4 (工业级,成都科龙试剂有限公司)。

电子天平(HM-202型,日本);磁力搅拌器(ZNHW, SZCL-A型,河南爱博特科技发展有限公司);三头研磨机($\varnothing 120 \times 3$,武汉探矿机械厂);平磨仪(QPM,天津精科材料试验机厂);积分球分光光度计(SP60,美国 X-Rite 公司);激光粒度分析仪(Nanosizer-ZS 90,英国 Marvern 公司);X 衍射仪(X'Pert3 Powder,荷兰 P A Nalytical);扫描式电子显微镜(JSM-6700F,日本 JEOL 公司)。

1.2 样品制备

以攀钢集团重庆钛业有限公司生产的偏钛酸为原料,经漂白和洗涤除去铁离子($\text{Fe} < 20 \times 10^{-6}$),加入去离子水打浆(以 TiO_2 计,浓度为 $350 \text{ g/L} \pm 10 \text{ g/L}$),依次加入煅烧晶种(5.0%)和盐处理剂(ZnO 0.2%, K_2O 0.5%, P_2O_5 0.1%),搅拌均匀后过滤得到的滤饼放入马弗炉进行煅烧。煅烧分两段进行,室温升温 60 min 至 420 ℃ 并保温 60 min,以除去偏钛酸中的游离水和结合水;之后按一定的升温速率(0.8、1.2、2、3 ℃/min)升温至设定温度。煅烧后的产品自然冷却后,研磨 30 min 进行测试分析。

1.3 样品性能测试

采用 X 衍射仪对二氧化钛的晶体结构进行分析, Cu 靶 $\text{K}\alpha 1$ 线,扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描步长 0.02° 。采用激光粒度分析仪测试二氧化钛的粒度,用六偏磷酸钠作为分散剂。采用扫描电子显微镜观察分析二氧化钛的形貌和粒径。二氧化钛的颜料性能参照行业标准(GB/T1706—2006)进行测试,消色力和亮度指标以 R930 为标样。

2 结果与讨论

2.1 金红石转化率

图 1 显示不同升温速率煅烧 TiO_2 的金红石含量变化。当偏钛酸脱硫结束,即温度达到 740 ℃ 时,煅烧产物以锐钛矿为主,金红石含量仅 6%~9%,来自于加入的煅烧晶种。在 800~920 ℃ 温度区间,煅烧产物从锐钛矿型向金红石型急剧转变。升温速率对煅烧过程中 TiO_2 的相转变速率有显著影响。当升温速率为 0.8 ℃/min,煅烧产物在较低的温度下 800 ℃ 出现相转变,并且相转变速率缓慢;当升温速率逐渐升高,温度达到 830 ℃ 才出现金红石含量的急剧增加;当升温速率继续增加至 3 ℃/min,则需要更高的温度才出现金红石含量的急剧增加,相转变速率较快。

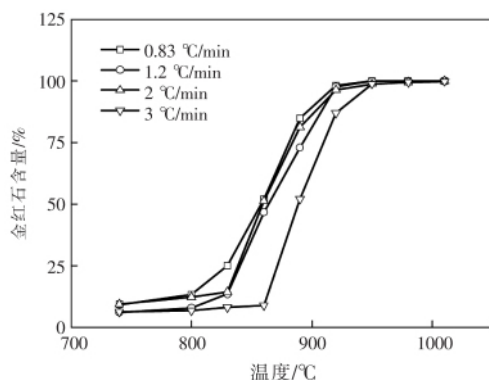


图1 不同升温速率煅烧 TiO_2 的金红石含量
Fig.1 Rutile content of TiO_2 calcined at different heating rates

2.2 升温速率对粒径的影响

图2显示采用激光粒度仪检测不同升温速率煅烧 TiO_2 的粒径。整体来看,随着煅烧温度的升高,煅烧时间的延长, TiO_2 产物的平均粒径 D_{50} 呈升高趋势。高温煅烧过程可以分为四个阶段,第一阶段为 740~800 °C,几乎为相转变,颗粒尺寸变化较小,为锐钛矿型晶体规整阶段;第二阶段为 800~860 °C,出现锐钛矿向金红石转变,但仍以锐钛矿型为主,颗粒尺寸增加,为锐钛矿型晶格膨胀阶段;第三阶段为 860~920 °C,锐钛矿向金红石相

急剧转变,并伴随出现了粒子收缩,粒径降低的现象,为金红石型晶格收缩阶段;第四阶段为 920~1000 °C,颗粒尺寸急剧增长,为金红石型晶粒生长阶段。从图2还可以看出,升温速率对 TiO_2 颗粒尺寸有较大的影响,升温速率越快, TiO_2 颗粒尺寸越大。

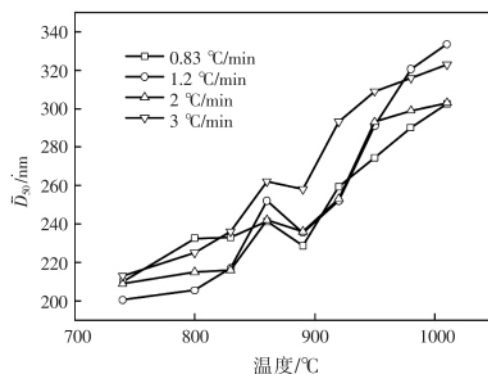
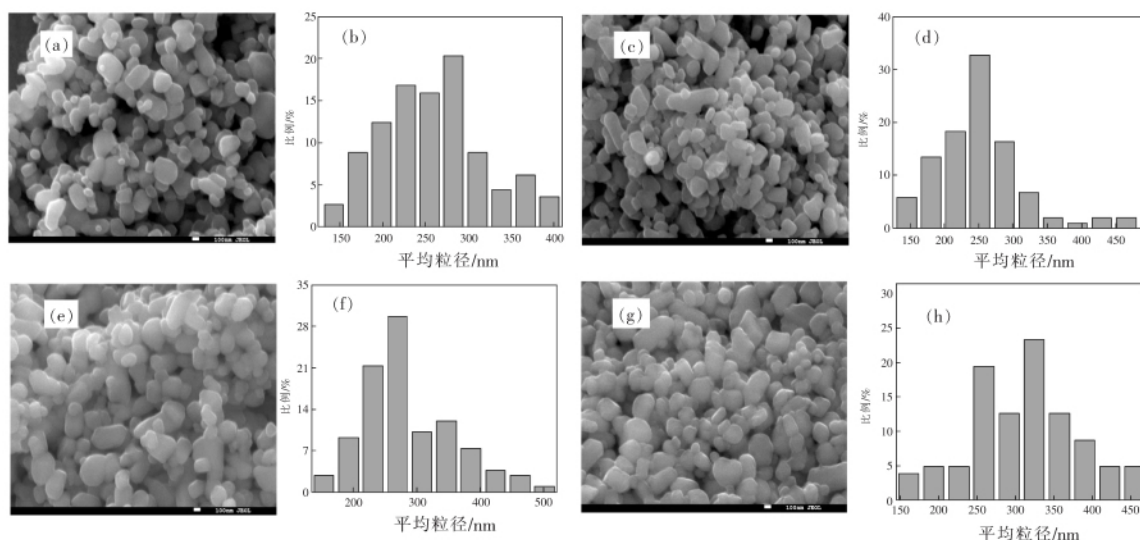


图2 不同升温速率煅烧 TiO_2 的粒径变化
Fig.2 Change of particle size of TiO_2 at different heating rates

2.3 升温速率对形貌的影响

对不同升温速率煅烧获得的金红石含量在合适范围(97.5%~99%)内的样品进行扫描电镜分析,并统计出粒子大小及分布,如图3所示。



(a)、(b) 0.8 °C/min; (c)、(d) 1.2 °C/min; (e)、(f) 2 °C/min; (g)、(h) 3 °C/min

图3 煅烧样品的 SEM 图及样品的粒径分布

Fig.3 SEM images and particle size distribution of calcined samples at different heating rates

整体来看,随着煅烧升温速率的增加, TiO_2 颗粒的粒径增加,并且粒径分布变宽。升温速度为

0.8、1.2、2、3 °C/min 所获得样品的平均粒径分别为: 258、252、288、312 nm,与激光粒度检测的结果相

似。升温速率较低时, TiO_2 颗粒轮廓清晰, 粒径分布较窄, 随着升温速率的增加, 颗粒轮廓变得模糊, 并且粒径分布变宽。这是由于升温速率增加, 达到较高金红石含量所需的温度升高, 导致出现烧结现象, 颗粒出现团聚。升温速率为 $1.2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 所得产

品的形貌最规整, 球形度高, 粒径分布最窄。

2.4 升温速率对颜料性能的影响

对不同升温速率煅烧获得的金红石含量在合适范围($97.5\% \sim 99\%$) 内的样品进行颜料性能测试, 结果见表 1。

表 1 金红石型 TiO_2 的颜料性能指标
Table 1 Pigment performances of rutile TiO_2

升温速率/ ($^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	消色力		亮度		金红石含量/%
	TCS	SCX	Jasn	Ton	
0.8	1 882	2.25	95.1	-7.68	98.2
1.2	1 890	2.83	95.3	-7.66	97.7
2	1 883	2.62	95.2	-7.61	98.8
3	1 753	1.56	95.0	-7.98	98.8
R930	1 930	3.22	95.0	-7.12	

由表 1 可知, 所有样品的消色力 TCS 略低于金红石标样 R930, 但是亮度均高于标样 R930。这是因为本试验的样品为煅烧初品, 只经过研磨, 存在一部分团聚体; 而 R930 为经过气流粉碎的成品, 粒子更小, 团聚体少。蓝相指标(SCX) 是判断煅烧性能的重要指标, 随着升温速率的升高, SCX 呈现增加后降低的趋势。升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, SCX 值最低, 表明该样品出现了烧结, 颜料性能较低。从颜料性能综合指标来看, 升温速率为 $1.2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 所得 TiO_2 的颜料性能最佳。

综上所述, TiO_2 的颜料性能受晶型、粒子形貌、粒子大小及分布等因素的影响。升温速率为 $1.2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 所得 TiO_2 颗粒粒子形貌规整, 球形度最好, 平均粒径为 252 nm , 粒径分布窄, 因此, 其颜料性能最好。

3 结论

煅烧过程的升温速率对制备金红石型 TiO_2 有着重要影响, 升温速率的快慢决定 TiO_2 粒子的相转变速率、粒子大小及分布和表面形貌, 从而影响其颜料性能。 TiO_2 颗粒在高温煅烧过程经历锐钛矿型晶体规整、锐钛矿型晶格膨胀、金红石晶格收缩和金红石晶体生长等四个阶段。升温速率越快, TiO_2 颗粒相转变速率和粒子生长速率也越快, 并且容易发生烧结现象。升温速率为 $1.2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 所得 TiO_2 颗粒粒子形貌规整, 球形度好, 粒径适宜、分布窄, 颜料性能最好。在实际生产中, 可通过回转窑的转速和煅烧温度的协调达到适宜的升温速率, 获得颜料性能高的 TiO_2 颗粒。

参考文献

- [1] Chen Zhaohua, Liu Changhe. Production and application technologies of titanium white pigment [M]. Beijing: Chem. Ind. Press, 2007: 118-131.
(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: 118-131.)
- [2] Tian Congxue. Study on synthesis of mesoporous titania and its formation mechanism from industrial titanyl sulfate solution [D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.
(田从学. 从工业 TiOSO_4 液合成介孔二氧化钛分子筛的工艺及机理研究 [D]. 成都: 四川大学, 2007.)
- [3] Tian Congxue, Huang Shuanghua, Yang Ying, et al. Calcination time effects on anatase white pigment production via low concentration industrial titanyl sulfate solution hydrolyzing [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(5): 1-4.
(田从学, 黄双华, 杨颖, 等. 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 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(5): 1-4.)
- [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] Tian C X. Internal influences of hydrolysis conditions on rutile TiO_2 pigment production via short sulfate process [J]. Mater Res Bull, 2018, 103: 83-88.

- (李英龙,李宝绵,刘永涛,等.功率超声对 Al-Si 合金组织和性能的影响 [J].中国有色金属学报,1999,9(4):719-722.)
- [4] Yang Shaoli,Liu Guoqin,Chen Housheng.Vanadium titanium material [M].Beijing:Metallurgical Industry Press,2007.
- (杨绍利,刘国钦,陈厚生.钒钛材料 [M].北京:冶金工业出版社,2007.)
- [5] Song Baoping,Xue Jilai,Tie Jun,*et al.*Optimized technics of ferrovanadium by aluminothermic reduction [J].Chinese Journal of Rare Metals,2006,30:114-116.
- (宋宝平,薛济来,铁军,等.铝热还原生产钒铁合金的工艺优化 [J].稀有金属,2006,30:114-116.)
- [6] Li Dongming,Lu Yongjie,Meng Xuguang,*et al.*Application of carbon reduction agent in smelting of FeV50 with electro-silicothermic process [J].Hebei Metallurgy,2015(1):7-11.
- (李东明,卢永杰,孟旭光,等.碳质还原剂在电硅热法冶炼 FeV50 中的应用 [J].河北冶金,2015(1):7-11.)
- [7] Li Ming,Ming Xianquan.Probe into measures to increase recovery in vanadium aluminium alloy smelting [J].Ferro-alloy,2000(4):11-13.
- (黎明,明宪权.提高钒铝合金冶炼回收率的途径的探讨 [J].铁合金,2000(4):11-13.)
- [8] Chen Haijun,Zhou Fang,Sun Zhaohui,*et al.*Vacuum refining experiment of vanadium aluminium alloy [J].Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2014(8):48-50.
- (陈海军,周芳,孙朝晖,等.钒铝合金真空精炼试验 [J].有色金属(冶炼部分),2014(8):48-50.)

编辑 杨冬梅

(上接第 23 页)

- [9] Ren Chengjun,Zhong Benhe.Phase transformation and microstructure characteristic of titanium dioxide during sintering process [J].Journal of the Chinese Ceramic Society,2005,33(1):73-76.
- (任成军,钟本和.煅烧过程中二氧化钛微结构参数的变化和相变 [J].硅酸盐学报,2005,33(1):73-76.)
- [10] Hanaor D A H,Sorrell C C.Review of the anatase to rutile phase transformation [J].J Mater Sci,2011,46:855-874.
- [11] Yang Guoying,Zhang Hong.The influence of calcination temperature on the crystal transition of TiO₂ [J].Chemical Engineering & Equipment,2019,6:16-22.
- (杨国英,张洪.煅烧温度对 TiO₂ 晶型转变的促进作用研究 [J].化学工程与装备,2019,6:16-22.)
- [12] Tian Congxue.Effects of properties and structure of metatitanic acid on rutile white pigment via short sulfate process [J].Iron Steel Vanadium Titanium,2019,40(1):1-6.
- (田从学.偏钛酸性质结构对颜料钛白的影响 [J].钢铁钒钛,2019,40(1):1-6.)
- [13] Zhang W,Ou C R,Yuan Z G.Precipitation and growth behaviour of metatitanic acid particles from titanium sulfate solution [J].Powder Technol,2017,315:31-36.
- [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.
- [15] Xu X,Wang M ,Hou Y,*et al.*Thermal annealing on structural properties,morphologies and electrical properties of TiO₂ thin films grown by MOCVD [J].Cryst Res Technol,2002,37(5):431-439.

编辑 杨冬梅