

锌系与铝系盐处理钛白差异分析

吴健春 路瑞芳 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: 以硫酸法钛白二洗偏钛酸为原料, 分别采用铝盐和锌盐为盐处理剂对偏钛酸进行处理, 经过煅烧后得到钛白初品。对比分析了两种钛白的浆料黏度和 Zeta 电位差异, 然后通过 XRD 和 SEM 对样品微观形貌和结构进行表征。结果表明, 在相同浓度、相同 pH 和相同分散剂加量条件下, 铝盐处理的样品打浆后黏度更低, 分散性更好。Zeta 电位分析表明铝盐处理的样品比锌盐处理的样品的 Zeta 电位绝对值高; XRD 分析表明铝盐处理的样品经过煅烧后铝离子代替部分钛离子掺杂进入到二氧化钛晶格中, 导致其晶胞参数变化, 晶胞体积变大, 同时由于三价的铝离子代替四价钛离子导致其更偏负电性从而具有更好的分散性。

关键词: 钛白; 偏钛酸; 盐处理; Zeta 电位; 离子掺杂

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)02-0029-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.02.006

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 Difference between Zinc Salt and Aluminum Salt Treated Titanium Dioxide

Wu Jianchun ,Lu Ruifang ,Ma Weiping

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

Abstract: Using metatitanic acid from titanium white production by sulphate process as the raw material, the aluminum salt and zinc salt were used as salt treatment agents to treat the metatitanic acid and initial product of titanium white was obtained after calcination. The difference of viscosity and zeta potential for the two kinds of titanium dioxide slurries was compared and analyzed and the morphology and structure of the samples were characterized by SEM and XRD respectively. The results show that under the same concentration, pH and amount of dispersant, the slurry containing aluminum salt treated sample has a lower viscosity and better dispersibility. Zeta potential analysis shows that the aluminum salt treated sample has a higher absolute zeta potential than that of the zinc salt treated sample. XRD analysis shows that aluminum ions are doped into the lattice and replace part of the titanium ions in the aluminum salt treated titanium dioxide after calcination, leading to a change in its unit cell parameters and an increase in the cell volume. Meanwhile, the aluminum salt treated titanium dioxide has a more electronegative character due to the substitution of tetravalent titanium ions by trivalent aluminum ions, resulting in a better dispersibility.

Key words: titanium dioxide, metatitanic acid, salt treatment, Zeta potential, ion doping

0 引言

钛白粉是一种应用广泛的白色颜料,其生产工

艺有硫酸法和氯化法两种,国内主要采用的是硫酸法工艺。盐处理是硫酸法钛白粉生产中非常关键的工序,当前金红石型二氧化钛常用的盐处理剂有煅

收稿日期: 2019-05-10

基金项目: 四川省科技支撑计划(2015GZ0225)。

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。

烧晶种、磷盐、钾盐、锌盐和铝盐,通常前三种与锌盐或铝盐搭配形成常用的锌系盐处理剂和铝系盐处理剂两大类。煅烧晶种是金红石型二氧化钛的溶胶,在煅烧过程中可促进样品从锐钛型向金红石型的转化。钾盐可降低偏钛酸酸性,使得煅烧后的钛白粉疏松,着色力相应提高。磷能够屏蔽铁对钛白色相的影响,提高产品白度,同时能抑制二氧化钛的晶粒生长和锐钛型到金红石型的转化。马维平^[1]等人的研究表明样品中 P_2O_5 含量与金红石晶型转化起始温度和 TiO_2 全部转化成金红石时的温度均呈正线性相关关系。容尔益^[2]等人的研究表明随着五氧化二磷添加量的增加,在 890 °C 下,金红石转化率从 97.44% 下降到 7.99%,晶粒大小从 67.91 nm 减小至 47.86 nm。锌盐是金红石的促进剂,加入锌盐后可以降低煅烧温度。郭俊怀^[3]等人认为由于 Zn^{2+} 是二价离子, TiO_2 中的 Ti^{4+} 是四价离子,在晶格中引入 $Zn(II)$ 后,为保持电荷的平衡,会产生氧负离子空位,能加快半径较大的氧离子在固相反应中的迁移速度,这对实现快速晶型转变是非常有利的。而铝盐是金红石的抑制剂,加入铝盐后可提高产品的耐烧性,在较高的温度下也不易烧结,产品具有较好的遮盖力。

锌系和铝系两种盐处理得到的钛白物理性能存在较大的差异,锌系产品煅烧温度低、pH 值低、浆料黏度大、砂磨料打浆浓度较低,其微观形貌接近球形。铝系盐处理产品煅烧温度较高、pH 较高、浆料黏度较小、砂磨浆料打浆浓度较高,其微观形貌通常为条状。对于造成两种盐处理产品性质差异的原因还未见权威报道。因此有必要深入研究两种盐处理剂对产品性质影响机理,为进一步提升钛白产品质量提供方向。

笔者采用 XRD 对两种盐处理产品进行分析,通过结构精修计算二氧化钛晶体的晶胞参数变化,获得锌盐和铝盐掺杂对二氧化钛微观结构造成的不同影响,从而从理论上解释两种盐处理方式二氧化钛物理性质差异原因。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验所需主要原料有:二洗偏钛酸,固含量 30%~50%;磷酸溶液,100 g/L (P_2O_5 计);氢氧化钾溶液,100 g/L (K_2O 计);硫酸铝溶液,100 g/L (Al_2O_3 计)。

1.2 试验设备

试验所需主要设备见表 1。

表 1 试验所用主要设备
Table 1 The main experimental devices

名称	型号	厂家
X-ray 衍射仪	X'Pert Pro	荷兰帕纳科
激光粒度仪	zs90	马尔文
SEM	JSM-7001F	日本电子株式会社
X 射线荧光光谱仪	ZEX100	日本理学
粘度仪	DV-1 Prime	BROOKFIELD

1.3 样品制备

将二洗偏钛酸打浆成 300 g/L 的浆料,然后加入 5%煅烧晶种(金红石二氧化钛溶胶),搅拌均匀后将浆料分为 2 份,一份搅拌状态下依次向其中加入 0.3%的 KOH (K_2O 计)、0.1%磷酸 (P_2O_5 计)和 0.12%硫酸锌 (ZnO 计)。另一份搅拌状态下依次向其中加入 0.3%的 KOH (K_2O 计)、0.1%磷酸 (P_2O_5 计)和 0.35%硫酸铝 (Al_2O_3 计)。将两份样品分别在不同温度下煅烧 30min,使其转化为金红石含量 $\geq 98\%$ 的钛白。

2 结果与讨论

2.1 盐处理对样品宏观物理性能的影响

将锌盐和铝盐处理后的初品打浆,分别将铝盐和锌盐样品 pH 调节到 7 左右测试其 Zeta 电位,然后加入氢氧化钠调节 pH=9.5~9.8,加入 0.5%硅酸钠作为分散剂经过砂磨后打浆成为浓度为 500 g/L 的浆料,测试其黏度,结果见表 2。

表 2 不同盐处理样品的物理性能差异
Table 2 Differences in physical properties of samples treated by different salts

盐处理	金红石转化温度/°C	浆料黏度/(mPa·s)	Zeta 电位/mV
铝盐	930	240	-30
锌盐	860	350	-21

从表 2 可见,铝盐处理样品金红石转化温度和 Zeta 电位绝对值高于锌盐处理样品。在相同分散剂和打浆浓度下,铝盐处理的样品浆料黏度远低于锌盐,其分散性效果明显优于锌盐。

2.2 盐处理对样品形貌的影响

使用 SEM 对铝盐和锌盐处理后钛白初品进行形貌分析,结果见图 1。

从图 1 可见,铝盐处理样品为条状,径向约 100

~150 nm, 轴向约 280~300 nm, 晶粒生长表现出明显的取向性。锌盐处理样品为近球形, 颗粒大小不太规整, 其平均粒径较铝盐样品小。

2.3 盐处理对晶体结构的影响

将锌盐和铝盐处理的样品进行 XRD 测试, 并对其结构精修, 计算晶胞参数, 结果见图 2 和表 3。

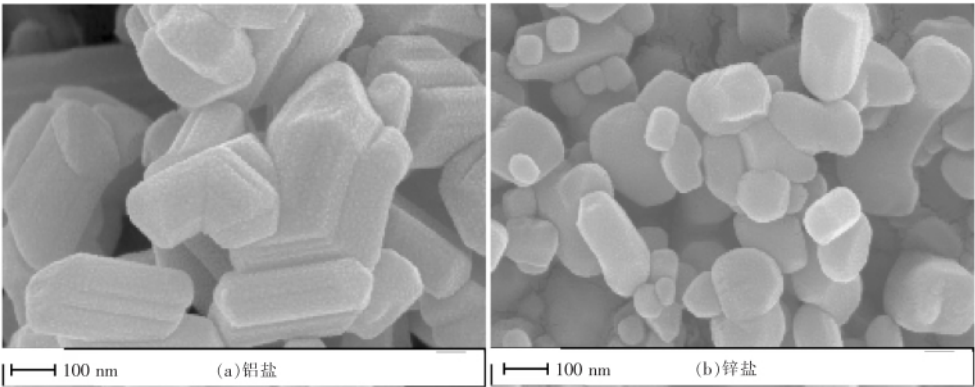


图 1 不同盐处理样品的 SEM 照片
Fig.1 SEM images of samples treated by different salts

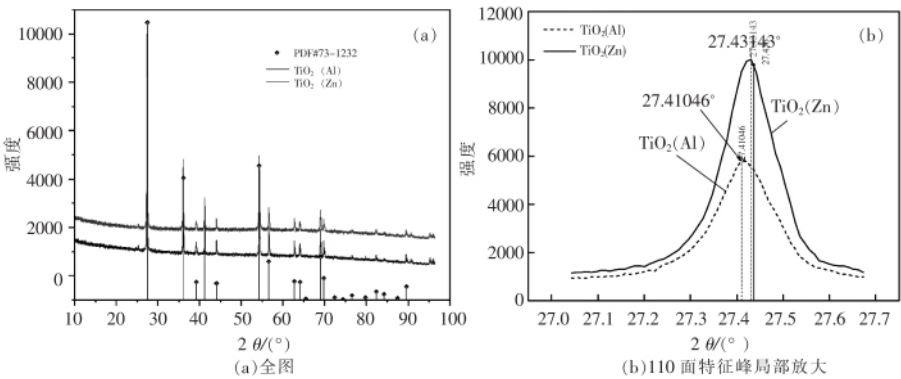


图 2 锌盐和铝处理样品的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of zinc salt and aluminum salt treated samples

表 3 晶胞参数
Table 3 Unit cell parameters

样品	$2\theta(110 \text{ 面}) / (^\circ)$	$a=b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
卡片 21-1276	27.436	4.593 3	2.959 2	62.40
$\text{TiO}_2(\text{Al})$	27.410	4.595 02	2.959 79	62.49
$\text{TiO}_2(\text{Zn})$	27.431	4.592 41	2.957 82	62.38

由图 2 和表 3 可见加入锌盐和铝盐后样品的晶胞参数均发生了变化, 铝盐比锌盐处理样品变化更大, 110 面特征峰位向小角度方向发生偏移, 晶胞体积变大, 说明离子掺杂进入二氧化钛晶格, 虽然 Al^{3+} 半径(50 pm)比 Ti^{4+} (68 pm)半径小, 但是由于铝离子价态比钛离子低, 铝离子代替钛离子后, 为了平衡电荷, 氧电子云发生偏离导致晶胞变大。加入锌盐的样品晶胞参数和峰位变化很小, 是因为 Zn^{2+} 离子半径 74 pm 与 Ti^{4+} 半径 68

pm 相差很小, 引起的晶格畸变很小。

被掺杂的金属离子是否抑制锐钛型到金红石转变的进行取决于离子能否顺利进入二氧化钛结构中取代晶格中的钛离子以及此过程所产生应力的的大小^[4-6]。当掺杂离子半径大于 Ti^{4+} 半径小于 O^{2-} 半径时, 掺杂离子进入 TiO_2 基体, 产生晶格缺陷, 提高了晶格能, 而这些能量在发生相变之前要释放出来, 使得锐钛型更稳定, 而导致锐钛型到金红石相变温度升高。掺杂离子半径小于 Ti^{4+} 半径时, 当离子取代 Ti^{4+} 后晶格中就会出现空余的空间, 从而产生晶格缺陷, 这部分能量在相变发生前的释放使得锐钛型趋于稳定。当掺杂离子的半径与 Ti^{4+} 半径相近时, 有利于锐钛型到金红石相的进行。五价的磷离子半径只有 34 pm, 远小于 Ti^{4+} 离子半径 68 pm, 因

此其可以作为间隙离子进入到二氧化钛的晶格中。 Al^{3+} 半径为 50 pm,略小于 Ti^{4+} 离子半径 68 pm, Al^{3+} 替换 Ti^{4+} 进入二氧化钛晶格,引起晶格畸变,产生晶格缺陷,提高了晶格能,而这些能量在发生锐钛型到金红石型转变之前要释放出来,使得锐钛型更稳定,从而导致锐钛型到金红石相变温度升高。 Zn^{2+} 的半径为 74 pm,与 Ti^{4+} 半径 68 pm 相近,掺入可降低了锐钛型到金红石相的相变温度。

由于铝离子和锌离子在盐处理中具有不同作用,生产应用中可根据需要进行合理的选择,为了获得球形度较好而又不至于中粉打浆浓度过低的钛白初品,建议采用铝盐和锌盐按一定比例混合并配合相应的煅烧制度使用。

3 结论

1) 铝盐处理样品金红石转化温度和 Zeta 电位

绝对值高于锌盐处理样品。在相同分散剂和打浆浓度下,铝盐处理的样品浆料黏度远低于锌盐,其分散性效果明显优于锌盐。

2) 铝盐处理样品煅烧易形成条状,晶粒生长表现出明显的取向性,锌盐处理样品为近球形。

3) 铝盐处理后样品因铝离子替代钛离子产生晶格畸变,导致 110 面特征峰位向小角度方向发生偏移,晶胞参数变大,增加了锐钛型到金红石转化的阻力,最终导致晶型转化温度升高。锌盐处理的样品晶胞参数和峰位变化很小。

4) 为了获得球形度较好而又不至于中粉打浆浓度过低的钛白初品,建议采用铝盐和锌盐按一定比例混合并搭配相应的煅烧制度使用。

参考文献

- [1] Ma Weiping, Wang Bin, Wu Jianchun. Effect of phosphoric acid on preparation of rutile titanium dioxide [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(3): 30–33.
(马维平, 王斌, 吴健春. 磷酸对制备金红石型钛白粉的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(3): 30–33.)
- [2] Rong Eryi, Zhu Jiawen, Chen Kui *et al.* Effects of calcining seed, phosphate and magnesium on titanium dioxide crystal [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(7): 21–24.
(容尔益, 朱家文, 陈葵, 等. 煅烧晶种和磷、镁对二氧化钛晶体的影响 [J]. 无机盐工业, 2016, 48(7): 21–24.)
- [3] Guo Junhui, Shen Xingcan, Wu Liyan *et al.* The accelerated crystal phase transition for rutile titania [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003(7): 647–650.
(郭俊怀, 沈星灿, 武丽艳, 等. 金红石型 TiO_2 的快速晶型转变 [J]. 应用化学, 2003(7): 647–650.)
- [4] Jiang Guimin, Yan Jikang, Yang Gang *et al.* Influencing factors of crystal phase transformation ($A \rightarrow R$) of TiO_2 [J]. Materials Review, 2016, 30(19): 95–100.
(姜贵民, 严继康, 杨钢, 等. TiO_2 晶型转变 ($A \rightarrow R$) 的影响因素 [J]. 材料导报, 2016, 30(19): 95–100.)
- [5] Xu Ke, Lv Deyi, Huan Changyong *et al.* Effects of ions on the phase-transformation of nano- TiO_2 particles [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2005(4): 629–632.
(许可, 吕德义, 郝昌永, 等. 离子掺杂对纳米二氧化钛晶型转变的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2005(4): 629–632.)
- [6] Jiang Hongquan, Wang Peng, Xian Hengze *et al.* Phase structure, surface properties and photocatalytic activity of Zn^{2+} -doped TiO_2 nanopowders [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2007(8): 1270–1275.
(姜洪泉, 王鹏, 线恒泽, 于凯. Zn^{2+} 掺杂 TiO_2 纳米粉体的结构特性及光催化活性 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007(8): 1270–1275.)

编辑 杨冬梅