

铝锌复合盐处理对金红石型 TiO_2 质量的影响研究

路瑞芳^{1,2}, 孙 蔷³, 杨 芳¹, 王小慧¹, 刘 婵¹, 程晓哲^{1*}

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030; 3. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要:以水解偏钛酸为原料,开展铝锌复合盐处理对金红石型二氧化钛质量的影响研究。通过调整煅烧温度制备金红石转化率合格的二氧化钛样品,考察 Al_2O_3 和 ZnO 加量对金红石合格所需煅烧温度的影响。然后对金红石合格的二氧化钛样品的粒度分布和形貌以及颜料性能进行分析。结果表明:在铝锌复合盐处理体系中, Al_2O_3 加量较低时促进金红石转化, Al_2O_3 加量较高时抑制金红石转化; ZnO 促进金红石转化。随着 Al_2O_3 加量的增加,样品的 TCS 和 SCX 先增加后降低、平均粒径先降低后增加、离散系数变大、长径比增加、粒子逐渐由椭球形长成长条形; Al_2O_3 加量 0.15% 时样品 TCS 和 SCX 最好、平均粒径最小。随着 ZnO 加量的增加,样品的 TCS 和 SCX、平均粒径、离散系数、长径比均无明显变化规律; Al_2O_3 加量 0.15% 时随 ZnO 加量的增加,样品平均粒径减小,长径比减小,粒子逐渐由长条形长成长球形。

关键词:二氧化钛; 偏钛酸; 盐处理; 平均粒径; 离散系数; 长径比

中图分类号: TF823, TB34

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)03-0014-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.03.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on effect of Al-Zn composite salt treatment on the quality of rutile TiO_2

Lu Ruifang^{1,2}, Sun Qiang³, Yang Fang¹, Wang Xiaohui¹, Liu Chan¹, Cheng Xiaozhe^{1*}

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 3. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: Using hydrolyzed metatitanic acid as raw materials, the effect of Al-Zn composite salt treatment on the quality of rutile TiO_2 was studied. Rutile TiO_2 samples were prepared by adjusting the calcination temperature. The effects of the addition of Al_2O_3 and ZnO on the calcination temperature required for rutile qualification were investigated. The pigment properties, particle size distribution and morphology of the rutile TiO_2 were then analyzed. The results show that for the Al-Zn composite salt treatment system, the low addition of Al_2O_3 promotes the rutile transformation, and the high addition of Al_2O_3 inhibits the rutile transformation; ZnO promotes rutile transformation. With the increase of Al_2O_3 dosage, TCS and SCX first increase and then decrease, the mean diameter first decreases and then in-

收稿日期: 2022-01-15

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(编号: 22108019)。

作者简介: 路瑞芳(1984—), 女, 高级工程师, 主要从事钛资源综合利用及硫酸法钛白工艺开发及应用研究, E-mail: lulu195658@163.com; * 通讯作者: 程晓哲(1977—), 男, 高级工程师, E-mail: chengxz6@126.com。

creases, the coefficient of variation increases, the length-diameter ratio increases, and the particles gradually grow from ellipsoid to strip. When the dosage of Al₂O₃ is 0.15%, the TCS and SCX of the sample are the best and the average particle size is the smallest. With the increase of ZnO dosage, the TCS and SCX, average particle size, dispersion coefficient and aspect ratio have no obvious variation rules. When the addition of Al₂O₃ is 0.15%, with the increase of ZnO addition, the mean diameter decreases, the length-diameter ratio decreases, and the particles gradually grow from long strip to ellipsoid.

Key words: titanium dioxide, metatitanic acid, salt treatment, mean diameter, coefficient of variation, length-diameter ratio

0 引言

钛白粉学名二氧化钛 (TiO₂), 是世界第三大无机化学品和性能最优的白色颜料, 广泛应用于国民经济生产多个领域^[1-2]。近年来我国对钛白粉的需求量逐年增加, 已成为钛白粉生产和消耗量最大的国家。钛白粉可分为锐钛矿型和金红石型, 金红石型钛白粉遮盖力大、消色力强、分散性好、色彩光泽度好, 在可见光区的反射率、光化学稳定性和光泽度都优于锐钛矿型钛白粉, 而锐钛矿型钛白粉易粉化、泛黄, 因此金红石型钛白粉具有更大的应用价值和更广的应用领域^[3]。目前钛白粉消费量中锐钛矿型钛白粉占比仅为 10% ~ 15%, 而金红石型钛白粉占比高达 85% ~ 90%^[4]。

我国的颜料级金红石型钛白粉生产主要以硫酸法工艺为主, 而最终 TiO₂ 样品的晶体结构和组成、粒度尺寸、粒度分布是影响其颜料性能的关键因素。硫酸法钛白粉工艺以硫酸氧钛溶液 (工业钛液) 为原料, 经热水解制备偏钛酸, 得到的偏钛酸在随后的煅烧过程经历从无定型到锐钛晶型继而到金红石型 TiO₂ 的转变, 在此过程中同时伴随着粒子的长大, 因此煅烧工序亦是硫酸法钛白工艺的核心技术之一^[5-7]。为了促进金红石晶型转化和控制粒径分布, 工业上通常加入煅烧晶种和盐处理剂, 引入的煅烧晶种可以提供成核中心, 降低相变起始温度, 减缓粒子的烧结程度, 进一步调整盐处理剂的用量可以改善颗粒形貌, 均匀粒子尺寸, 进而提高钛白产品的颜料性能^[8]。

当前国内硫酸法生产金红石型钛白粉主要采用铝系和锌系两大盐处理体系, 由铝盐和锌盐分别与煅烧晶种、钾盐、磷盐搭配形成。铝盐和锌盐各具优势, 其中铝盐初品打浆浓度高, 使用普通的分散剂就可实现 700 g/L 以上的打浆浓度; 锌盐可加速晶

型转化, 提高转化率, 且降低转化的温度。然而, 在煅烧过程使用单一的铝盐或锌盐会造成金红石型 TiO₂ 样品的形貌与颜料性能存在较大的差异^[9-10]。因此, 笔者以工业水解偏钛酸为原料, 铝锌复合盐为盐处理剂, 调整盐处理剂用量和比例得到金红石转化率合格的二氧化钛样品。通过扫描电镜 (SEM)、颜料性能测试等多种检测手段表征和评价得到的金红石型 TiO₂ 的相变过程以及颜料性能, 分析复合盐处理剂的协同作用与影响, 确定偏钛酸煅烧的最优试验条件。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验涉及的原辅料为各类盐处理剂、煅烧晶种和偏钛酸, 来自攀枝花某硫酸法钛白生产企业, 均为工业级原料。主要包括: ①ZnO, 140 ~ 150 g/L, TFe ≤ 0.005 0%; ②磷酸, 含量 ≥ 85%, TFe ≤ 0.005 0%; ③KOH, 含量 90%, TFe ≤ 0.005 0%; ④硫酸铝溶液, Al₂O₃ 含量 95 ~ 105 g/L, TFe ≤ 0.003 0%; ⑤煅烧晶种, 活性 > 99%; ⑥偏钛酸, TiO₂ 含量 36% ~ 42%。

1.2 试验设备

试验所用主要仪器如表 1 所示。

1.3 试验方法

将偏钛酸打浆成为 TiO₂ 浓度 280 ~ 320 g/L 的浆料, 参照目前国内硫酸法钛白普遍采用的盐处理工艺方案, 加入定量的盐处理剂和煅烧晶种, 具体如表 2 所示, 然后搅拌均匀后, 装入坩埚进行煅烧。煅烧制度依据前期样品的差热重分析结果, 结合硫酸法钛白产线回转窑煅烧温度分布情况, 将煅烧分为脱水、脱硫和晶型转化 3 大段, 即 1 h 升温到 420 ℃, 保温 30 min (脱水段), 继续升温 2 h 到 760 ℃ 并保温 30 min (脱硫段), 然后 3 h 升温到高温区保温 30 min (晶型转化段), 高温区温度以 TiO₂ 金红石

含量达到 98% ~ 99% 为晶型转化合格的标准。金红石转化合格的 TiO_2 称取 10 g 采用三头研磨机研

磨 1 h, 研磨后进行颜料性能分析并使用 SEM 进行形貌分析和粒度统计。

表 1 试验所用主要设备
Table 1 Main experimental facilities for sample preparation

名称	型号	生产商	用途
马弗炉	TM3010P	北京盛安科技有限公司	煅烧
三头研磨机	RK/XPM-Ø120*3	武汉洛克粉磨设备制造有限公司	样品研磨
色差仪	Ci6X	American X-rite Pantone	颜料性能检测
拉曼光谱仪	DXR532	ThermoFisher	金红石含量检测
扫描电镜	JSM-7 001F	日本电子株式会社	形貌和粒度检测
X-ray衍射仪	X'Pert Pro	帕纳科	晶型分析

表 2 盐处理方案
Table 2 Scheme of salt treatment %

编号	K_2O	P_2O_5	ZnO	Al_2O_3	煅烧品种
ZnO-0.05%系列	0.37	0.03	0.05	0	5.5
	0.37	0.03	0.05	0.05	5.5
	0.37	0.03	0.05	0.15	5.5
	0.37	0.03	0.05	0.25	5.5
	0.37	0.03	0.05	0.35	5.5
ZnO-0.10%系列	0.37	0.03	0.10	0	5.5
	0.37	0.03	0.10	0.05	5.5
	0.37	0.03	0.10	0.15	5.5
	0.37	0.03	0.10	0.25	5.5
	0.37	0.03	0.10	0.35	5.5
ZnO-0.15%系列	0.37	0.03	0.15	0	5.5
	0.37	0.03	0.15	0.05	5.5
	0.37	0.03	0.15	0.15	5.5
	0.37	0.03	0.15	0.25	5.5
	0.37	0.03	0.15	0.35	5.5

特别需要解释的是, 其中 SEM 照片粒度统计按照每颗 TiO_2 粒子的长轴和短轴方向分别统计, 以某个粒子的长轴和短轴长度平均值来表征该粒子的粒径大小; 以样品中所有粒子的粒径平均值表示该样品的平均粒径; 所有粒子粒径的标准差与均值的比值为离散系数, 离散系数表征粒度分布情况, 离散系数越小, 样品粒度分布越好, 粒度越均匀。某个粒子的长轴长和短轴长的比值为该粒子的长径比, 样品中所有粒子长径比的平均值为该样品的长径比, 用来表征粒子的形貌, 长径比越接近于 1, 粒子形貌越接近球形。

2 试验结果与讨论

2.1 Al_2O_3 和 ZnO 加量对 TiO_2 向金红石晶型转化的影响

二氧化钛金红石转化合格所需的最高煅烧温度随着 Al_2O_3 和 ZnO 加量的变化情况如图 1 所示。由图 1 可知, 随 Al_2O_3 加量增加, 样品金红石转化合

格所需温度先降低后增加, Al_2O_3 加量为 0.15% 时所需煅烧温度最低; 随着 ZnO 增加, 相同金红石转化合格所需温度降低。 Al_2O_3 加量 0 ~ 0.15% 时, 随着 Al_2O_3 加量增加, 对金红石转化的促进作用更明显, 当 Al_2O_3 加量更高时, 表现为抑制金红石转化; 试验加量范围内, ZnO 均促进金红石转化。

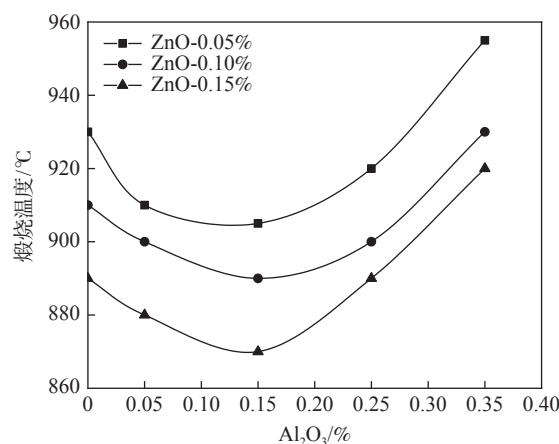


图 1 不同 Al_2O_3 和 ZnO 加量下二氧化钛金红石转化合格所需的煅烧温度

Fig. 1 Calcination temperature required under different dosage of Al_2O_3 and ZnO

有研究表明, 锐钛矿型 TiO_2 到金红石型 TiO_2 的相变涉及 2 个钛氧键的断裂^[11], 而采用低价金属阳离子为金红石促进剂掺杂是促进晶型转化最为有效的手段, 金属离子置换锐钛矿型 TiO_2 中 Ti^{4+} 产生多余氧空位, 为 Ti^{4+} 和 O^{2-} 重排成金红石二氧化钛提供空位, 并减少 Ti-O 键的断裂, 促进锐钛矿型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 转变^[12-13]。 Zn^{2+} 半径为 0.074 nm、 Ti^{4+} 半径为 0.069 nm, 半径相差并不大, 因此试验加量范围内, Zn^{2+} 可进入 TiO_2 晶格中替换八面体中的 Ti^{4+} , 促进 TiO_2 向金红石型转变。在掺杂量较低时, Al^{3+} 代替 Ti^{4+} 产生多余的氧空位促进 TiO_2 向金红石型转变, 在掺杂量较大时, Al 被加在间隙处, 形成第

二相钉扎在二氧化钛晶粒表面,对 TiO₂ 由锐钛型向金红石型转变有一定的阻碍作用^[14]。

2.2 Al₂O₃ 和 ZnO 加量对金红石型 TiO₂ SEM 粒度分布的影响

对金红石转化合格的二氧化钛,统计了样品的 SEM 平均粒径和长径比,具体如图 2 和图 3 所示。

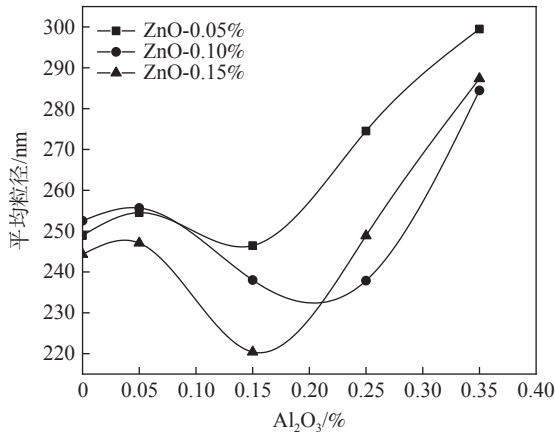


图 2 不同 Al₂O₃ 和 ZnO 加量下二氧化钛平均粒径的变化
Fig. 2 Influence of the amount of Al₂O₃ and ZnO on the mean diameter of TiO₂

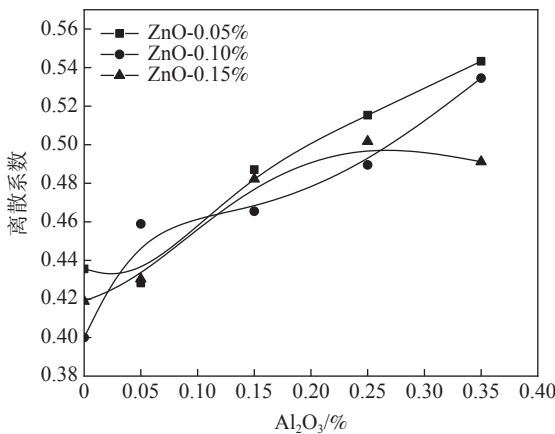


图 3 不同 Al₂O₃ 和 ZnO 加量下初品离散系数的变化
Fig. 3 Influence of Al₂O₃ and ZnO addition on the coefficient of variation of TiO₂

由图 2 可知,铝锌复合盐处理体系下,随着 Al₂O₃ 加量的增加,样品平均粒径先降低后明显增加,Al₂O₃ 加量 0.15% 时样品平均粒径最小。随着 ZnO 加量的增加,样品平均粒径无明显规律;Al₂O₃ 加量 0.15% 时,样品平均粒径随 ZnO 加量的增加而减小,结合图 1 可知,Al₂O₃ 加量 0.15% 时,TiO₂ 金红石转化合格所需的煅烧温度随 ZnO 加量的增加降低最为显著,在此条件下,锌盐对 TiO₂ 向金红石晶型转化的促进作用更为明显,大幅降低了煅烧强度,因此金红石合格样品的平均粒径逐渐减小。

由图 3 可知,随着 Al₂O₃ 加量增加,样品粒度分布离散系数变大,表明粒度分布变宽;随着 ZnO 加量增加,离散系数无明显变化规律。

2.3 Al₂O₃ 和 ZnO 加量对金红石型 TiO₂ SEM 形貌的影响

图 4 为金红石型二氧化钛样品长径比的变化。图 5 和图 6 分别为随着 Al₂O₃ 加量和 ZnO 加量变化,金红石型二氧化钛样品的 SEM 形貌情况。

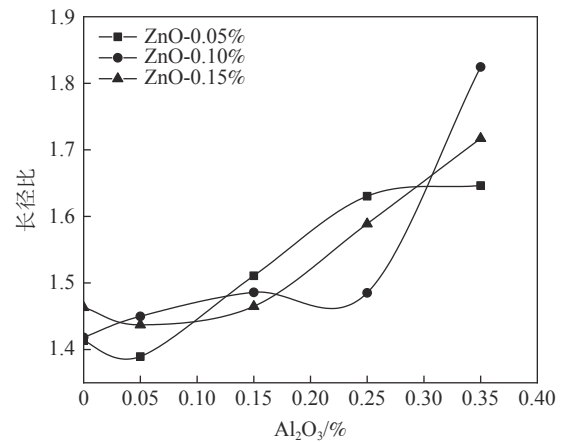
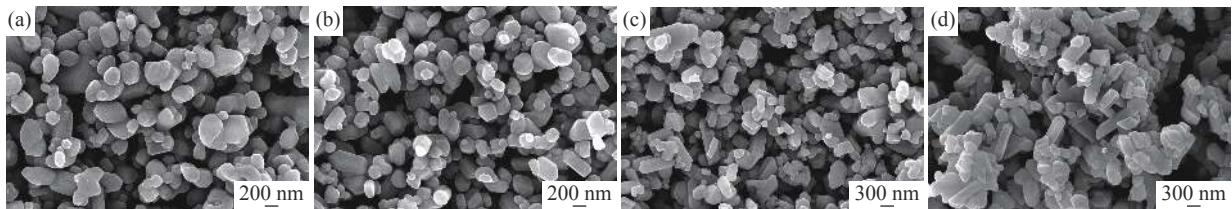


图 4 不同 Al₂O₃ 和 ZnO 加量下初品长径比的变化
Fig. 4 Influence of Al₂O₃ and ZnO addition on the length-diameter ratio of TiO₂



Al₂O₃ 加量:(a) 0; (b) 0.15%; (c) 0.25%; (d) 0.35%

图 5 ZnO 加量 0.15%, Al₂O₃ 加量分别为 0、0.15%、0.25%、0.35% 时样品 SEM 形貌

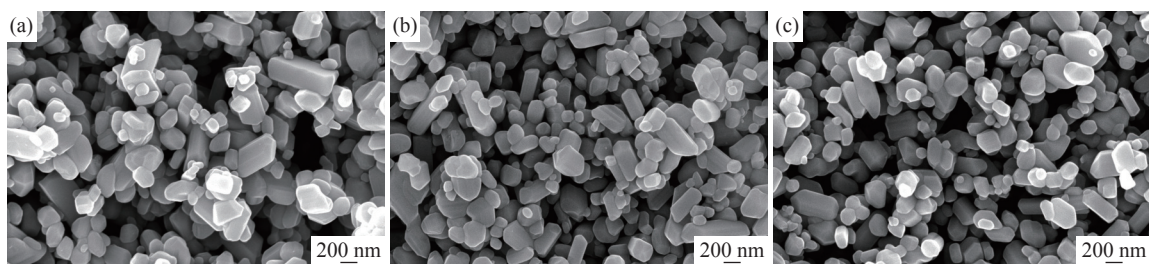
Fig. 5 SEM images showing the influence of the amount of Al₂O₃ on the morphology of TiO₂ (the amount of ZnO is 0.15%)

吴健春等人的研究^[15]表明,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。由图 4 同样可知,随着 Al₂O₃ 加量的增加,样品的平均长径比明显增加;随着 ZnO

加量的增加,样品平均粒径无明显规律。值得注意的是,在复合盐处理体系下, Al_2O_3 加量 0.05% 时,

样品长径比随 ZnO 加量的增加而增加; Al_2O_3 加量 0.15% 时,样品长径比随 ZnO 加量的增加而减小。



锌盐加量: (a) 0.05%; (b) 0.10%; (c) 0.15%

图 6 Al_2O_3 加量 0.15%, 锌盐加量分别为 0.05%、0.10%、0.15% 时样品 SEM 形貌

Fig. 6 SEM images showing the influence of the amount of ZnO on the morphology of TiO_2 (the amount of Al_2O_3 is 0.15%)

由图 5 可知, ZnO 加量 0.15% 时, 随 Al_2O_3 加量增加, 样品粒度先减小后增加, 粒子逐渐由椭球形长成长条形, 同时粒径均匀性明显变差。

由图 6 可知, Al_2O_3 铝盐加量 0.15% 时, 随着 ZnO 加量增加, 粒子平均粒径逐步减小, 粒子逐渐由长条形长成椭球形。

对 TiO_2 向金红石转化的影响研究结果表明, 试验加量范围内锌盐一直促进 TiO_2 向金红石晶型转化, 不存在氧化锌钉扎于晶粒表面形成第二相阻碍粒子生长的情况, 相同的金红石转化率下其煅烧强度较低, 故平均粒径减小。

2.4 Al_2O_3 和 ZnO 加量对金红石型 TiO_2 消色力的影响

金红石合格条件下二氧化钛消色力 TCS 和 SCX 随 Al_2O_3 和 ZnO 加量的变化如图 7 和图 8 所示。由图 7 和 8 可知, 随着 Al_2O_3 加量增加, 二氧化钛的 TCS 和 SCX 整体均先增加后降低; 无论 ZnO 加量为多少, Al_2O_3 加量为 0.15% 时, 样品的 TCS 和 SCX 均较好; 这和二氧化钛平均粒径的变化规律一致, 平均粒径最小的时候, 样品的消色力最好。随 ZnO 加量的增加, 二氧化钛的 TCS 和 SCX 均无明显变化规律。

综上, 由研究结果可得, 生产上可以通过在铝系盐处理体系中加入适量氧化锌来降低金红石二氧化钛所需的最高煅烧温度, 以节约天然气或煤气消耗。同时增加铝系盐处理体系中氧化锌的加量, 能够获得平均粒径更小、球形度更好的二氧化钛粒子, 且在 Al_2O_3 加量为 0.15% 时得到的二氧化钛的 TCS 和 SCX 最好, 这为生产上铝系产品粒径、形貌的调控以及颜料性能的提升提供了依据。此外, 对于锌系盐处理生产硫酸法钛白企业, 若想制备长条形的二氧化钛, 可以通过添加适当的 Al_2O_3 来实现。

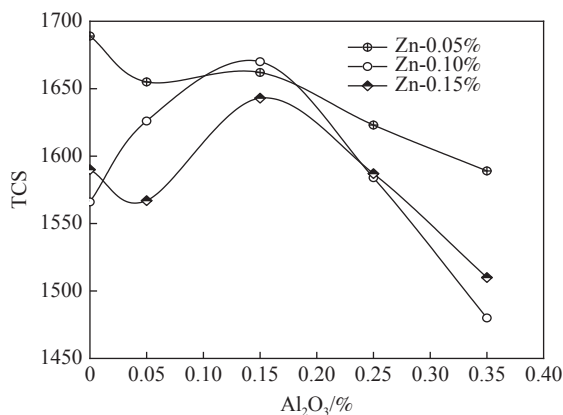


图 7 不同 Al_2O_3 和 ZnO 加量下二氧化钛的 TCS 变化
Fig. 7 Influence of the amount of Al_2O_3 and ZnO on the TCS of TiO_2

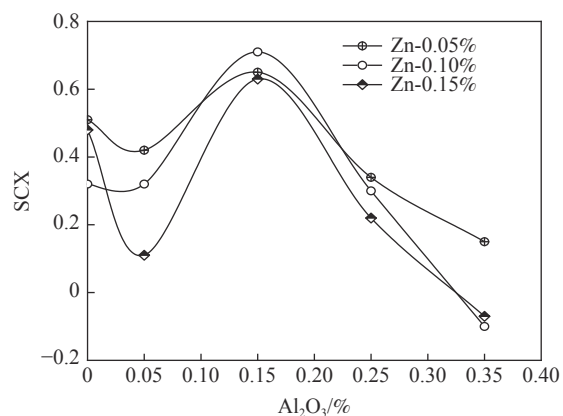


图 8 不同 Al_2O_3 和 ZnO 加量下二氧化钛的 SCX 变化
Fig. 8 Influence of the amount of Al_2O_3 and ZnO on the SCX of TiO_2

3 结论

1) 在铝锌复合盐处理体系中, Al_2O_3 加量较低时, 对金红石转化的促进作用更明显, 当 Al_2O_3 加量较高时, 表现为抑制金红石转化; ZnO 促进金红石转化。

2)随着 Al₂O₃ 加量的增加,金红石型二氧化钛样品平均粒径先降低后明显增加,离散系数变大,长径比增加,粒子逐渐由椭球形长成长条形;Al₂O₃ 加量 0.15% 时样品平均粒径最小。

3)随着 ZnO 加量的增加,金红石型二氧化钛样品平均粒径、离散系数、长径比均无明显规律;

Al₂O₃ 加量 0.15% 时随 ZnO 加量的增加,样品平均粒径减小,长径比减小,粒子逐渐由长条形长成椭球形。

4)随着 Al₂O₃ 加量增加,金红石型二氧化钛样品的 TCS 和 SCX 整体均先增加后降低,Al₂O₃ 加量为 0.15% 时样品的 TCS 和 SCX 最好;ZnO 加量对样品的 TCS 和 SCX 无明显影响规律。

参考文献

- [1] Chen Chaohua, Liu Changhe. Production and application technology of titanium dioxide[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
(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.)
- [2] Tioxide Group Limited. Manufacture and general properties of titanium dioxide pigments[M]. London: Tioxide Ltd., 1992.
- [3] Lin Zhihua. Characteristics and application of titanium dioxide in China[J]. Shanghai Dyestuffs, 2020, 48: 56–59.
(林治华.国内钛白粉的特性和用途[J].上海染料,2020,48:56–59.)
- [4] Wu You. Analysis and forecast of supply and demand in global titanium dioxide market[J]. Titanium Industry Progress, 2017, 34(5): 7–11.
(吴优.全球钛白市场供需现状分析及预测[J].钛工业进展,2017,34(5):7–11.)
- [5] Piccolo L, Paolinelli A, Pellizzon T. Process for the hydrolysis of titanium sulphate solutions, US: 4014977[P]. 1977-03-29.
- [6] Tian C, Huang S, Yang Y. Anatase TiO₂ white pigment production from unenriched industrial titanyl sulfate solution via short sulfate process[J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 96: 609–613.
- [7] Wang Z, Chen K, Zhu J, *et al.* Formation mechanism of rutile in sulfate process[J]. *Materials Science and Engineering(IOP Conference Series)*, 2019, 562: 012002.
- [8] Chen Jun. Study on optimization of key process conditions in titanium dioxide production process[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2011.
(陈俊.钛白粉生产过程关键工艺条件优化研究[D].镇江:江苏大学,2011.)
- [9] Gesenhues U, Rentschler T. Crystal growth and defect structure of Al³⁺-doped rutile[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 143(2): 210–218.
- [10] Hidalgo-Jimenez J, Wang Q, Edalati K, *et al.* Phase transformations, vacancy formation and variations of optical and photocatalytic properties in TiO₂-ZnO composites by highpressure torsion[J]. *International Journal of Plasticity*, 2020, 124: 170–185.
- [11] Ma J S, Wen M C, Lu C H. Reaction mechanism and kinetics analysis of the phase transformation of TiO₂ from the anatase phase to the rutile phase[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2013, 24: 2506–2512.
- [12] Rodríguez-Talavera R, Vargas S, Arroyo-Murillo R, *et al.* Modification of the phase transition temperatures in titania doped with various cations[J]. *Journal of Materials Research*, 1997, 12: 439–443.
- [13] Anitha B, Abdul Khadar M. Anatase-rutile phase transformation and photocatalysis in peroxide gel route prepared TiO₂ nanocrystals: Role of defect states[J]. *Solid State Sciences*, 2020, 108: 106392.
- [14] Jiang Guimin, Yan Jikang, Yang Gang, *et al.* Influencing factors of crystal phase transformation (A→R) of TiO₂[J]. *Materials Review (A):Summarize*, 2016, 30(10): 95–100.
(姜贵民,严继康,杨钢,等. TiO₂晶型转变(A→R)的影响因素[J].材料导报(A):综述篇,2016,30(10):95–100.)
- [15] Wu Jianchun, Lu Ruifang, Ma Weiping. Analysis of difference between zinc salt and aluminum salt treated titanium dioxide[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(2): 29–32.
(吴健春,路瑞芳,马维平.锌系与铝系盐处理钛白差异分析[J].钢铁钒钛,2020,41(2):29–32.)