

氢氧化钾对制备金红石型 TiO_2 作用研究

马维平, 孙科, 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: 向水合二氧化钛中添加一定量的氢氧化钾, 研究从水合二氧化钛转变至金红石型二氧化钛过程中, 钾在体系中的作用机理, 钾对水合二氧化钛浆料的粒度和粘度、金红石型二氧化钛长径比和粒径分布的作用。采用拉曼光谱仪、马尔文粒度仪、XRD 和电镜对样品进行了表征。结果表明: 氢氧化钾加入水合二氧化钛体系中与残留的硫酸反应, 生成了硫酸钾, 在从水合二氧化钛至金红石型二氧化钛转变过程中起作用。氢氧化钾中的 OH^- 会夺取水合二氧化钛中的 H^+ , 引起电位的变化, 从而致使粘度先增后降。水合二氧化钛经过煅烧先转化成锐钛型 TiO_2 , 然后转化成金红石型 TiO_2 , 大量“K”吸附在锐钛型 TiO_2 米勒面 101 面上, 阻碍了二氧化钛表面的 Ti-O 构晶离子通过表面迁移, 从而影响金红石型二氧化钛颗粒长径比和粒径分布。

关键词: 二氧化钛; 氢氧化钾; 偏钛酸; 颗粒长径比; 粒径分布

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)01-0026-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.01.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Effect of potassium hydroxide on preparation of rutile TiO_2

Ma Weiping, Sun Ke, Wang Haibo

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

Abstract: A certain amount of potassium hydroxide was added to the hydrated titanium dioxide to study the mechanism of potassium in the system during the transition from hydrated titanium dioxide to rutile titanium dioxide, and the effect of potassium on the particle size and viscosity of hydrated titanium dioxide slurry, the aspect ratio and particle size distribution of rutile titanium dioxide. The samples were characterized by Raman spectrometer, Malvin particle size analyzer, XRD and SEM. Results showed that potassium hydroxide reacted with residual sulfuric acid in hydrated titanium dioxide system to produce potassium sulfate, which played a role in the transition from hydrated titanium dioxide to rutile titanium dioxide. The OH^- in potassium hydroxide will seize the H^+ in hydrated titanium dioxide, causing the change of potential, resulting in the viscosity first increasing and then decreasing. The hydrated TiO_2 was transformed into anatase TiO_2 after calcination, and then into rutile TiO_2 , a large amount of K^+ adsorbed on the (101) facets of anatase TiO_2 hindered the migration of Ti-O crystal ions through the surface, thus affecting the aspect ratio and particle size distribution of rutile TiO_2 particles.

Key words: titanium dioxide, KOH, metatitanic acid, length to diameter ratio of particles, particle size distribution

收稿日期: 2022-09-15

作者简介: 马维平, 1982 年出生, 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事钛化工方面研究, E-mail: maweiping927@163.com。

0 引言

钛白粉是当前世界上已知的最好白色颜料, 其消费量是衡量国家经济发展水平和人民生活水平高低的一个重要标志, 被广泛应用于环境、信息、材料、能源、医疗卫生等许多领域。我国钛资源 90% 以岩矿形式存在于攀西钒钛磁铁矿中, 适宜硫酸法制备钛白工艺。硫酸法钛白首先制备出水合二氧化钛, 俗称偏钛酸, 然后经过煅烧转化成锐钛型进而转化成更稳定的金红石型钛白粉。在煅烧前通常向水合二氧化钛中添加不同的物质, 来调节水合二氧化钛的物性, 从而获得适宜的钛白粉。通常钾盐被作为不可缺少的晶型稳定剂^[1] 被添加到水合二氧化钛中, 研究发现, 钾盐对钛白粉颜料性能有显著提升作用, 除了可以改善颜料性能外, 还有利于提高耐候性和降低吸油量^[2]。这些工艺集中在研究钾盐对产品颜料性能和应用性能的改善方面, 没有涉及钾盐对产品作用过程的研究。由于从偏钛酸添加钾盐到获得钛白粉初品经历了长时间的煅烧过程, 钾盐与产品性能间的关系较复杂。因此研究钾盐对金红石型二氧化钛的作用具有重要意义。

在硫酸法制备钛白粉行业中, 钾盐的加量非常低, 导致钾盐的存在形态和作用机理难确定, 笔者对氢氧化钾加入硫酸法钛白水合二氧化钛中直至煅烧成金红石型二氧化钛进行了系统研究, 探讨了氢氧化钾在水合二氧化钛转变成二氧化钛过程的作用机理, 克服了钾盐加量低而无法检测的难题, 总结了掺加钾对水合二氧化钛浆料粘度的作用规律, 以及经过煅烧先将水合二氧化钛转化至锐钛型二氧化钛, 然后在金红石煅烧晶种作用下转化成金红石型二氧化钛, 及其对钛白粉形貌和粒径分布的影响。系统掌握钾盐对钛白粉生成过程的影响, 有助于指导提升产品各方面的品质。

1 试验部分

1.1 试验原料及仪器

水合二氧化钛(攀枝花某企业生产); 氢氧化钾(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)。

电动搅拌器(JJ-1, 金坛市大地自动化仪器厂); 激光粒度仪(Mastersizer 3000, 英国马尔文仪器有限公司); 布鲁克菲尔德粘度计(Brookfield viscometer, 美国博勒飞公司); pH 计(P 型, 北京盈安美诚科学仪器有限公司); 陶瓷纤维马弗炉(P 型, 北京美诚科

学仪器有限公司); 三头研磨机(XPM-120×3, 武汉洛克粉磨设备制造有限公司); 拉曼光谱检测仪(Smart DXR, 美国赛默飞世尔科技有限公司); X 射线衍射仪(Empyrean, 荷兰帕纳科公司); 场发射扫描电镜(SIGMA500, 德国蔡司)。

1.2 试验方法

水合二氧化钛是取自攀枝花某钛白粉工业现场盐处理前的二洗偏钛酸, 加入适量水搅拌成均匀的浆料, 然后加入氢氧化钾混合均匀, 取适量样品用激光粒度仪检测样品粒径, 处理好的样品置于马弗炉中煅烧。煅烧后的样品冷却至室温, 称量 10 g 用三头研磨机研磨 1 h。将样品置入拉曼光谱仪中检测金红石含量, 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。

具体煅烧方法如下:

一段式煅烧制度: 采用 5 °C/min 的速率从室温升至 980 °C, 然后在此温度下保温 30 min。

三段式煅烧制度: 马弗炉设置用 60 min 从室温升温至 420 °C, 在 420 °C 温度下保温 30 min, 再用 180 min 从 420 °C 升温至 760 °C, 在 760 °C 温度下保温 30 min; 最后用 120 min 从 760 °C 升温至试验设计温度, 并在该温度下保温 30 min。

其中一段式煅烧制度, 采用同样的升温速率, 排除了中间保温带来的影响, 有利于理论分析; 而三段式煅烧制度, 结合水合二氧化钛物料性质, 在 420 °C 温度下保温 30 min, 为了使结合水脱除更充分。在 760 °C 温度下保温 30 min 以便于硫的脱除。

2 试验结果与讨论

2.1 氢氧化钾加入体系发生的反应

钛液经过加热水解生成了水合二氧化钛(俗称偏钛酸), 它具有无定形结构或者不明显的锐钛型微晶体结构且吸附少量硫酸根离子^[3], 水合二氧化钛凝聚体之间的团聚力较弱。硫酸法制备钛白粉盐处理前水合二氧化钛中 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ 为 3.81% 左右, 掺加的氢氧化钾量以 $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 计量, 工业上一般加量较少, 但是作用明显。氢氧化钾加入到已有煅烧晶种并经过漂白后的水合二氧化钛(俗称二洗偏钛酸)中搅拌均匀, 检测水合二氧化钛的粒度, 结果见图 1。由图 1 可知, 当氢氧化钾加入量在 0 ~ 0.5% 范围内, 氢氧化钾对水合二氧化钛粒度无影响, 即在通常工业使用范围内, 氢氧化钾加入水合二氧化钛浆料体系中不会破坏水解水合二氧化钛凝聚体

的团聚。

以硫酸量为参考,那么偏钛酸中氢氧化钾的添加量最多为5%,本研究取上限值5%添加到工业二洗偏钛酸中,混合均匀取50 g浆料放入氧化铝坩埚中,置于马弗炉中采用一段式煅烧制度,产物的物相用X射线衍射仪进行分析,测试条件:Co靶,电压35 kV,电流50 mA,其XRD谱见图2。

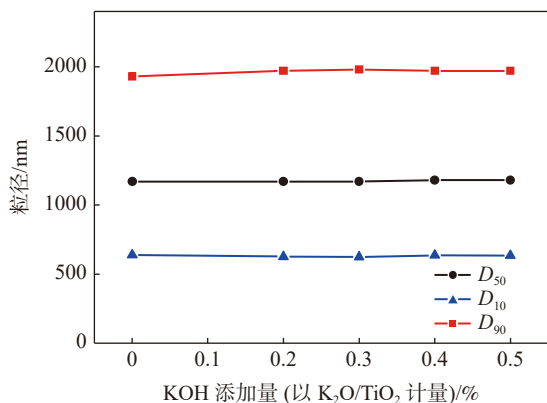


图1 氢氧化钾对水合二氧化钛粒径的影响

Fig. 1 Effect of potassium hydroxide on particle size of hydrated titanium dioxide

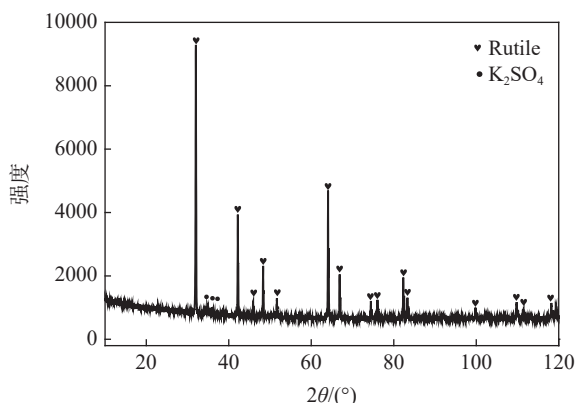


图2 一段式煅烧样品 XRD 衍射谱

Fig. 2 XRD diffraction pattern of the one-stage calcined sample

从水合二氧化钛转变到金红石型二氧化钛过程中发生的反应有三种可能:第一,氢氧化钾与水合二氧化钛中残留的硫酸反应生成硫酸钾,硫酸钾沸点1 069 °C较稳定,最终钾以硫酸钾的形式存在于二氧化钛中;第二,氢氧化钾与水合二氧化钛反应生成钛酸钾,钾以四钛酸钾、六钛酸钾或者八钛酸钾形式存在于二氧化钛中;第三,氢氧化钾先与水合二氧化钛中残留的硫酸反应生成硫酸钾,然后硫酸钾再与水合二氧化钛反应成钛酸钾,最后钾以四钛酸钾、六钛酸钾或者八钛酸钾形式存在二氧化钛中。

由图2可知,经过从水合二氧化钛到二氧化钛

整个转变过程后,最终产物是金红石型二氧化钛和硫酸钾两种,说明氢氧化钾加入体系中发生了第一种反应,排除了第二和第三种反应,因此氢氧化钾加入到水合二氧化钛中发生的反应为 $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,煅烧后钾元素在初品中以 K_2SO_4 稳定存在。

2.2 氢氧化钾对水合二氧化钛浆料粘度的影响

向体积500 mL及浓度为375 g/L的二洗偏钛酸浆料中参加不同量氢氧化钾,采用Brookfield viscometer的63号转子,转速调至30 r/min检测浆料的粘度,结果见图3。

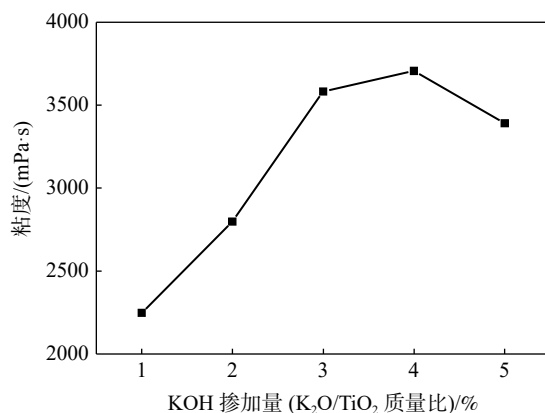


图3 氢氧化钾添加量与偏钛酸粘度的关系

Fig. 3 Relationship between the addition of KOH and the viscosity of hydrated titanium dioxide

由图3可知,同一个转子在相同转速下,随着氢氧化钾加入量的增加,粘度先增加后降低。偏钛酸浆料是固液混合体系,为了便于分析说明,分为液相粘度、液固两相粘度和固体粘度三部分讨论。

体系中的液体是电解质溶液,对于稀释电解质溶液适用Jones-Dole关联式^[4]。

$$\eta_p/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + B(\sqrt{c})^2 + D(\sqrt{c})^4 \quad (1)$$

式中, η_p 为溶液的粘度,mPa·s; η_0 为溶剂(水)的粘度,25 °C水的粘度为0.893 7 mPa·s; c 为溶液的浓度,mol/L。A、B、D为常数,氢氧化钾加入体系后生成了 K_2SO_4 ,则 $A=0.013 5(\text{mol/L})^{-1/2}$, $B=0.193 7(\text{mol/L})^{-1}$, $D=0.032(\text{mol/L})^{-2}$ 。

液固两相粘度利用巴钦斯基提出的经验方程^[5]来估算。

$$\eta_m = \eta_0(1 + 4.5\phi) \quad (2)$$

式中, η_m 为混合物的粘度,mPa·s; η_0 为纯液体的粘度,mPa·s; ϕ 为固相的体积分数。

结合试验过程中氢氧化钾的添加量,利用式(1)和式(2)计算体系液相、液固两相粘度,见图4。

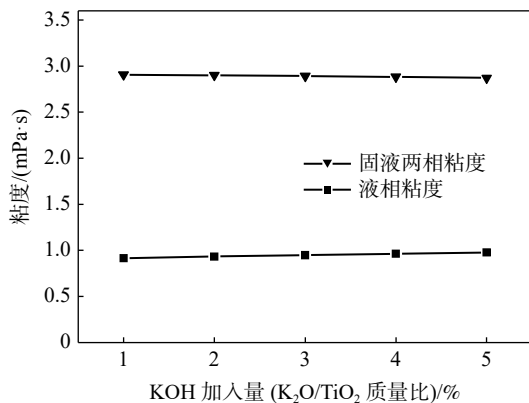


图 4 水合二氧化钛体系中液相及固液两相粘度

Fig. 4 Liquid and solid-liquid two-phase viscosity in hydrated titanium dioxide system

由图 4 可知, 氢氧化钾加入体系后纯溶液粘度随之增加, 但增幅较小, 因此液相对体系粘度的贡献较小。液固两相粘度利用巴钦斯基提出的经验方程估算可得粘度小于 $3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 而实际上试验测得体系的粘度在 $1\,500 \sim 4\,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。由此可知, 固相对体系粘度的贡献远远大于液相和固液两相。

水合二氧化钛固体颗粒带有一定的正电荷, 电位越高电性越强, 颗粒间电斥力越强, 粘度越小, 反之电位越低电性越弱, 颗粒间电斥力越小, 粘度越大。体系电位与氢氧化钾加量关系见图 5。由图 5 可知, 随着氢氧化钾溶液加入到偏钛酸体系中, 体系电位越来越低, 当 KOH 掺加量约 5% 时, 体系电位由正电荷转为负电荷, 此时粘度最强, KOH 掺加量继续增多, 体系负电荷越来越多, 从而使粘度不断降低。体系粘度的大幅度变化是氢氧化钾加入体系后,

OH^- 夺取了固相水合二氧化钛颗粒中的 H^+ , H^+ 转移水解成“羟桥”, “羟桥”的 H^+ 再转移成“氧桥”, 固相水合二氧化钛由于 H^+ 的转移由带正电荷变为带负电荷, 电荷的电斥力变化引起体系粘度的变化。综上所述, K^+ 对偏钛酸体系粘度变化贡献较小, OH^- 是影响体系粘度的主因。

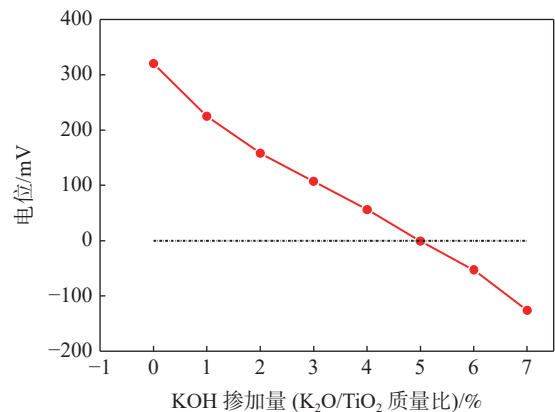


图 5 电位与氢氧化钾加量关系

Fig. 5 Relation between potential and KOH addition

2.3 KOH 对 TiO_2 颗粒的影响

在硫酸法制备钛白粉行业中, 钾盐的加入量通常很少, 但它却对产品质量影响较大, 根据行业内通常用量, 本试验选择加入量 $0.12\% \sim 0.68\%$, 同一批次二洗偏钛酸分成五份, 分别加入不同比例 KOH, 样品置于马弗炉中采用三段控温煅烧制度, 煅烧至金红石含量合格。样品电镜照片及煅烧温度如图 6 所示。

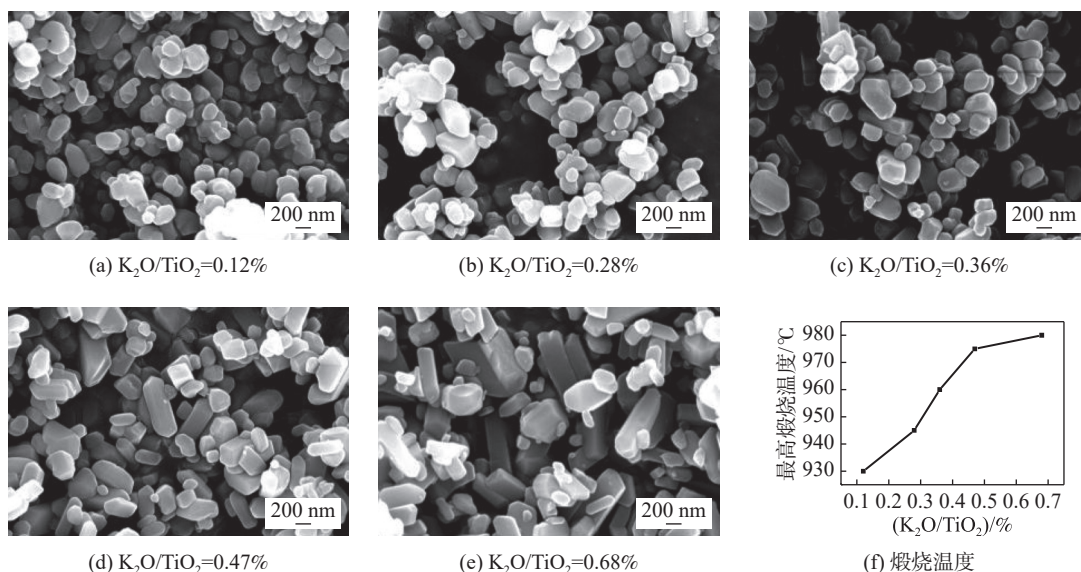


图 6 电镜照片和煅烧温度

Fig. 6 Electron microscope photos and exercise temperature

2.3.1 KOH 对 TiO_2 颗粒长径比的影响

根据电镜照片统计颗粒的长径比, 见表 1。

表 1 样品颗粒长径比分布
Table 1 Length-diameter ratio distribution of samples

序号	$(\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2)/\%$	长径比分布	平均长径比
1	0.12	1.0 ~ 2.2	1.35
2	0.28	1.0 ~ 3.4	1.42
3	0.36	1.0 ~ 4.0	1.48
4	0.47	1.0 ~ 4.4	1.62
5	0.68	1.0 ~ 4.6	1.73

由表 1 可知, 随着样品中 $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 质量比的增加, 颗粒长径比分布范围越来越宽; 随着钾含量的增多, 样品平均长径比不断增大, 当钾盐含量为 0.12% 时, 样品球形度较佳。当钾盐含量为 0.28% 时, 样品多数是球形。当钾盐含量为 0.36% 时, 颗粒主要是球形或椭球形, 偶尔出现长条形。当钾盐含量为 0.47% 时, 样品长条形颗粒明显增多。当钾盐含量为 0.68% 时, 样品长条形颗粒进一步增多。

硫酸法制备金红石型钛白粉过程中, 首次获得水合二氧化钛(具有微弱的锐钛型结构), 经过煅烧先转化成锐钛型 TiO_2 , 然后转化成金红石型 TiO_2 。在锐钛型向金红石型转化过程中, 锐钛型 TiO_2 稳定结构时 O^{2-} 的配位数是 3, 暴露在表面的(101)面氧

为桥氧, 配位数为 2, 因此氧有吸附钾离子的可能性, 见图 7。

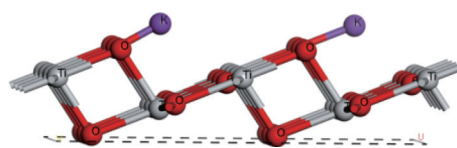


图 7 Anatase TiO_2 米勒面(101)面吸附钾离子示意
Fig. 7 Schematic diagram of anatase TiO_2 Miller face (101) adsorbing K^+

如图 7 所示, “ K^+ ” 吸附在暴露表面的(101)面上, 从而阻碍了二氧化钛表面的 Ti-O 构晶离子通过表面迁移, 控制了晶粒逐步长大, 但随着煅烧温度的增高提供了足够的动力, 促使样品向着金红石型二氧化钛转化, 金红石型二氧化钛属于四方晶系(Tetragonal), 由 Ti-O 八面体以共棱的方式排成链状, 晶胞中心的链和四角的 Ti-O 八面体链的排列方向相差 90° 链与链之间是 Ti-O 八面体以共顶相连^[6], (110)面衍射最强。因此添加氢氧化钾越多促使金红石二氧化钛成型性越好, 越易成长条形。因此钾盐会显著影响颗粒形貌。

2.3.2 KOH 对 TiO_2 颗粒粒径分布的影响

根据电镜照片统计样品的粒径分布, 见表 2 和图 8。

表 2 样品粒径分布
Table 2 Size distribution of samples

$(\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2)/\%$	粒度(nm)占比/%									
	<150	150 ~ 200	200 ~ 250	250 ~ 300	300 ~ 350	350 ~ 400	400 ~ 450	450 ~ 500	500 ~ 550	>550
0.12	7.53	18.28	20.43	17.2	21.51	8.6	2.15	0	2.15	2.15
0.28	7.2	20.8	22.4	11.2	13.6	7.2	7.2	3.2	0.8	6.4
0.36	5.41	10.81	13.51	31.08	10.81	6.76	6.76	8.11	1.35	5.4
0.47	9	9	17	22	16	5	2	5	4	11
0.68	16.83	21.29	19.31	11.39	8.91	8.42	4.46	1.98	0.99	6.44

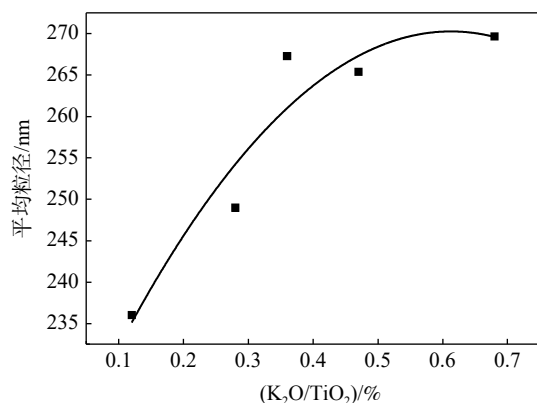


图 8 样品平均粒径
Fig. 8 Average size of samples

由表 2 和图 8 可以看出, 随着氢氧化钾添加量增多, 样品的平均粒径不断增大; 随着氢氧化钾添加量增多, 样品小于 150 nm 的小颗粒占比先降低后增加。氢氧化钾加量为 0.36% 时, 平均粒径为 267.28 nm, 小于 150 nm 颗粒占比仅为 5.41%, 250 ~ 300 nm 范围内颗粒最多, 比例 31.08%, 颗粒粒径分布非常集中。当氢氧化钾添加量较多时, 例如 0.47% 和 0.68%, 小颗粒和大颗粒之和占比超过 20%。

3 结论

1) 氢氧化钾加入二洗偏钛酸中, 从水合二氧化

钛转变到二氧化钛整个过程中, 氢氧化钾与二洗偏钛酸中残留的硫酸发生反应, 生成硫酸钾, 硫酸钾沸点 $1\,069\text{ }^\circ\text{C}$ 较稳定, 在煅烧过程中钾元素一直以 K_2SO_4 稳定存在, 最终钾以硫酸钾的形式存在于二氧化钛中。

2) 氢氧化钾加入体系后, OH^- 夺取了固相水合二氧化钛颗粒中的 H^+ , H^+ 转移离解成“羟桥”, “羟桥”的 H^+ 再转移成“氧桥”, 固相水合二氧化钛由于 H^+ 的转移所带正电荷越来越低, 因此粘度越来越大, 当添加到电位为零时, 体系粘度最大。随着氢氧化

钾添加量再继续增多, 水合二氧化钛所带电荷由正电荷变为负电荷后, 随着所带负电荷增多, 电斥力会使粘度逐渐降低。

3) 氢氧化钾加入体系转化为硫酸钾, 大量 K^+ 吸附在锐钛矿 TiO_2 米勒面(101)面上, 阻碍了表面的 Ti-O 构晶离子通过表面迁移, 随着煅烧温度的提高, 为金红石晶型转化提供了足够的动力, 促使样品向着(110)面衍射强金红石型二氧化钛转化, 从而影响颗粒的形貌和粒径。

参考文献

- [1] Ma Weiping. Effect of potassium hydroxide on calcination of metatitanic acid[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(4): 35.
(马维平. 偏钛酸煅烧过程中氢氧化钾作用研究[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(4): 35.)
- [2] Pei Run, Shen Zongqi, Wu Yongbao, *et al.* Production of titanium dioxide by sulfuric acid process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 157.
(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: 157.)
- [3] Tang Zhenning. Production and environmental control of titanium dioxide[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 111.
(唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 111.)
- [4] Wu Derong, Wang Zhen'an, Wang Jiangyi, *et al.* Chemical process design manual (Volume I)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 1242.
(吴德荣, 汪镇安, 王江义, 等. 化工工艺设计手册(上册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 1242.)
- [5] Bamforth A W. Industrial crystallization[M]. London: Leonard Hiu, 1965: 142-163.
- [6] Lu Peiwen. Fundamentals of inorganic materials science[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1996: 42.
(陆佩文. 无机材料科学基础[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996: 42.)

编辑 杨冬梅

攀钢球形钛粉示范线成功实现联动试车

(1月4日消息)近日, 攀钢成都材料院负责建设的增材制造用球形钛合金粉末示范线成功实现联动热负荷试车。目前设备运转稳定, 首次联动热负荷试车制备的增材制造用钛合金粉末($-53\text{ }\mu\text{m}$)收得率达30%, 霍尔流速为33 s/50 g, 粉末产品技术指标良好, 后续将进一步优化工艺, 尽快实现示范线的达产达效。

本项目建设有两台雾化制粉炉、一套氩气回收装置、一套钛粉后处理系统。项目投产后, 每年可生产15~53 μm 球形钛合金粉末10 t, 创造经济效益上千万元。该项目的建设是以成都材料院“科改示范行动”为依托, 锚定航空航天、医疗领域关键核心“卡脖子”难题, 以推动攀西地区钒钛资源高附加值利用, 助力攀钢产业转型升级, 切实为鞍钢集团打造产业发展“第三极”贡献力量。

摘自 <https://www.cnfeol.com/tai/n-3.aspx>