

金红石型钛白不同初品湿磨分散性能研究

杨 芳, 刘 婵*, 路瑞芳, 石瑞成

(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)

摘 要:以四种工业钛白粉辊压磨初品为原料, 研究锌铝两系金红石钛白初品在不同打浆浓度条件下的湿磨分散性能, 通过浆料粘度、分散稳定性、分散粒度及上清液电导率表征分散性能的差异。结果表明: 同等硅酸钠分散工艺下, 锌系初品分散性能均弱于铝系初品, 且浆料粘度随打浆浓度升高而增大; 各锌系初品的极限打浆浓度差异较大, 硅酸钠加量为 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 质量比 0.30% 时, 锌系初品 B 极限分散浓度可达 500 g/L, 但仍未达到铝系初品水平。低浓度状态下, 各初品浆料中存在更多的小粒子, 分散更加稳定, 随着打浆浓度升高, 浆料分散稳定性随之降低; 粘度更低的浆料沉降比更高, 即分散稳定性越差。各类初品表面电荷量各不相同, 表面电荷更多的初品其粘度更低。

关键词: 钛白粉; 锌系; 铝系; 分散性能; 硅酸钠

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)04-0029-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.04.005

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Research on wet gringding dispersion properties of different rutile TiO_2 initial products

Yang Fang, Liu Chan*, Lu Ruifang, Shi Ruicheng

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

Abstract: In this work, four kinds of industrial TiO_2 initial products were used as raw materials to study the wet gringding dispersion of Zn series TiO_2 and Al series TiO_2 at different concentrations. Then, the difference of dispersion properties was analyzed by the characterization of slurry viscosity, dispersion stability, particle size and supernatant conductivity. The results show that the dispersibility of Zn series products is weaker than that of Al series products under the same sodium silicate dispersion process, and the slurry viscosity increases with the increase of beating concentration. The limit beating concentration of each Zn series products is different. When Na_2SiO_3 addition is 0.30% of the mass ratio of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, the highest dispersion concentration of Zn series B can reach 500 g/L, but it still can not reach the level of Al series products. At low concentrations below 300 g/L, there are more small particle size particles in each product, so the dispersion is more stable. With the increase of concentration, the dispersion stability of slurry decreases. The lower the viscosity of the slurry, the worse the dispersion stability. The amount of surface charge of all kinds of raw materials varies, and TiO_2 with more surface charge has lower viscosity.

Key words: TiO_2 powder, Zn series, Al series, dispersion property, sodium silicate

收稿日期: 2023-12-05

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: 杨芳, 1994 年出生, 女, 四川攀枝花人, 工程师, 主要从事硫酸法钛白后处理工艺开发及应用研究, E-mail: yangf9329@163.com; * 通讯作者: 刘婵, 1987 年出生, 女, 河南郑州人, 高级工程师, 主要从事钛白工艺优化和新产品开发工作, E-mail: liuc870216@163.com。

0 引言

硫酸法钛白后处理主要包括中间粉碎及包膜^[1], 经过粉碎湿磨后, 钛白初品颗粒处于良好的分散状态, 能保证包膜过程中有效进行单颗粒表面沉积改性, 展现其优异的颜料性能和应用特性, 因此, 湿磨分散工艺的优劣是整个后处理的首要技术问题, 直接影响产品质量。工艺流程主要为煅烧后颗粒经辊压磨或雷蒙磨进行干基初步粉碎, 再经润湿高速打浆、湿球磨、砂磨后, 得到一定粒径分布的初品浆料^[2-3]。目前, 国内金红石型钛白粉均采用锌盐和铝盐分别与煅烧品种、钾盐、磷盐搭配形成常用锌系、铝系两大类。中粉分散浆料稳定性的影响因素包括分散相、分散剂、分散介质和外加机械力四大类。其中, 在钛白初品水浆的研磨过程中加入的分散剂决定了最佳分散相浓度和外加机械力参数, 极大地影响了浆料分散效果, 对浆料粘度影响显著, 进而决定了湿磨效率。

目前国内钛白企业综合考虑安全环保、产品质量控制及生产成本等方面, 主要使用硅酸钠作为湿磨阶段分散剂^[3], 硅酸钠对锌、铝两系不同盐处理方案的钛白初品分散性能的影响尚未见到详细对比研究。工业生产中面临相同分散工艺下, 一些产品打浆浓度偏低, 浆料粘度大, 锌、铝两系初品分散性能差异大等问题, 是制约初品湿磨分散效果的重要因素, 因此有必要深入研究硅酸钠对钛白锌、铝两系初品分散性能的影响, 以此指导在生产过程中湿磨效率的提升及产品整体质量的有效改善。

1 试验部分

1.1 试验原料与设备

主要原料: 金红石型钛白粉辊压磨料(取自攀枝花某钛白粉厂)、硅酸钠原液(SiO_2 : 279.80 g/L; Na_2O : 93.7%), 表 1 为 A、B、C、D 四支初品的基本性质。

试验中涉及的主要设备如表 2 所示。

表 1 钛白粉初品元素含量、比表面积及粒径
Table 1 The element content, specific surface area and particle size of initial TiO_2 products

编号	w/%								比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	粒径/nm
	P	S	Fe	Zn	K_2O	Al_2O_3	P_2O_5	ZnO		
A	0.078	0.05	<0.01	0.083	0.234	<0.01	0.178 7	0.103 3	6.505±0.012 8	2.217 8
B	0.074	0.033	<0.01	0.083	0.199	<0.01	0.169 5	0.103 3	5.983±0.032 5	2.204 8
C	0.127	0.037	<0.01	<0.01	0.282	0.318	0.291 0		5.950 1±0.042	2.193 3
D	0.057	0.135	<0.01	0.076	0.272	<0.01	0.130 6	0.094 5	5.647±0.028 8	2.209 3

表 2 主要试验设备
Table 2 The main experimental devices

设备名称	生产厂家	型号
电导率仪	上海仪电科学仪器有限公司	DDSJ-318T
流变仪	标格达精密仪器(广州)有限公司	BGD 157/TS
离心机	北京时代北利离心机有限公司	GT10-2
立式砂磨机	Shenzhen INVT Electric Co., Ltd	CHE1000R7G-S2
搅拌器	上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司	H2010G
比表面仪	Micromeritics Instrument Crop	Gemini VII
激光粒度仪	Malvern Instruments Ltd	Mastersizer 3000

1.2 试验方法

1.2.1 钛白粉初品打浆浓度试验

选取 A、B、C、D 四支钛白粉辊压磨料, 将辊压磨初品分别打浆为浓度 300、400、500 g/L 的浆料,

固定 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 质量比为 0.30%, 加入硅酸钠液体浓度为 100 g/L, 浆料混合搅拌 30 min 后, 置于立式砂磨机 3 000 r/min 搅拌 30 min, 随后使用目筛过滤, 待浆料稳定后, 在搅拌状态下取样品浆料检测分散性能(分散稳定性、分散粒度、浆料粘度、电导率)。

1.2.2 检测方法

粘度: 取适量砂磨后浆料测量其粘度值, 选择合适量程的转子连接转头, 测量浆料粘度。

分散粒度: 根据浆料浓度, 准确量取 0.2 g 样品, 加入 50 mL 六偏磷酸钠稀释液(50 g/L, 以五氧化二磷计算), 超声 10 min 后取 5.0 mL 浆液, 继续用 50 mL 六偏磷酸钠稀释液稀释, 超声 1~2 min; 再取 5.0 mL 浆液, 用 100 mL 六偏磷酸钠溶液稀释, 搅拌或超声 30 s 左右, 得到待测溶液, 打开激光粒度仪, 预热 30 min 后进行粒度检测。

分散稳定性: 沉降试验中在 50 mL 比色皿中加入搅拌均匀的浆料, 记录浆料高度, 静置沉降 24 h 后明显分层, 量取上清液高度, 默认为未沉降高度, 其与浆料总高度的比值即为沉降比, 如式(1)所示, 并记录上层浑浊度。

$$\gamma = \frac{M-m}{M} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m 为未沉降高度, cm; M 为浆料总高度, cm; γ 为沉降比。

清液电导率: 分别取 30 mL 均匀浆料于离心管中, 10 000 r/min 高速离心 0.5 h 后吸取浆料澄清上清液, 使用电导率仪测量上清液电导率。

2 结果与讨论

2.1 不同打浆浓度对粘度的影响

钛白粉初品良好的分散性拥有较低的粘度, 在低粘度环境下会提高砂磨效果^[4], 以钛白浆液粘度值表征湿磨分散性能。选取四种不同钛白粉初品经打浆、砂磨程序后, 研究硅酸钠对锌铝两系钛白粉初品不同打浆浓度条件下分散性能差异性的影响, 结果如图 1 所示, 随着初品打浆浓度升高, 铝系初品 C 粘度均保持在较低水平, 锌系初品 B 的粘度在在锌系产品中最低, 锌系初品 A、D 粘度随打浆浓度几乎呈线性增大, 500 g/L 浓度时二者粘度均达到了 1 000 mPa·s 以上。结果表明, 不同锌系初品的极限打浆浓度差异较大, 且均低于铝系初品。

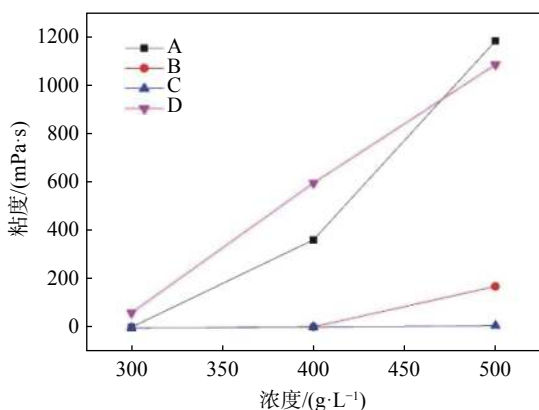


图 1 浆料粘度与打浆浓度的关系

Fig. 1 The change of slurry viscosity with concentration

有研究表明, 在 TiO_2 晶型转化过程中, 在一定加量范围内, $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 可进入 TiO_2 晶格中替换八面体中的 Ti 离子^[5], Zn 和 Al 两种低价金属元素的掺杂直接导致了锌铝两系初品晶体杂质缺陷的差异化, 且钛白初品浆料中二次粒子的粒径及形成的结构与

一次粒子紧密相关^[6]。根据文献报道由一次粒子团聚形成的二次粒子的粒径、分散性、比表面积等性质较一次粒子都有很大的不同^[7-9]。因此锌铝两系初品浆料中钛白粉粒子性质、状态具有本质差异性, 团聚的二次粒子将放大锌铝两系钛白粉初品的区别, 从而引起同等试验条件下两系初品浆料粘度值差异。

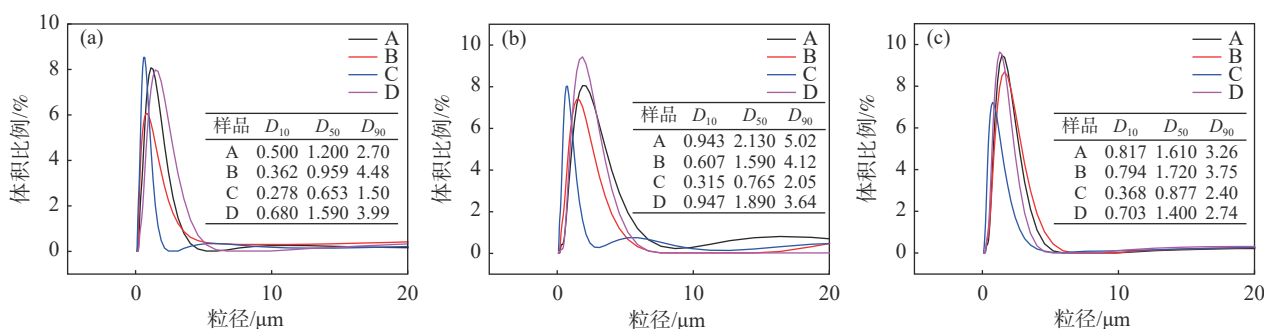
2.2 不同打浆浓度对分散粒度的影响

不同打浆浓度对钛白分散粒度的影响试验的结果如图 2 所示, 三种浓度条件下, 铝系 C 粒径分布宽度均较窄, 与锌系的 A、B、D 三支产品差异明显, A、B、D 分布宽度基本一致。300 g/L 低浓度状态下, A、B、C、D 四支产品 TiO_2 颗粒粒径均明显低于 400、500 g/L 条件下粒径; B、C、D 三支产品的 TiO_2 颗粒粒径随浓度增大而增大, A 在打浆浓度 400 g/L 时, 颗粒团聚粒径最大。结果表明, 铝系在同等分散工艺条件下, 300 ~ 500 g/L 范围的浓度变化对颗粒团聚行为影响较轻微, 颗粒重力作用改变不大, 分散更加稳定。

2.3 不同打浆浓度对分散稳定性的影响

砂磨后浆料经过 24 h 静置沉降, 不同初品的沉降结果如图 3 和表 3 所示。由图 3 可知, 浆料的沉降比随着浓度的升高而降低, 铝系 C 沉降比最高。在 300 g/L 时, B 的沉降比达到了 C 的水平, 但随着浓度升高沉降比降低更为明显。D 的沉降比最低, 达到 400 g/L 以上时几乎不沉降。

24 h 沉降后, 观察上清液的浑浊度, 由表 3 可知, 打浆浓度与上清液浑浊度基本呈负相关, B 的分散状态与铝系的 C 接近, 而 D 的上清液浑浊度最低。由溶液化学分析可知, 在硅酸钠水溶液中, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 作为主要组分^[10]可吸附在 TiO_2 表面, 产生表面羟基化, 引入更多 OH^- , 导致钛白粉表面负电位增加, 颗粒表面 Zeta 电位绝对值越大, 颗粒间静电斥力增大, 颗粒分散性变好。根据 DLVO 经典理论, 结合重力作用, 浆料中更小的钛白粉粒子将稳定悬浮在浆料上部, 不易沉降, 静置沉降上清液浑浊度增大。试验结果表明锌铝两系初品均在低浓度浆料中存在更多的小粒子, 分散更加稳定。粒子可分为一次粒子、二次粒子, 通常二次粒子是由一次粒子通过物理、化学等合适的作用相互结合而形成团聚体^[9], 而在钛白粉初品浆料中, 因其 TiO_2 极高的表面能, 粒子多为二次粒子及其团聚体, 因此, 表 3 表明 B、C 两支产品分散性最佳, 团聚行为较其余产品更弱, 分散性稳定性最佳。



(a) 浆料浓度为 300 g/L 时的粒径分布; (b) 浆料浓度为 400 g/L 时的粒径分布; (c) 浆料浓度为 500 g/L 时的粒径分布

图 2 不同打浆浓度对钛白分散粒度的影响

Fig. 2 Particle size distribution at different concentration

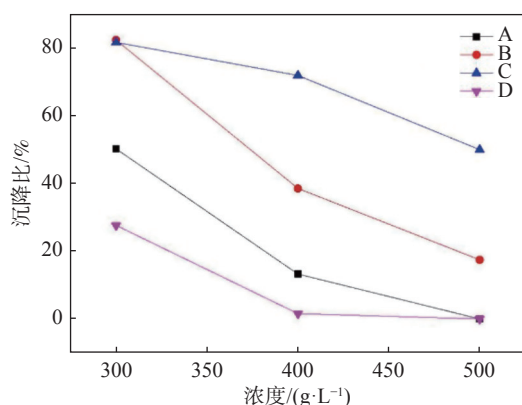


图 3 浆料浓度与沉降比的关系

Fig. 3 The change of slurry settling ratio with concentration

表 3 砂磨浆料静置沉降上清液浑浊度

Table 3 The turbidity of supernatant of slurry after settling

打浆浓度/(g·L ⁻¹)	A	B	C	D
300	▲▲▲▲▲	▲▲▲▲▲	▲▲▲▲▲	▲
400	▲▲▲▲	▲▲▲▲	▲▲▲▲	
500		▲▲▲	▲▲▲	

注: ▲表示上层清液浑浊度, 个数越多越浑浊。

2.4 不同打浆浓度对颗粒表面电荷量的影响

将浆料离心得到透明清液, 检测上清液的电导率, 从而对比分析同一分散工艺下, 不同初品的表面电荷差异, 结果如图 4 和表 4 所示。由图 4 可知, 不同初品上清液电导率大小依次为 $D > C > A > B$, 表明锌系初品 B 的表面电荷最多, D 最少。结合本试验中浆料粘度与打浆浓度试验结果, 锌系初品的表面电荷量与其不同浓度时的浆料粘度呈负相关, 根据经典 DLVO 理论, 微细粒在溶液中相互接近时, 颗粒间的范德华相互作用能和静电相互作用能决定了分散体系的稳定性, 因此锌系产品钛白粉粒子表面

电荷量是影响分散粘度的显著原因。同样浓度条件下, 表面电荷相对更少的铝系初品 C 粘度反而明显低于表面电荷更多的锌系初品 B, 在浓度升至 500 g/L 时尤为明显, 可证明铝系初品 C 的颗粒间吸引力远小于锌系的 B。可能是由于铝盐掺杂形式较锌盐更加复杂多样, 因此导致表面电荷及其表面能大小不能与锌系初品进行同比。

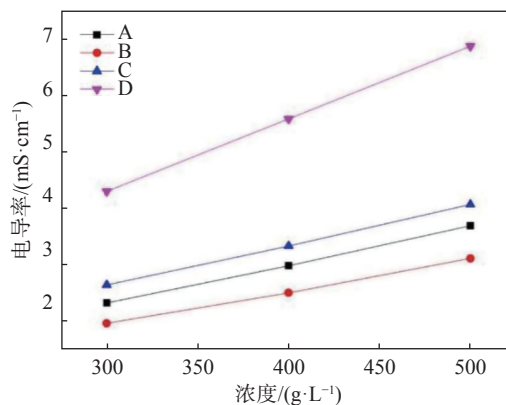


图 4 体系上清液电导率与打浆浓度的关系

Fig. 4 The change of conductivity of supernatant with concentration

表 4 上清液电导率-打浆浓度线性拟合结果

Table 4 The fitting results of supernatant conductivity and concentration

编号	线性拟合公式	R^2
A	电导率 = $0.2567 + 0.006850 \times \text{浓度}$	1
B	电导率 = $0.2210 + 0.005755 \times \text{浓度}$	0.999
C	电导率 = $0.4867 + 0.007150 \times \text{浓度}$	1
D	电导率 = $0.4300 + 0.012900 \times \text{浓度}$	1

由表 4 结果可知, 不同初品的清液电导率随浆料浓度增加的量变不同, 即线性拟合的系数大小不同。其中, 锌系初品 B 的线性系数最小, 而 D 最大;

这与初品表面电荷多少形成了明显的负相关。清液电导率线性系数变化规律表明表面电荷越多的粒子在其打浆浓度升高时,表面附近会吸引更多的电荷,其双电层斥力也随之增加得更加显著。电荷稳定理论认为 Zeta 电位与颗粒双电层厚度有直接关系,而双电层的厚度与分散剂的吸附量有关^[1],在分散剂工艺一致的情况下,引起分散性能差异的主导因素之一可能为粒子表面本身电荷量。

综上所述,铝系初品分散性能明显强于锌系初品,分散效率更高,但粘度大的浆料因粒子间吸引力为主导,可吸附溶液中更多水分子,因而分散更稳定;而在分散剂添加比例相同时,表面电荷更多的初品的粘度则更低。试验中两类初品及同类初品展现出的显著差异可能与锌铝两系初品中 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 的掺杂对晶体结构的影响及两类初品二次粒子性质(密度、电荷量等)的差异性密切相关,详细分散机理有待进一步探究。

3 结论

1)同等硅酸钠分散工艺下,锌系初品分散性能均弱于铝系初品;不同锌系初品的极限打浆浓度差异较大。硅酸钠加量为 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 质量比 0.30% 时,锌系初品 B 极限分散浓度可达 500 g/L,但仍未达到铝系初品水平。

2)低浓度状态下,锌铝两系初品浆料中存在更多的小粒径颗粒,分散更加稳定,随着打浆浓度升高,浆料分散稳定性随之降低;粘度更低的浆料沉降比更高,即分散稳定性越差。

3)初品表面电荷量各不相同,相同分散工艺下,锌系产品钛白粉粒子表面电荷量是影响分散粘度的主要因素之一,表面电荷更多的初品的粘度更低,分散体系稳定性较差。

4)湿磨分散中,将两系初品 TiO_2 较小粒径的粒子量调整在适当范围内,同时提高锌系初品表面电荷量,将有效提升湿磨效率,改善产品整体质量。

参考文献

- [1] Liu Yong, Wang Zhenying, Guo Rufeng. Selection and optimization of crushing equipment for solid particles during titanium dioxide production[J]. Paint & Coatings Industry, 2015, 45(12): 28-33.
(刘勇,王振英,郭如峰. 钛白粉生产中固体颗粒粉碎设备的选型及技术优化[J]. 涂料工业, 2015, 45(12): 28-33.)
- [2] Wang Haibo, Wang Bin, Du Jianqiao, et al. Research on sand milling process of rutile titanium white[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(4): 35-39.
(王海波,王斌,杜剑桥,等. 金红石型钛白砂磨工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(4): 35-39.)
- [3] Zhou Hua. Analysis of factors affecting wet grinding particle size in titanium dioxide production[J]. Modern Chemical Research, 2021(19): 25-26.
(周华. 影响钛白粉生产湿磨粒径的因素分析[J]. 当代化工研究, 2021(19): 25-26.)
- [4] Cai Hong, Wang Zhenyao, Zhang Gancheng, et al. Effect of the surface structure of quartz powder on the morphology of empty secondary particles in calcineite[J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, 14(3): 431-436.
(蔡红,王贞尧,张干诚,等. 石英微粉表面结构对硬硅钙石中空二次粒子形貌的影响[J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 431-436.)
- [5] Jiang Guimin, Yan Jikang, Yang Gang, et al. Influencing factors of crystal phase transformation ($A \rightarrow R$) of TiO_2 [J]. Material Guide, 2016, 30(19): 95-99.
(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): 95-99.)
- [6] Cho J, Lee J G, Kim B, et al. Effect of P_2O_5 and AlPO_4 coating on LiCoO_2 cathode material[J]. Chem. Inform, 2003, 34(45): 3190-3193.
- [7] Takahashi K, Yamasaki N, Mishima K, et al. Coating of pulp fiber with xonotlite under hydrothermal conditions[J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21(19): 1521-1523.
- [8] Katsumata H, Kaneco S, Matsuno R, et al. Removal of organic polyelectrolytes and their metal complexes by adsorption onto xonotlite[J]. Chemosphere, 2003, 52(5): 909-915.
- [9] Ko Y M, Kwon W T, Kim Y W. Development of Al_2O_3 - SiC composite tool for machining application[J]. Ceramics International, 2004, 30(8): 2081-2086.
- [10] Sun Chuanyao. Principle of silicate mineral flotation [M]. Beijing: Science Press, 2001.
(孙传尧. 硅酸盐矿物浮选原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.)
- [11] Tang Liming, Lü Shaohua, Chen Jiujun, et al. Adsorption and zeta potential analysis of titania pigment and polyacrylic dispersant water system[J]. Chemical World, 2005, 46(6): 325-327.
(唐黎明,吕少华,陈久军,等. 钛白粉与分散剂水性体系的吸附和 Zeta 电位研究[J]. 化学世界, 2005, 46(6): 325-327.)