

# 金红石型钛白粉生产过程中煅烧晶种的制备与应用

赵岩<sup>1,2</sup>, 王丽娜<sup>1</sup>, 齐涛<sup>1</sup>, 初景龙<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程院重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**以偏钛酸为原料,经碱解反应、水解反应、一次洗涤、中和反应、二次洗涤、酸溶反应,低温下制备了高活性金红石型 TiO<sub>2</sub> 煅烧晶种,并将其用于盐处理过程,考察了晶种添加量和煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 晶型转化的影响.结果表明,在酸溶温度 100℃、浆液浓度(以 TiO<sub>2</sub> 计)90~120 g/L、酸/钛质量比 0.3~0.5、酸溶时间 90~120 min 的条件下,反应产物为金红石型 TiO<sub>2</sub> 含量 90% 以上的晶种溶胶,且稳定性良好.在盐处理阶段,当晶种加入量 3%~5% (ω)、煅烧温度 900℃、煅烧时间 2 h 时, TiO<sub>2</sub> 的金红石晶型转化率达 99% 以上.

**关键词:**煅烧晶种; 盐处理; 煅烧工艺; 二氧化钛

**中图分类号:** TQ134.1<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)04-0750-04

## 1 前言

钛白粉(TiO<sub>2</sub>)具有折射率高、消色力强、遮盖力大、耐候性强、分散性好、色泽好、物理化学性能稳定等优良特性,用钛白制造的涂料色彩鲜艳,用量省,品种多,漆膜寿命长,是应用最广的白色颜料<sup>[1]</sup>.钛白粉的性能指标主要有颜色、遮盖力、着色力、吸油量、颗粒形状、粒度分布和分散性等.金红石型钛白粉具有遮盖力大、消色力高和抗粉化性能强等优点,其光化学稳定性和光泽度均好于锐钛型钛白粉,是白色颜料中最好的品种,具有更大的实用价值.

2007 年我国钛白粉产量达到 86 万 t,98% 采用传统硫酸法工艺生产,钛液水解制得的偏钛酸需在高温下长时间煅烧才能转变为金红石型晶型,必将导致粒子团聚或烧结,造成产品晶格缺陷过多,晶粒过大且很硬,进而影响产品的分散性和颜料性能,同时高温操作给钛白生产带来一定困难<sup>[2]</sup>.因而,要得到性能优良的金红石型钛白粉,在生产过程中必须控制好偏钛酸转化的工艺条件<sup>[3-8]</sup>.将金红石型煅烧晶种加入煅烧前的偏钛酸中,在煅烧处理时,该晶种在钛白粉由锐钛型向金红石型转化的过程中起诱导转化的作用,从而降低了转化温度,同时使颜料粒子外形圆滑,颜料性能优越<sup>[9]</sup>.然而,金红石型煅烧晶种的制备工艺流程繁杂,一般均为钛白粉厂保密技术,相关文献报道很少,只有几篇专利<sup>[10-14]</sup>给出了简单的流程,制备条件范围很宽,且不同方法制备晶种的条件相差很大,一般很难重复其实验结果.

本工作采用工业偏钛酸为原料低温制备金红石型煅烧晶种,该方法合成温度低,生产成本低,能量利用

率高,常温下晶种溶胶存放一周左右无分层现象.将制备的煅烧晶种应用于钛白粉生产中,考察了煅烧晶种加入量和煅烧温度对金红石型 TiO<sub>2</sub> 转化的影响规律,确定了金红石型钛白生产中最优晶种加入量及煅烧温度.研究结果显示,加入自制的煅烧晶种后,煅烧温度 900℃ 时即可实现晶型的完全转化,自制煅烧晶种具有较高的活性,大大降低了金红石晶型转化温度,且改善了产品的颜料性能.

## 2 实验

### 2.1 原料

实验中所用 NaOH, HCl 均为分析纯,水为高纯水,偏钛酸由东佳集团提供.制备晶种的装置为 DF101S 型可控温油浴,搅拌转速由 D-8401-WZ 型数显控速搅拌机控制.煅烧工艺的反应装置为 SX<sub>2</sub>-4-13 型马弗炉.

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 煅烧晶种的制备

采用偏钛酸为原料,在高温油浴中与 50% NaOH 溶液共煮 2 h,随后加入一定量的高纯水稀释水解,反应时间为 0.5 h.将沉淀物反复洗涤、过滤,用水洗除去 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Na<sup>+</sup>.滤饼打浆,配成一定浓度的浆液,加入 10% 的盐酸进行中和反应,中和终点浆液的 pH 值为 3.5~4.0.将中和完全的浆液反复洗涤、过滤,直至滤液的 pH 值为 7~8.所得滤饼再次打浆,配成一定浓度的浆液,用 37% 的浓盐酸胶溶,反应一段时间后得到白色溶胶,即为金红石型煅烧晶种.该晶种溶胶具有较好的稳定性,可存放一个月不发生分层现象.具体工艺流程为碱解反应→水解反应→一次水洗→中和反应→二次水洗→酸

收稿日期: 2009-03-02, 修回日期: 2009-03-19

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)基金资助项目(编号: 2007CB613501); “十一五”国家科技支撑计划重大基金资助项目(编号: 2006BAC02A05); 中国科学院知识创新工程重要方向基金资助项目(编号: KGCX2-YW-214)

作者简介: 赵岩(1984-), 女, 山东省菏泽市人, 硕士研究生, 化学工艺专业; 齐涛, 通讯联系人, Tel: 010-62631710, E-mail: tqgreen@home.ipe.ac.cn.

溶反应→急冷, 如图 1 所示。

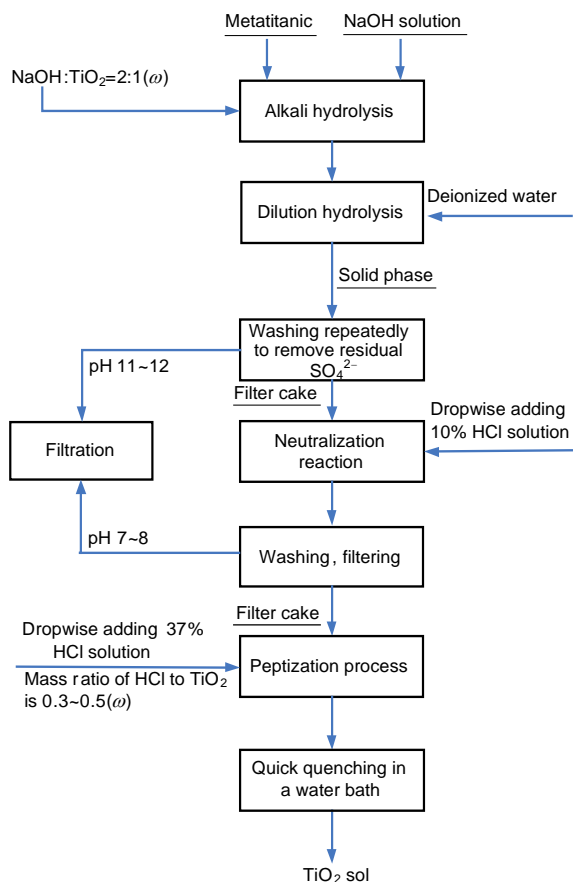


图 1 煅烧晶种制备流程图

Fig.1 Flow chart of the calcining seed preparation

### 2.2.2 煅烧晶种在偏钛酸煅烧中的应用

向水洗合格的偏钛酸中加入煅烧晶种, 用量为 1%~5% ( $\omega$ ), 在马弗炉中进行煅烧, 煅烧温度 700~900 °C, 煅烧时间 2 h, 得到白色固体, 将其研磨成细粉。不同煅烧温度不同晶种加入量分别做 3 组平行样, 取平均值。

### 2.3 仪器和分析方法

用 DELTA320 型梅特勒-托利多 pH 计测量溶液 pH 值, 用 X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 PANalytical)进行物相定性和结构分析, JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(日本 JEOL)观察颗粒形貌, 用 Simultix12 X 射线荧光光谱仪(XRF, 日本理学)测试物质组成。

(1) 粉末中金红石型  $\text{TiO}_2$  含量的计算。根据 XRD 谱图, 样品中金红石型  $\text{TiO}_2$  的含量  $X_R$  计算如下<sup>[15]</sup>:

$$X_R = (1 + 0.8I_A/I_R)^{-1}, \quad (1)$$

式中,  $I_A$ ,  $I_R$  分别为锐钛相  $\text{TiO}_2$  和金红石相  $\text{TiO}_2$  的 X 射线衍射强度。

(2) 晶种溶胶总钛含量的测定。在搅拌的情况下吸

取 5 mL 晶种溶胶, 置于 500 mL 锥形瓶中, 加 25 mL 20% 硫酸溶解后, 加浓盐酸 30 mL, 铝片 2 g, 装上液封管, 塞紧胶塞, 在液封管中加入  $\text{NaHCO}_3$  饱和溶液至容器体积的 2/3, 先小火加热, 待反应激烈时移开热源, 至反应渐缓时继续加热, 最后用较强火加热, 将溶液中的氢气赶净, 溶液清澈时离开热源, 用流水冷却至室温, 冷却后移去液封管, 迅速加入  $\text{NaHCO}_3$  饱和溶液, 立即用硫酸高铁铵标准溶液滴定至呈淡黄褐色为终点。

$$\text{晶种溶胶 TiO}_2 \text{ 含量(g/L)} = (N_1 V_1 \times 0.0799 / V_a) \times 1000, \quad (2)$$

式中,  $N_1$  为硫酸高铁铵溶液的浓度(mol/L),  $V_1$  为消耗的硫酸高铁铵溶液的体积(mL),  $V_a$  为所取试样的体积(mL), 0.0799 为  $\text{TiO}_2$  的物质的量。

(3) 煅烧晶种中有效酸浓度含量的测定。吸取晶种溶胶 2 mL 置于 500 mL 锥形瓶中, 加 50 mL 水, 2 滴甲基橙指示剂, 用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定至橙黄色即为终点。

$$\text{煅烧晶种中有效酸浓度(g/L)} = (N_2 V_2 \times 0.0365 / V_b) \times 1000, \quad (3)$$

式中,  $N_2$  为 NaOH 标准溶液的浓度(mol/L),  $V_2$  为消耗的 NaOH 溶液的体积(mL),  $V_b$  为所取试样体积(mL), 0.0365 为盐酸物质的量。

(4) 晶种溶胶的酸度系数( $F$  值)为有效酸浓度与总钛浓度的比值。

## 3 结果与讨论

### 3.1 煅烧晶种的性能指标

自制煅烧晶种的各项性能指标如表 1 所示。煅烧晶种浓度 90~120 g/L, 酸度系数 0.3~0.5, 根据 XRF 测试可知煅烧晶种中  $\text{TiO}_2$  含量为 99.273%。图 2, 3 为晶种溶胶 100 °C 烘干研成细粉后的 XRD 和 XEM 图, 从图 2 可见, 煅烧晶种的晶型以金红石型为主, 只有少量锐钛型。从图 3 可知产物为近球形, 粒径 20~30 nm, 且颗粒圆滑, 大小均匀。

表 1 煅烧晶种的性能指标

Table 1 The performance parameters of calcining seed			
Concentration of calcining seed (g/L)	Acidity coefficient, $F$	$\text{TiO}_2$ purity (% , $\omega$ )	Particle size (nm)
90~120 [Eq.(2)]	0.3~0.5 (XRD)	99.273% (XRF)	20~30 (SEM)

### 3.2 煅烧晶种在煅烧工艺中的应用

在一定的煅烧温度下煅烧 2 h, 晶种用量及煅烧温度对产品晶型的影响见图 4。由图可见, 当煅烧温度为 700 和 800 °C、晶种的加入量为 1%, 2%, 3%, 4%, 5% ( $\omega$ ) 时, 产品中金红石型  $\text{TiO}_2$  的含量很低; 升高温度到 850 °C, 随着晶种加入量的增大, 金红石型  $\text{TiO}_2$  含量逐渐

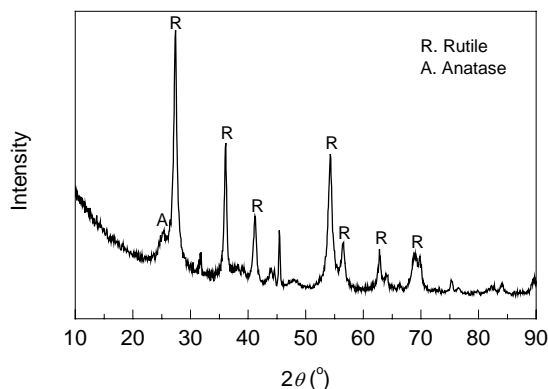


图2 煅烧晶种的 XRD 谱图  
Fig.2 XRD pattern of calcining seed

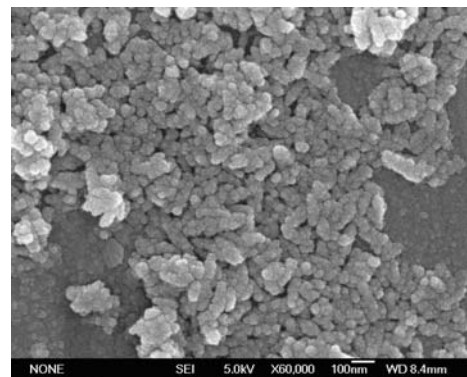


图3 煅烧晶种的形貌  
Fig.3 Morphology of calcining seed

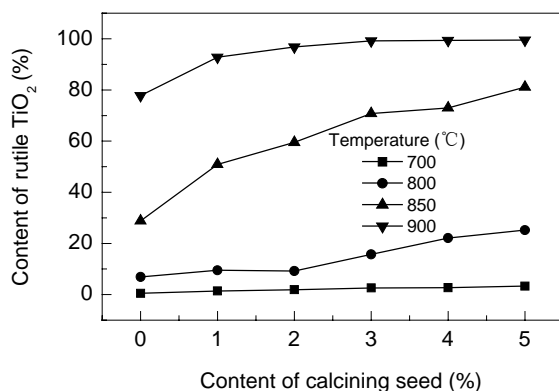


图4 不同煅烧温度下晶种用量对金红石相 TiO<sub>2</sub> 含量的影响  
Fig.4 Influence of content of calcining seed on the rutile content at different temperatures

增多, 当加入量为 5% ( $\omega$ ) 时, 金红石型 TiO<sub>2</sub> 含量可达 80%; 当煅烧温度升至 900 °C, 没有添加晶种的产品中金红石型 TiO<sub>2</sub> 含量接近 80%, 晶种加入量为 3% 时金红石型 TiO<sub>2</sub> 含量接近 100%, 继续增大晶种用量, 产品中

金红石型 TiO<sub>2</sub> 含量没有明显变化。

在金红石型钛白生产中, 必须控制金红石型 TiO<sub>2</sub> 转化率  $\geq 98.5\%$ 。实验结果表明, 当晶种加入量为 3%~5% ( $\omega$ )、煅烧温度为 900 °C、煅烧恒温时间为 2 h 时, 晶型转化率可达 99% 以上。

### 3.3 煅烧晶种对产品颜料性能的影响

从工厂中取部分未经盐处理的偏钛酸, 将其制备成浆液, 加入 1%~5% ( $\omega$ ) 晶种溶胶, 搅拌均匀, 洗涤过滤后在 900 °C 下煅烧 2 h, 测试产品的颜料性能, 如表 2 所示。可见晶种加入量为 3%, 4%, 5% 时, 产品的消色力和油相白度明显优于标样, 从而证实了晶种可以提高产品的消色力; 加入晶种对产品的干粉白度和吸油量都有明显的改善, 晶种加入量为 4% 时, 干粉白度和吸油量达到最优; 干粉白度与吸油量的变化趋势呈现出一定的规律性。一般来说, 干粉白度越小, 吸油量越大; 干粉白度越大, 吸油量越小。

表2 煅烧晶种对粉末产品消色力、油相白度、干粉白度和吸油量的影响

Table 2 Influence of content of calcining seed on lightening power, oil-phase whiteness, dried powder whiteness and oil absorption of the powder product

Parameter	Content of calcining seed (% , $\omega$ )					
	0	1	2	3	4	5
Lightening power		No difference from A <sup>1)</sup>	No difference from A	No less than A	No less than A	No less than A
Oil-phase whiteness		No difference from A	No difference from A	No less than A	No less than A	No less than A
Dried powder whiteness	95.92	96.29	96.21	96.38	96.49	96.25
Oil absorption (g/100 g)	23.58	22.52	22.66	22.77	20.57	21.50

Note: 1) A is the standard product obtained by calcining metatitanic acid without the seed.

### 3.4 诱导结晶原理对金红石型钛白粉形成过程的适用性

#### 3.4.1 诱导结晶原理

诱导结晶即在体系中加入晶种, 可缩短甚至取消成核过程, 从而达到加快晶体形成过程的目的。当引入的晶种与所要形成的晶核具有相同或相近的排列时效果最佳。

添加晶种的结晶过程可归结为成核与晶体成长 2 个阶段, 结晶速率取决于晶核的形成速率和由此而产生的晶体生长速率, 晶核在结晶过程中起着决定性作用, 而晶核的形成需要克服核化能垒。向体系中加入晶核剂, 可使核化势垒大大降低, 从而起到诱导结晶的作用。晶种是一种常见的晶核剂, 与晶核有相似的原子排列,

提供了晶体的生长表面,有利于晶体定向生长.晶种以其规则的结晶中心来诱导反应进行,晶种的活性和数量决定了反应产物的组成和产品的性质<sup>[16,17]</sup>.

### 3.4.2 煅烧晶种在金红石钛白生产中的诱导作用

在盐处理时加入金红石型 TiO<sub>2</sub> 煅烧晶种,晶种溶胶中的金红石相 TiO<sub>2</sub> 小颗粒起诱导作用,使浆液中产生的八面体 TiO<sub>6</sub> 生长单元定向沉积,有利于加快成核速率和提高产物中金红石相 TiO<sub>2</sub> 的含量.金红石相 TiO<sub>2</sub> 晶种的加入一方面提供了更大的固液界面,在界面上成核比在液相中容易得多,加速了成核;另一方面降低了反应的活化能,使溶液中只发生目标反应,引导产物成长为结构更加稳定的金红石相.

本研究发现,适量的金红石型 TiO<sub>2</sub> 煅烧晶种可有效降低煅烧温度,节约能耗,在金红石型钛白生产中起着重要的作用.在金红石型钛白粉生产中,为保证产品的金红石型转化率 $\geq 98.5\%$ ,煅烧温度通常在 1000 °C 以上.而本研究加入自制的煅烧晶种后,煅烧温度 900 °C 时即可实现晶型的完全转化.

## 4 结论

(1) 成功地制备了高活性的金红石型 TiO<sub>2</sub> 煅烧晶种,晶种溶胶中 TiO<sub>2</sub> 浓度 90~120 g/L,酸度系数( $F$ 值)为 0.3~0.5,金红石型 TiO<sub>2</sub> 含量 93.96%;煅烧后晶种 TiO<sub>2</sub> 含量 99.273%,颗粒呈球形,粒径主要集中在 20~30 nm.

(2) 在金红石型钛白生产中,当自制煅烧晶种加入量为 3%~5%( $\omega$ )、煅烧温度 900 °C、煅烧恒温时间 2 h 时,晶型转化率能达到 99% 以上.添加自制晶种可在生产中实现较低温度下金红石晶型的完全转变,可减少能耗,具有潜在的经济利用价值.

(3) 晶种可以明显改善产品的颜料性能,包括消色

力、白度和吸油量.最佳晶种用量为 4%( $\omega$ ).

### 参考文献:

- [1] Heine H, Volz H G. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. [M]. Weinheim: VCH, 1992. 243-369.
- [2] 魏绍东,程巨,乔森.金红石型纳米二氧化钛的煅烧[J].无机盐工业,2006,38(3):37-39.
- [3] 刘浩,康小燕.提高金红石型钛白粉煅烧物质量的工艺研究[J].咸阳师范学院学报,2002,6(17):27-29.
- [4] 梅涛,郑洪,杨明,等.钛白盐处理工艺的改进[J].涂料工业,1999,6(10):16-19.
- [5] 石合立.锐钛型钛白生产中盐处理及煅烧研究[J].涂料工业,1995,4(7):21-23.
- [6] 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.
- [7] 金斌.钛白粉水分散性机理的探讨[J].涂料工业,2003,9(3):17-19.
- [8] 邓捷,吴立峰.钛白粉应用手册[M].北京:化学工业出版社,2005.88-89.
- [9] 陈朝华.钛白粉生产技术问答[M].北京:化学工业出版社,1998.160-161.
- [10] 龙小兵,魏电锋,戴建军.金红石型钛白粉生产用煅烧晶种的制备方法[P].中国专利:200410045037.2,2005-03-16.
- [11] 龚家竹,郝虎,李家权.一种金红石型钛白粉的制备方法[P].中国专利:200410021800.8,2006-02-22.
- [12] 王富元,周作祥,汪根时.生产金红石型钛白粉的方法[P].中国专利:86106205,1990-05-16.
- [13] Winfred C, Piney R, Charles T, et al. Method of Preparing Titanium Dioxide [P]. US Pat.: 2389026, 1942-11-20.
- [14] Winfred C, Piney R, Leif A, et al. Method of Preparing Rutile Seeding Agents [P]. US Pat.: 2433597, 1942-11-31.
- [15] Spurr R A, Myers H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer [J]. Anal. Chem., 1957, 29: 760-762.
- [16] 王顺超.晶种煅烧的理论及其形成规律[J].国外建材科技,1999,20(2):62-63.
- [17] 龚方田,刘长发,莫艳,等.添加晶种对硅酸盐水泥熟料形成过程的影响[J].硅酸盐学报,1996,24(4):371-372.

## Preparation and Application of Calcining Seed in the Production Process of Rutile Titanium Pigment

ZHAO Yan<sup>1,2</sup>, WANG Li-na<sup>1</sup>, QI Tao<sup>1</sup>, CHU Jing-long<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100190, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Calcining seed of rutile titanium dioxide was prepared at low temperature using metatitanic acid as raw material through alkaline hydrolysis, hydrolysis reaction, first washing, neutralization reaction, second washing and acid dissolution. These kinds of seed were added in the salt treatment, and the influences of calcining seed and calcination temperatures on the content of rutile TiO<sub>2</sub> pigment were examined systemically. The results indicated that above 90% rutile titania gel with high stability could be obtained under the conditions as follows: reaction temperature of 100 °C, slurry concentration (based on TiO<sub>2</sub> concentration) in 90~120 g/L, mass ratio of HCl to TiO<sub>2</sub> in 0.3~0.5, reaction time for 90~120 min. During the salt treatment, the rutile TiO<sub>2</sub> content could be more than 99% when the content of seed was 3%~5% at the calcination temperature of 900 °C for 2 h.

**Key words:** calcining seed; salt treatment; calcination; titanium dioxide