

# 煅烧晶种加量对钛白粉质量的影响研究

吴健春<sup>1</sup>, 路瑞芳<sup>1,2\*</sup>, 孙 菁<sup>3</sup>, 石瑞成<sup>1</sup>, 刘 婵<sup>1</sup>

(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:**以水解偏钛酸和煅烧晶种为原料, 在偏钛酸中加入不同比例的煅烧晶种, 通过调整煅烧温度制备金红石含量 98%~99% 的钛白初品, 考察煅烧晶种加量对煅烧温度的影响。然后通过 XRD、SEM 等手段对钛白粉的晶体结构、形貌、粒度分布和颜料性能进行分析。结果表明: 随着煅烧晶种加量增加, 金红石合格所需煅烧温度呈现下降趋势, 煅烧晶种加量在 4%~6% 时对金红石合格所需煅烧温度影响不大。随着晶种加量的增加, 初品平均粒径呈现下降趋势, 离散系数呈现先下降后增加的趋势, 当晶种加量达到 6%, 离散系数最小。随煅烧晶种加量的增加, 铝系和锌系盐处理样品的蓝相(SCX)均随晶种加量的增加呈现增加趋势, 消色力(TCS)均呈现先增加后降低的趋势, 煅烧晶种加量在 5% 左右时, 样品消色力达到最佳值。

**关键词:** 二氧化钛; 煅烧晶种; 粒度分布; 离散系数; 颜料性能

中图分类号: TF823, TB34

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)01-0010-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.01.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



与作者互动  
听语音  
聊科研

## Study on the effect of calcined seed crystal addition on the quality of TiO<sub>2</sub>

Wu Jianchun<sup>1</sup>, Lu Ruifang<sup>1,2\*</sup>, Sun Qiang<sup>3</sup>, Shi Ruicheng<sup>1</sup>, Liu Chan<sup>1</sup>

(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 and calcined seed crystals as raw materials, different proportions of calcined seed crystals were added to metatitanic acid, and the calcination temperature was adjusted to prepare the TiO<sub>2</sub> product with a rutile content of 98% to 99%. The influence of the amount of calcined seed crystals on the calcining temperature was investigated. Then the crystal structure, morphology, particle size distribution and pigment properties of the TiO<sub>2</sub> were analyzed by XRD, SEM and other means. The results show that as the content of calcined seed crystals increases, the calcination temperature required for qualified rutile shows a downward trend. When the amount of calcined seed crystals increases from 4% to 6%, the required calcination temperature has little effect. As the amount of seed crystals increases, the average particle size of the TiO<sub>2</sub> product shows a downward trend, and the dispersion coefficient shows a trend of first decreasing and then increasing. When the amount of seed crystals increases to 6%, the dispersion coefficient is the smallest. With the increase in the amount of calcined seed crystals, the SCX value of the aluminum-based and zinc-based salt treated samples showed an increasing trend with the increase in the amount of seed crystals, and the TCS value showed a trend of first increasing and then decreasing. When the amount of calcined seed crystals is about 5%, the TCS value of the sample reaches the best value.

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: 吴健春, 1978 年出生, 男, 四川简阳人, 高级工程师, 主要从事硫酸法钛白及纳米二氧化钛的工艺开发及应用研究, E-mail: wujianchun@126.com; \* 通讯作者: 路瑞芳, 高级工程师, E-mail: 19982312680@163.com。

**Key words:** titanium dioxide, calcined seed crystal, particle size, dispersion coefficient, pigment performance

## 0 引言

钛白粉具有遮盖力高、白度和光亮度高、无毒等特点,广泛应用于涂料、塑料、印刷油墨和橡胶等领域<sup>[1-4]</sup>。钛白粉的粒径分布是决定其最终质量的重要因素,它对产品的遮盖力、色相均会产生很大的影响<sup>[3-4]</sup>。为了获得较好粒度分布的硫酸法钛白粉初品,需要从水解到煅烧过程严格控制,盐处理是其中的重要步骤。不加盐处理剂的偏钛酸直接煅烧得到的样品较硬,色相和颜料性能较差,盐处理剂的加入可改善钛白粉的煅烧特性,提高钛白粉的颜料性能<sup>[5-8]</sup>。当前金红石型二氧化钛常用的盐处理剂有煅烧晶种、磷盐、钾盐、锌盐和铝盐,其中钾盐、磷盐对金红石转化起抑制作用,锌盐和煅烧晶种对金红石转化起促进作用,铝盐加量较少时对金红石转化起促进作用,加量较高时起抑制作用。通常锌盐和铝盐分别与煅烧晶种、钾盐、磷盐搭配形成常用的锌系盐处理剂和铝系盐处理剂两大类,用于金红石型钛白粉的生产,其中煅烧晶种加量一般在 4%~6%。

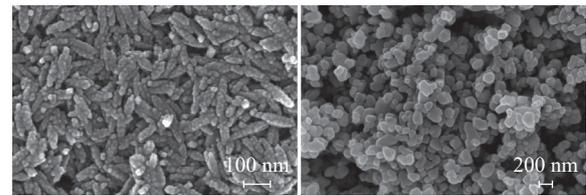
煅烧晶种是金红石型二氧化钛的溶胶,在煅烧过程中可促进样品从锐钛型到金红石的转化<sup>[5-8]</sup>。目前,对于煅烧晶种在煅烧过程中对晶型转化的促进作用已被大量研究所证明,但对于煅烧晶种对钛白粉粒度分布的影响还未见详细研究。钛白粉粒度分布对钛白粉的性能影响极大,因此有必要对煅烧晶种对钛白粉粒度分布影响进行深入研究,以便指导生产过程中,在不影响金红石转化的情况下获得所需粒度分布的钛白产品。一般钛白粉的平均粒径在 220~250 nm 范围内时具有较好的消色力,在偏钛酸粒度分布一定的情况下,要获得适当的粒度范围需要控制煅烧强度,从而实现锐钛型向金红石型转化的同时,初品平均粒径也顺利达到目标范围。在钾、磷、锌、铝含量变化不大的时候,煅烧晶种加量对金红石转化温度就起到关键作用,相应也对初品平均粒径起到决定性作用。因此找到煅烧晶种对初品粒径的影响规律后可以通过调整煅烧晶种加量实现初品平均粒径的有效调控。

## 1 试验原料及方法

### 1.1 试验原料及设备

试验所用偏钛酸、煅烧晶种、氧化锌、磷酸、硫

酸铝、氢氧化钾均为攀枝花某钛白粉厂提供的工业级原料。其中煅烧晶种是金红石型二氧化钛的纳米溶胶,其形貌如图 1(a)所示,将其在 800 °C 煅烧 30 min 后形貌如图 1(b)所示。由图 1(a)可见煅烧晶种团聚体为长条形,短轴方向约 30 nm,长轴方向约为 100 nm。经过 800 °C 热处理后煅烧晶种变为边界清晰的近球形颗粒,其平均粒径约为 130 nm。



(a) 未热处理 (b) 800 °C 热处理

图 1 热处理前后煅烧晶种 SEM 形貌

Fig. 1 SEM pictures of calcined seeds before and after heat treatment

### 1.2 试验设备

试验所用主要仪器如下:扫描电镜(型号 JSM-7001F,日本电子株式会社)、X-ray 衍射仪(型号 X'Pert Pro,帕纳科)、拉曼光谱仪(型号 DXR532,美国 ThermoFisher 公司)。

### 1.3 试验方法

将偏钛酸打浆成为浓度 280~350 g/L 的浆料,分别加入锌系盐处理剂或铝系盐处理剂搅拌均匀后,装入坩埚,进行煅烧,1 h 升温到 420 °C,保温 30 min,继续升温 2 h 到 760 °C,保温 30 min,然后 3 h 升温到高温区保温 30 min,高温区温度以二氧化钛金红石含量达到 98%~99% 为合格标准。其中:锌系盐处理剂包括 2%~8% 的煅烧晶种,0.1% 磷酸( $P_2O_5$  计)、0.25% 氢氧化钾( $K_2O$  计)、0.1% 的氧化锌;铝系盐处理剂包括 2%~8% 的煅烧晶种,0.1% 磷酸( $P_2O_5$  计)、0.25% 氢氧化钾( $K_2O$  计)、0.3% 的硫酸铝(氧化铝计)。

金红石含量合格的钛白初品研磨后进行消色力、蓝相分析并使用 SEM 进行形貌分析、平均粒径和离散系数统计,其中离散系数又称变异系数,是标准差与平均数的比值,用来衡量各观测值变异程度的一个统计量,其值越小表明粒度分布越集中。消色力和蓝相是钛白粉产品主要控制指标,金红石含量合格是获得较高消色力的前提,粒径分布则是影响颜料性能的关键因素。检测方法如下:

#### 1) 消色力和蓝相

称取 3 g 钛白粉样品和 3 g 黑浆放在平磨仪上,用调刀在平磨仪上混合均匀,使其在平磨仪中研磨 2 次(研磨设定 25 转)后用 50 μm 湿膜制备器制膜,用色差计检测读取 X、Y、Z 值。用同样的方法测试标样(R706)的 X、Y、Z 值,得到 X 标、Y 标、Z 标,按照下式计算消色力和蓝相。

$$\text{消色力: TCS 样} = (\text{Y 样} - \text{Y 标}) \times 100 + \text{TCS 标}$$

$$\text{蓝相: SCX 样} = (\text{X 标} - \text{X 样}) + (\text{Z 样} - \text{Z 标}) + \text{SCX 标}$$

TCS 值越大,表示样品的消色力越好;SCX 低样品偏黄相,SCX 高样品偏蓝相。

### 2) 粒度统计

在 SEM 照片中使用 Nano Measurer 软件在边界清晰的颗粒长短轴方向画出十字线,长短轴平均值作为颗粒平均粒径,统计 200 颗以上颗粒计算平均粒径的算术平均值作为平均粒径,并计算出标准差,再通过标准差与平均粒径的比值计算出离散系数。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 煅烧晶种加量对晶型转化温度的影响

在偏钛酸中加入 2%~8% 的煅烧晶种,考察其

加量对金红石含量及煅烧合格所需温度的影响,结果见图 2。由图 2 可见,在锌系盐处理和铝系盐处理体系中表现出类似的规律:随着煅烧晶种加量增加,相同煅烧温度下,金红石含量逐渐提高,但是随着煅烧温度增加,煅烧晶种加量对金红石含量的影响逐渐降低。随着煅烧晶种加量增加,金红石合格所需煅烧温度呈现下降趋势,煅烧晶种加量 4%~6% 范围内对金红石合格所需煅烧温度影响不大。

在体系中加入与目标样品晶核具有相同或相近排列的晶种,可通过诱导缩短甚至消除成核过程,加快晶体形成。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,可使核化能垒大幅度降低,从而起到诱导结晶的作用<sup>[1]</sup>。煅烧晶种是金红石型二氧化钛溶胶,与金红石晶核有相同的原子排列,能够提供金红石晶体的生长表面,有利于晶体定向生长。煅烧晶种溶胶中的金红石相 TiO<sub>2</sub> 小颗粒起诱导作用,促使 TiO<sub>6</sub> 八面体生长单元向其表面定向迁移,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。

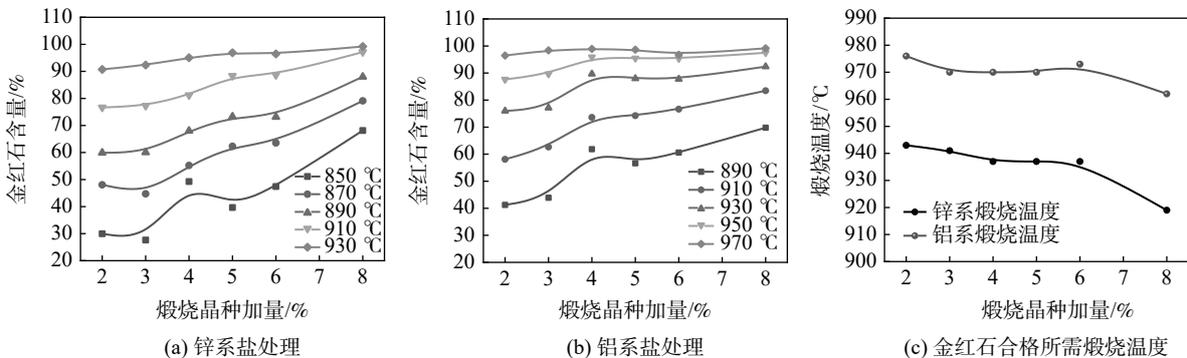


图 2 煅烧晶种加量对煅烧温度的影响

Fig. 2 The effect of calcined seed crystal addition on the calcination temperature

### 2.2 煅烧晶种加量对晶胞参数的影响

在偏钛酸中加入不同量的煅烧晶种,取 890 °C

样品进行 XRD 分析,采用 JADE 6.0 精修后计算锐钛相和金红石相晶胞参数,结果见表 1。

表 1 煅烧晶种加量对晶胞参数的影响

Table 1 The effect of calcined seed crystal addition on unit cell parameters

类别	晶种加量/%	锐钛相			金红石相		
		a/nm	c/nm	晶胞体积/nm <sup>3</sup>	a/nm	c/nm	晶胞体积/nm <sup>3</sup>
铝系	2	0.378 387 2	0.951 015 3	0.136 16	0.459 279 4	0.295 787 7	0.062 39
	4	0.378 405 1	0.950 974 4	0.136 17	0.459 280 8	0.295 779 2	0.062 39
	6	0.378 414 5	0.951 006 9	0.136 18	0.459 302 3	0.295 802 1	0.062 40
	8	0.378 427 6	0.951 021 2	0.136 19	0.459 308 0	0.295 807 8	0.062 40
锌系	2	0.378 429 5	0.951 082 2	0.136 20	0.459 310 5	0.295 826 0	0.062 41
	4	0.378 432 3	0.951 098 5	0.136 21	0.459 309 7	0.295 824 1	0.062 41
	6	0.378 446 2	0.951 068 0	0.136 21	0.459 330 2	0.295 833 6	0.062 42
	8	0.378 452 3	0.950 995 6	0.136 21	0.459 311 3	0.295 824 2	0.062 41

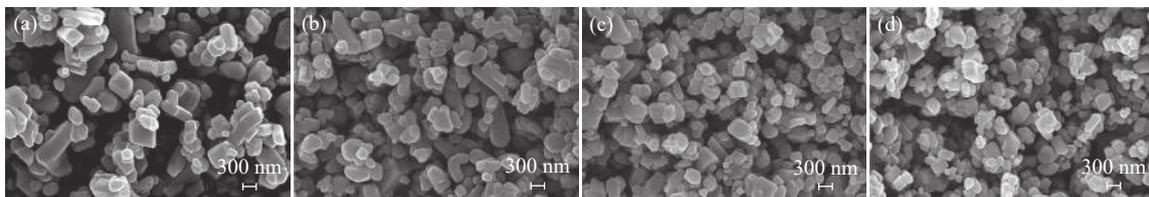
从表 1 可见, 随着煅烧晶种加量增加, 锐钛相和金红石相晶胞参数均无明显变化, 煅烧晶种只是结晶中心诱导锐钛相向金红石相转变, 不会对晶胞参数产生影响。

### 2.3 煅烧晶种加量对初品形貌和粒度分布的影响

在偏钛酸中加入 2% ~ 8% 的煅烧晶种, 煅烧到金红石含量达到 98% ~ 99% 时, 使用 SEM 分析样品的形貌, 结果见图 3。金红石合格后的样品通过扫描电镜统计样品平均粒径、标准差和离散系数, 结果见图 4。

由图 3、4 可见, 随着煅烧晶种加量的增加, 金

红石含量合格的钛白初品平均粒径逐渐变细, 粗大颗粒明显减小, 长条形颗粒也减少, 长径比呈现下降的趋势。初品平均粒径和标准差均随煅烧晶种加量增加呈现明显下降趋势, 离散系数随晶种加量的增加呈现先下降后增加的趋势, 晶种加量 6% 时离散系数最小, 即此时样品的粒度分布最集中。随着煅烧晶种加量的增加, 金红石型结构的结晶中心增加, 锐钛型颗粒可以向更多的金红石结晶中心扩散, 从而有利于形成较小的颗粒, 同时煅烧晶种加量的增加也导致金红石合格所需的最高煅烧温度下降, 这导致晶粒长大速度下降。



(a) 2% 煅烧晶种 (b) 4% 煅烧晶种 (c) 6% 煅烧晶种 (d) 8% 煅烧晶种

图 3 不同煅烧晶种加量的钛白初品 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of TiO<sub>2</sub> products with different calcined seed crystals

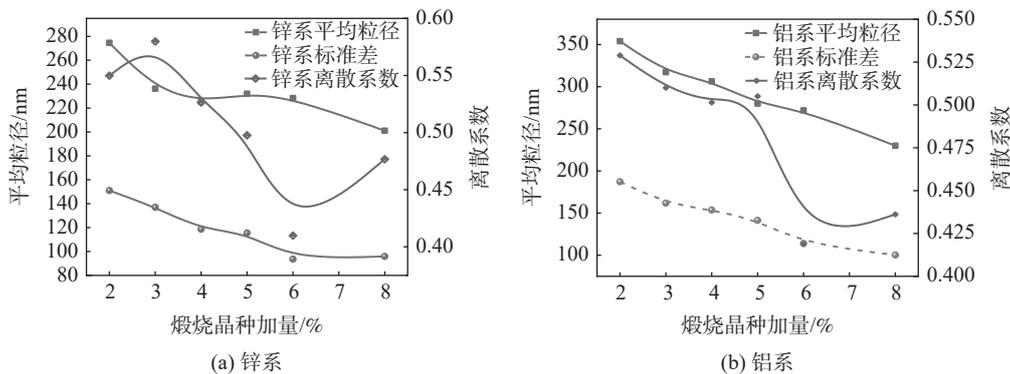


图 4 煅烧晶种加量对初品粒度分布的影响

Fig. 4 The influence of the amount of calcined seed crystals on the particle size distribution of TiO<sub>2</sub>

### 2.4 煅烧晶种加量对初品颜料性能的影响

在偏钛酸中加入 2% ~ 6% 的煅烧晶种, 考察煅

烧晶种加量对金红石含量合格时样品 TCS(消色力)和 SCX(蓝相)的影响, 结果见图 5。

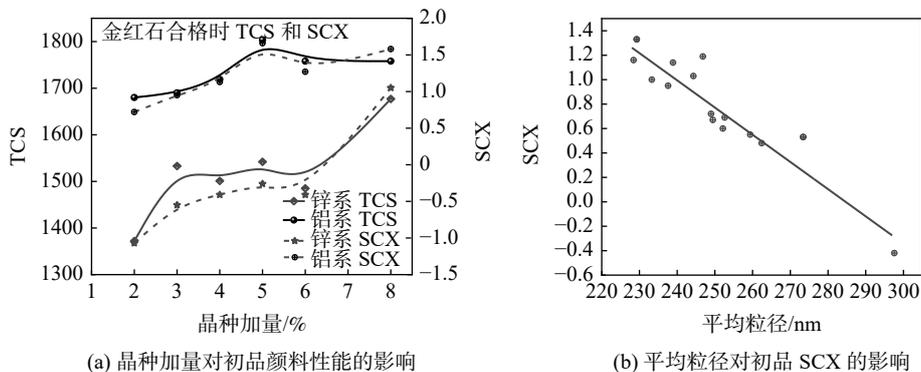


图 5 晶种加量对钛白初品颜料性能的影响

Fig. 5 The influence of the amount of calcined seed crystals on the properties of TiO<sub>2</sub>

由图5(a)可知,随煅烧晶种加量的增加,铝系和锌系盐处理样品的消色力(TCS)均呈现先增加后降低的趋势,煅烧晶种加量在5%左右时,样品消色力达到最佳值。样品的蓝相(SCX)随晶种加量的增加呈现增加趋势。通常生产过程中无法对钛白样品进行直接的SEM粒度分析,因此过程控制不能采用平均粒径作为控制指标。研究表明,样品的蓝相和样品的平均粒度有较高的相关性,如图5(b)所示,在220~300 nm范围内钛白产品的SCX随平均粒径呈线性负相关。因此,生产过程可以通过控制产品的SCX来间接控制平均粒径。

钛白粉的粒度分布对钛白产品应用性能具有重要的影响,不同应用领域的产品需要控制不同的平均粒径范围,如塑料用的钛白需要控制平均粒径较小约在200 nm左右,以便获得较高的白度,而涂料用的钛白粉为了获得更高的遮盖力需要平均粒径在250 nm左右。生产过程可以通过调整晶种加量或盐处理配方,控制初品蓝相(SCX)范围,实现平均粒径的调整,从而生产满足不同应用的钛白粉。建议生产平均粒径较小的塑料用钛白时煅烧晶种加量控制在5.5%~6.0%范围,生产平均粒径较大的涂料用钛白时,煅烧晶种加量控制在4.5%~5.0%。

### 3 结论

1)相同煅烧温度下,金红石含量随着煅烧晶种加量增加而增加,但随煅烧温度增加,煅烧晶种加量对金红石含量的影响逐渐降低。

2)随着煅烧晶种量增加,金红石合格所需煅烧温度呈现下降趋势,煅烧晶种加量在4%~6%范围内,金红石合格所需的煅烧温度相差不大。

3)随着煅烧晶种加量的增加,金红石合格时初品平均粒径呈现下降趋势,离散系数呈现先下降后增加的趋势,当晶种加量达到6%时,离散系数接近最佳值。

4)随煅烧晶种加量的增加,铝系和锌系盐处理样品的蓝相(SCX)均随晶种加量的增加呈现增加趋势,消色力(TCS)均呈现先增加后降低的趋势,煅烧晶种加量在5%左右时,样品消色力达到最佳值。

5)煅烧晶种加量在4%~6%时,钛白初品平均粒径在220~250 nm范围的比例较大。建议生产平均粒径较小的塑料用钛白时煅烧晶种加量控制在5.5%~6.0%范围,生产平均粒径较大的涂料用钛白时,煅烧晶种加量控制在4.5%~5.0%。

### 参考文献

- [1] Zhao Yan, Wang Lina, Qi Tao, *et al.* Preparation and application of calcining seed in the production process of rutile titanium pigment[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(4): 750-753.  
(赵岩, 王丽娜, 齐涛, 等. 金红石型钛白粉生产过程中煅烧晶种的制备与应用[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(4): 750-753.)
- [2] Wang Zinan, Chen Kui, Zhu Jiawen, *et al.* Effects of crystal seeds and salt dopants on phase transformation of TiO<sub>2</sub> in calcination process[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2020, 52(3): 45-50.  
(王子楠, 陈葵, 朱家文, 等. 晶种和盐处理剂对煅烧过程中二氧化钛晶型转变的影响[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(3): 45-50.)
- [3] Wu Jianchun, Lu Ruifang, Liu Chan, *et al.* Analysis of factors affecting the whiteness of titanium dioxide[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(1): 13-17.  
(吴健春, 路瑞芳, 刘婵, 等. 钛白粉白度影响因素分析[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(1): 13-17.)
- [4] Li Jianjun, Yang Zhen, Li Tianda, *et al.* Study on the influence of the particle size of titanium dioxide on powder coatings[J]. *China Coatings*, 2017, 32(9): 60-63.  
(李建军, 杨振, 李添达, 等. 钛白粉粒径分布对粉末涂料性能的影响研究[J]. *中国涂料*, 2017, 32(9): 60-63.)
- [5] 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.)
- [6] Su Yanfang, Li Zhenqiu, Cao Chengyun. Preparation of rutile type high quality titanium dioxide[J]. *Paper Science & Technology*, 2012, 31(1): 47-49.  
(苏彦方, 黎振球, 曹承赞. 金红石型高品质二氧化钛的制备[J]. *造纸科学与技术*, 2012, 31(1): 47-49.)
- [7] Ma Weiping, Sun Ke, Cheng Chaoyan, *et al.* Effect of salt treating agent on conversion rate of rutile for titanium dioxide hydrate[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(5): 45-50.  
(马维平, 孙科, 成朝艳, 等. 水合二氧化钛掺加盐处理剂对金红石含量的影响研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(5): 45-50.)
- [8] Xu Zhen, Deng Lin, Wang Bin. Effect of salt treatment on preparation of rutile type titanium dioxide[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(7): 49-51, 84.  
(徐振, 邓林, 王彬. 盐处理剂对金红石型钛白粉制备的影响研究[J]. *广州化工*, 2021, 49(7): 49-51, 84.)