

金红石晶种的 X 射线衍射分析及其转化率测定

陈 乐¹, 赵 昕¹, 游翠纯¹, 朱肖峰²

(1. 安徽金星钛白集团(有限)公司, 安徽 马鞍山 243000;
2. 甘肃和诚钛业有限公司 甘肃矿区七区, 甘肃 兰州 732850)

摘要: 介绍了一种钛白粉生产过程中金红石晶种的转化率测定方法. 通过 X 射线衍射法(XRD)分析金红石晶种物相组成: 金红石型 TiO_2 (R)、锐钛型 TiO_2 (A)、NaCl. 在样品预处理过程中, 通过控制体系的 pH 值靠近金红石晶种等电点, 经离心脱盐, 消除了金红石晶种中 NaCl(111)面对金红石(110)面衍射峰的重叠干扰, 同时提高低含量锐钛体积分数, 采用“绝热法”定量测定了晶种的金红石转化率.

关键词: X 射线衍射法; 绝热法定量; 金红石晶种; 转化率; 相变

中图分类号: O657.34

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2018)04-0236-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2018.04.007

X Ray Diffraction Analysis of Rutile Seed and Determination of Its Conversion Rate

CHEN Le¹, ZHAO Xin¹, YOU Cui-chun¹, ZHU Xiao-feng²

(1. Anhui Gold Star Titanium Dioxide(Group) CO., LTD., Ma'anshan 243000, Anhui China;
2. Gansu Hecheng Titanium Industry Co., Ltd., Lanzhou 732850, China)

Abstract: A method for the determination of the conversion rate of rutile seed in the production process of titanium dioxide is introduced. The phase composition of rutile seed, i. e., Rutile(R), Anatase(A) and NaCl was analyzed by the X-ray diffraction(XRD) method. In the sample pretreatment, by controlling pH of the system near the isoelectric point of rutile seed and centrifugal desalination, the overlapping interference of the diffraction peaks of NaCl(111) on the surface of rutile(110) was eliminated, and the volume fraction of low content titanium anatase was increased. The rutile conversion rate of crystal seeds was determined quantitatively by the “adiabatic method”.

Key words: XRD; adiabatic method; rutile seed crystal; conversion rate; phase transformation

在硫酸法生产金红石型钛白粉工艺中, 为了取得优良的金红石型钛白粉产品, 添加金红石晶种是现各钛白粉工厂所采用的一种通用的方法, 也就是将晶种加到煅烧前漂白(或盐处理)偏钛酸中, 通过水洗再到转窑中煅烧, 起到诱导锐钛型向金红石型转化的作用. 添加金红石晶种不仅可以降低转化煅烧温度降低能耗, 同时还能提高落窑品的油相白度和消色力, 降低吸油量^[1-2], 从而得到优良颜料性能的粒子.

工厂对金红石晶种的质量检测一般是用 X 射线衍射法(XRD), 即通过衍射仪采集金红石型 TiO_2

相(以下简称“R”)和锐钛型 TiO_2 相(以下简称“A”)的 XRD 图谱, 利用 Jade 等工具拟合分峰得到各相积分强度或峰高, 再代入公式计算转化率. 通常认为转化率越高, 即 R 占全部 TiO_2 (R+A)的百分含量越高, 其促进作用越强. 然而, 各工厂检测方法差异很大, 一直未见统一的检测方法. 甚至有的工厂检测晶种转化率超过 100%, 而实际煅烧转化效果并不理想. 所以, 笔者通过对硫酸法金红石晶种物相的分析, 结合 XRD 现有定量方法, 研究出一种适合生产企业中间控制的转化率检测方法, 旨在为工厂提高钛白粉煅烧质量, 节能降耗提供控制参考.

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

X射线衍射仪(TD-3500、丹东通达科技有限公司),X射线荧光光谱仪(Axios MAX-PW4400,荷兰帕纳科),pH计(FE20,梅特勒-托利多),超声清洗仪(SK40-600w,张家港市神科超声电子有限公司),台式低速离心机(RJ-TDL-40B,无锡市瑞江分析仪器有限公司),超纯水制备系统(UPH-I-20L,成都优越科技有限公司),浊度仪(SGZ-200AS,上海悦丰仪器仪表有限公司),氢氧化钠(GR,永华化学科技有限公司),金红石晶种(安徽金星钛白公司生产线上物料)。

1.2 样品处理

量取生产车间制备完成的金红石晶种浆料 20 mL,加超纯水 30 mL,用 0.5 mol/L 的 NaOH 调节 pH 值为 6,转移到 100 mL 离心管,补加超纯水至刻度,以 3 000 r/min 离心 1 min,弃去上清液,用超纯水打浆,超声分散至无沉淀。再次离心 1 min,弃去上清液,将固相物转移至坩埚,置于烘箱中 150 °C 烘 1 h。烘干后的样品用玛瑙研磨充分研磨至手摸无颗粒感,采用磨砂玻璃垫底,用背压法制片待测。

1.3 X射线衍射仪检测条件

X射线 $\text{CuK}\alpha = 1.541\ 78\ \text{\AA}$;石墨弯晶单色器;仪器狭缝:DS为 1° ,RS为 1° ,SS为0.2 mm;管电压 30 kv;管电流 20 mA;扫描方式步进扫描;扫描范围 $20^\circ \sim 35^\circ(2\theta)$;采数步宽 $0.02^\circ(2\theta)$;扫描速度 $0.6^\circ/\text{min}(2\theta)$ 。

1.4 JADE6 图谱拟合条件

平滑 1 次(平滑参数:Quartic Filter/11 points);在 $23.5^\circ(2\theta)$ 和 $30.0^\circ(2\theta)$ 两处选择背景点(背景参数:Linear Fit/automatic threshold-sigma--3);进行手动拟合直至残差 R 不变(拟合参数:选择 Pseudo-Voigt 函数,扣除 $K_{\alpha 2}$,选择 Fixed Background)。计算公式如式(1),公式推导详见 2.2 节。

$$R\% = \frac{I_{R(110)}}{I_{R(110)} + 0.71I_{A(101)}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 金红石晶种的物相分析

取同一批次金红石晶种分成两份。一份未做脱盐处理直接 150 °C 1 h 烘干为样品 1,另一份按 1.2 节步骤处理为样品 2。用 XRD 采集样品图谱(如图 1

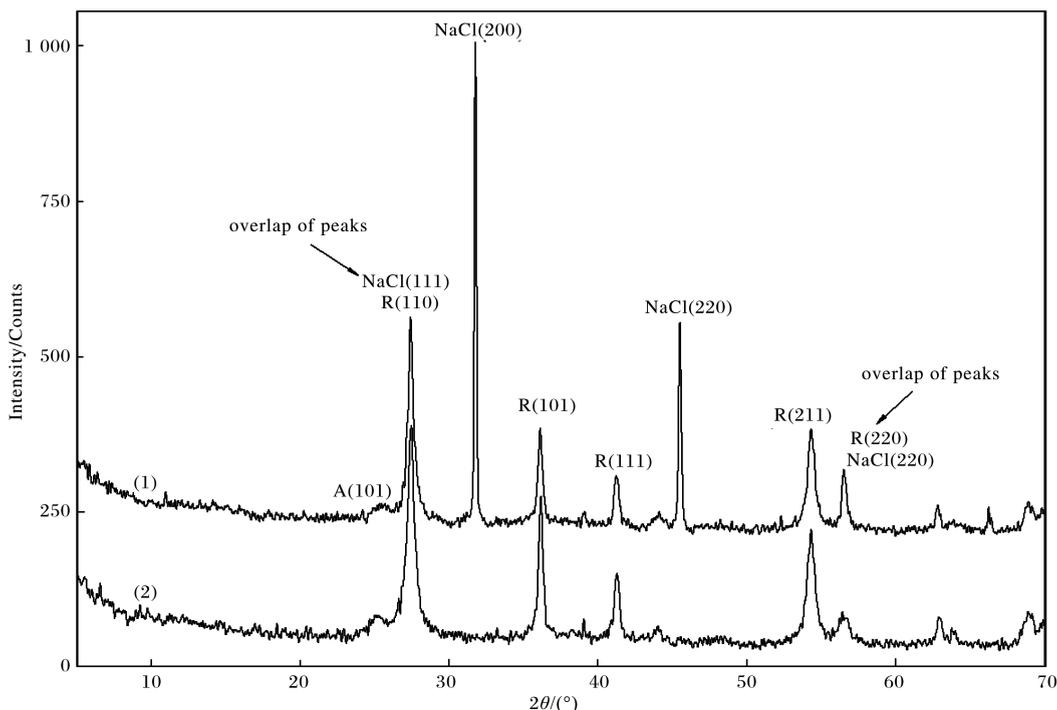


图1 晶种脱盐与未脱盐比对

Fig. 1 Comparison of desalination and non desalination of crystal seeds

(1) 未脱盐晶种, (2) 脱盐晶种, A: 锐钛型 TiO_2 , R: 金红石型 TiO_2

所示). 扫描参数: $5^{\circ} \sim 70^{\circ} (2\theta)$ 、30 kV、20 mA、连续扫描. 由图 1 可知: 图 1(1) 中 NaCl(200)、 $R(110)$ 面最强峰明显, $A(101)$ 面出现较小的衍射峰, 说明晶种含 3 种物相: NaCl、金红石型 $TiO_2(R)$ 、锐钛型 $TiO_2(A)$, 且 NaCl(111) 与 $R(110)$ 面有重叠. 图 1(2) 中 NaCl(200)(220) 面衍射峰完全消失, 同时 $A(101)$ 面峰形轮廓更加清晰, 说明试验方法达到脱盐和提高微量相锐钛 (A) 体积分数的目的. 根据 Scherrer 公式 $D[HKL] = \lambda / (\beta \cos \theta)^{[3]}$ 计算其粒子平均粒径为 15 nm, 说明金红石晶种属于纳米晶粒.

2.2 定量方法的选择

常用 XRD 定量分析方法有内标、外标、 K 值、绝热法、X 射线衍射增量法及 Rietveld 全谱拟合法等^[4]. 通过前面 Scherrer 公式的推导, 晶种属于纳米晶粒, 然而市面上找不到纳米级别的纯钛酸标样. 如果用退火后的钛氧化物 (TiO_2) 做标样, 由于试样与标样质量吸收系数的差异, 测试结果误差会比较大^[5], 且对于粉末多晶衍射的定量, 只要牵涉到加标, 难以避免混样不均匀带来的重现性差, 尤其对微量相定量影响更大, 所以外标曲线法、增量法、内标法、 K 值法均不是晶种转化率检测的最优的办法. Rietveld 全谱拟合, 可以降低因物相增多造成的衍射峰重叠, 修正择优取向等其它因素造成的衍射强度误差, 所以比较适合物相组成复杂的矿物含量分析, 对于物相组成简单的样品, 全谱拟合与“绝热法”定量分析结果可比性强^[6], 但全谱拟合采集图谱时间太长不适合生产企业中间控制检测. “绝热法”在 K 值法基础上提出来的, 也就是不加入任何参比物质到样品中来, 以样品中任一物相作为参比物, 直接从混合物衍射强度求出各组分的含量, 从而避免了由加入参比物带来的误差和衍射线重叠, 但计算过程仍需要各相参比强度 K 值. 由于晶种经脱盐后只有两相 R 和 A , 符合“绝热法”要求: 所有物相已鉴定, K 值可查. 同时 R 和 A 为同素异构体, 质量吸收系数相近, 且均为纳米级别晶粒, 晶粒尺寸相近, 各相分布均匀, X 射线照射各晶面 (hkl) 取向几率相同, 其相对强度可以很好反应相对含量, 所以“绝热法”比较适合. 根据“绝热法”^[7] 定义, 试样中有 N 相, 以 i 相作为参比, 任意 j 相的质量分数 w 为式(2):

$$w_j = \frac{I_j}{K_i^j \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{K_i^i}} \quad (2)$$

由于脱盐后晶种只有 R 相和 A 相, 晶种转化率

即为 R 相的质量分数, 从而有式(3):

$$R\% = \frac{I_R}{I_R + \frac{I_A}{K^A} \cdot K^R} \times 100\% \\ = \frac{I_R}{I_R + 0.71I_A} \times 100\% \quad (3)$$

其中: $R\%$ 为金红石转化率; I_R 为 $R(110)$ 面积积分强度; I_A 为 $A(101)$ 面积积分强度; 0.7 为 K^R/K^A , K^R 为金红石参比强度 3.40 (PDF 卡片号 21-1276, 可信度标识 S 级^[8], K^A 为锐钛参比强度 4.86 (PDF 卡片号 71-1168, 可信度标识 C 级).

2.3 样品处理的讨论

2.3.1 脱盐方法的选择

根据前面晶种物相分析可知, 晶种中含有大量 NaCl, 而 NaCl(111) 面衍射峰与 $R(110)$ 面最强衍射峰有重叠, 所以定量分析必须要去除 NaCl, 且 $A(101)$ 最强面衍射峰很小, 说明含量相对较低, 去除 NaCl 同时还可以提高微量相锐钛 (A) 的体积分数. 由于体积分数与积分强度成正相关, 所以提高体积分数即提高其积分强度, 从而提高检测准确性. 由于晶种在高酸度下分散稳定性很好, 无法直接离心或抽滤脱盐, 只能通过调节 pH 值, 靠近钛酸等电点, 使其团聚, 再离心脱盐.

2.3.2 不同离心脱盐 pH 值的选择

用一批转化率 R 为 99.8% 的晶种 (可认为其不含锐钛型钛酸), 分别调 pH 值为 4、5、6、7, 其余步骤按试验条件操作, 分析不同酸度条件下, 熟化后晶种是否向锐钛转化. 通过图 2 可以看出, $A(101)$ 面衍射峰轮廓均未出现, 说明胶溶熟化后, 金红石晶种的晶型非常稳定, 在室温下, 加稀碱至体系 pH 值为 4~7, 不会发生“ $R \rightarrow A$ ”的晶型转变, 所以通过控制 pH 离心脱盐的方法适用. 试验过程中发现调节 pH 值为 4、5, 离心后, 上层较浑浊, 固液分离效果不佳, 而调节 pH 值为 6 时, 离心后固液分层明显, 其上清液浊度为 0.8 NTU, 所以选择 pH 6 进行离心脱盐.

2.3.3 离心次数的选择

以 Na 元素含量为监控目标, 控制 pH 值为 6, 分别离心 1、2、3 次, 转移至马沸炉 900 $^{\circ}C$ 煅烧 1 h, 研磨后用 X 射线荧光光谱仪测于基晶种中 Na 元素含量, 结果如表 1 所列. 由表 1 可以看出, 离心 2 次后, Na 含量只有 0.012%; 而离心 3 次后, Na 含量已趋于稳定, 降低趋势不明显. 所以离心 2 次的脱盐效果完全能满足定量分析要求.

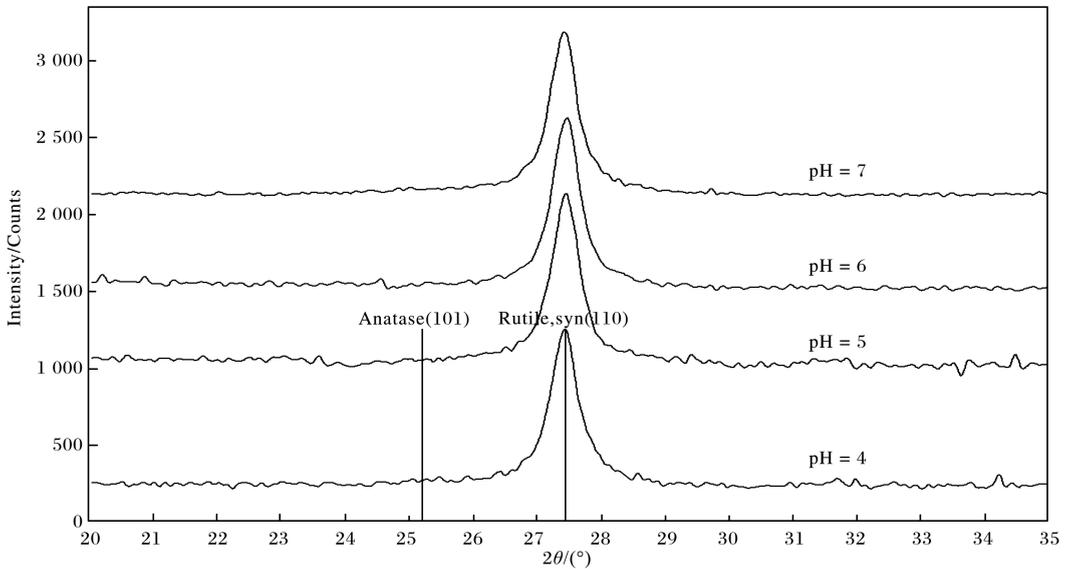


图 2 不同 pH 条件下晶种离心脱盐后 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of crystal seeds under different pHs after centrifugation desalination

表 1 不同洗涤次数下晶种 Na 元素含量

Table 1 Content of Na elements in crystal seeds under different washing times

元素	XRF 仪器参数							Na/%			
	分析线	晶体	PHD	探测器	2θ	kV	mA	未离心	1 次离心	2 次离心	3 次离心
Na	NaKα	PX1	35-65	Flow	27.58	40	60	3.536	0.928	0.012	0.010

2.4 XRD 分析条件的选择

为了减少择优取向,采用磨砂玻璃垫底,背压法制片^[6]。虽然用三强峰或五强峰积分强度进行定量计算可以进一步减少择优取向,并提高定量分析的准确度,但需要引入强度因子、匹配强度等^[9-10],且采集样品图谱时间大大增加,难以保证时效性,对于中间控制而言可操作性不强。且一般情况下,晶种中锐钛型钛酸含量比较低,三强峰难以全部显现出来,同时 A(105)(211)面次强峰与 R(211)面次强峰有重叠,分峰会引入不确定度分量。所以我们选择物相最强面衍射峰积分强度进行定量计算。

为了获得各物相峰形轮廓清晰的高质量衍射图谱,以提高拟合分峰的精确度和重现性,所以采用步

进扫描方式,步长 0.02,采集时间 2 s。

由于不同背底的扣除对积分强度(峰面积)影响很大^[11],而晶种纳米晶粒导致峰型宽化,其背景选择对计算结果影响会更加显著。所以选择 2θ 为 23.5、30.0 两个固定背景点,用 JADE6-“Fixed Background”拟合分峰。

2.5 方法精密度

取转化率高低的 3 批晶种,按试验方法平行测定 6 次,计算其相对标准偏差,结果如表 2 所列。由表 2 可见,晶种转化率约在 80%~99%,其相对标准偏差(RSD, n = 6)分别为 0.72%、0.75%、1.03%,说明该方法精密度完全可以满足生产监控的需求。

表 2 不同转化率的晶种相对标准偏差

Table 2 Relative standard deviation of crystal seeds with different conversion rates

NO	名称	转化率/R%						RSD/%
1	晶种(转化高)	99.55	99.25	98.16	98.44	99.79	98.22	0.72
2	晶种(转化中)	95.42	95.22	94.62	96.22	94.87	96.40	0.75
3	晶种(转化低)	82.88	80.89	83.24	82.46	82.57	81.77	1.03

3 结论

(1) 对于物相组成简单的金红石晶种, 绝热法相比常规加标法和全谱拟合法, 具有快速、准确、重现性好的特点, 更加适用于企业中间控制。

(2) 室温下, 通过加碱控制晶种 pH 值为 6, 再经离心固液分离脱盐效果理想, 且不会引起晶种 TiO_2 晶型由“R→A”的转化。

(3) 脱盐后的晶种, 消除了 NaCl (111) 面衍射峰对 R (110) 面最强衍射峰的重叠干扰, 同时提高微量相 A (101) 最强峰的积分强度, 从而提高定量分析结果的准确性和重现性。

(4) 此检测方法对硫酸法钛白粉金红石晶种制备和转窑煅烧工艺控制具有很好地指导价值。

参考文献:

- [1] 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. [ZHAO Yan, WANG Li-na, 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.]
- [2] 邓婕, 吴立峰. 钛白粉应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 55-56.
- [3] Scherrer P. Bestimmung der gresse und derinneren struktur von kolloidteilchen mittels rentgenstranlen[J]. *Gettinger Nachr Math Phys*, 1918(2): 98-100.
- [4] 何崇智. X 射线衍射试验技术[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988: 124-140.
- [5] 李波, 郭永恒. 物相定量分析在铝工业中的应用[J]. 理化检验-物理分册, 2011, 47(4): 217-221. [LI Bo, GUO Yong-heng. Application of phase quantitative analysis in aluminum industry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis part A: Physical Testing*, 2011, 47 (4): 217-221.]
- [6] 冉静, 杜谷, 王凤玉. X 射线衍射全谱拟合法快速分析长石矿物含量, 岩矿测试[J], 2017, 36(5), 489-494. [RAN Jin, DU Gu, WANG Feng-yu. Rapid analysis of feldspar mineral content by X-ray diffraction rietveld refinement method [J]. *Rock and Mineral Analysis*. 2017, 36(5): 487-494.]
- [7] 黄继武, 李周. 多晶材料 X 射线衍射-试验原理、方法与运用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 一版, 2012: 11-97.
- [8] 许聚量, 陈汀水. 一种基于晶体结构数据库建立 XRD 内标定量相分析标准曲线库的方法[J]. 理化检验-物理分册, 2016, 52(3): 164-188. [XU Ju-liang, CHEN Ting-shui. A method of establishing standard curves database for quantitative phase analysis by XRD internal standard method based on crystal structure data [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis part A: Physical Testing*, 2016, 52(3): 164-188.]
- [9] 曾蒙秀, 宋友桂. 基于麦夸特算法的 X 射线衍射物相定量分析的影响因素研究[J]. 盐矿测试, 2012, 31(5): 798-806. [ZENG Meng-xiu, SONG You-gui. Study on the influencing factors of quantitative X-ray diffraction phase analysis based on macquart algorithm [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(5): 798-806.]
- [10] 林伟伟, 宋友桂. 沉积物中 X 射线衍射物相定量分析中的两种方法对比研究[J]. 地球环境学报, 2017, 8(1): 78-87. [LIN Wei-wei, SONG You-gui. A comparative study on X-ray diffraction mineral quantitative analysis of two methods in sediments [J]. *Journal of Earth Environment*. 2017, 8(1): 78-87.]
- [11] 谢义军, 易礼军. 测试条件对 08Al 板 ODF 测算结果的影响[J]. 攀钢技术, 2000, 23(2): 41-46. [XIE Yi-jun, YI Li-jun. Influence of test conditions on ODF calculation results of 08Al plate [J]. *Pangang Technology*, 2000, 23(2): 41-46.]