



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102765752 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201210293632. 2

(22) 申请日 2012. 08. 17

(71) 申请人 攀枝花学院

地址 617000 四川省攀枝花市东区机场路
10 号

(72) 发明人 邹建新

(74) 专利代理机构 成都虹桥专利事务所 51124

代理人 梁鑫 高芸

(51) Int. Cl.

C01G 23/047(2006. 01)

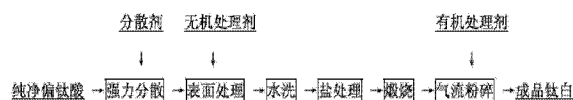
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

偏钛酸直接包膜生产金红石型钛白粉的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种偏钛酸直接包膜生产金红石型钛白粉的方法,属于钛白粉生产领域。该方法先将偏钛酸进行表面包膜处理,再进行煅烧,具体的是偏钛酸先经强力分散后,直接进行表面包膜处理,再通过水洗除去包膜时留下的酸碱盐,然后进入回转窑煅烧,出窑后进行气流粉碎,即可制得金红石型钛白粉产品。本发明可以降低设备投资,减少生产成本,具有较好的经济效益和社会效益;本发明方法生产的钛白粉颜料性能与传统商品钛白粉相当或优于传统商品钛白粉,钛白粉颜料性能指标均符合国家最新《二氧化钛颜料国家标准》(GB/T1706-2006)中对钛白粉的要求。



1. 偏钛酸直接包膜生产金红石型钛白粉的方法,其特征在于:偏钛酸先进行表面包膜处理,再进行煅烧制得金红石型钛白粉产品。

2. 根据权利要求1所述的偏钛酸直接包膜生产金红石型钛白粉的方法,其特征在于:偏钛酸先分散后,直接进行表面包膜处理,再水洗,然后煅烧,煅烧后进行气流粉碎,即可制得金红石型钛白粉产品。

3. 根据权利要求2所述的偏钛酸直接包膜生产金红石型钛白粉的方法,其特征在于:还包括盐处理的步骤,盐处理步骤在水洗之后、煅烧之前进行,或者在偏钛酸分散后、表面包膜处理前进行。

4. 根据权利要求1、2或3所述的偏钛酸直接包膜生产金红石型钛白粉的方法,其特征在于:煅烧时,先将物料升温至 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$,保温 $2 \sim 3\text{h}$;然后升温至 $810 \sim 850^{\circ}\text{C}$,保温 $4 \sim 5\text{h}$;最后升温至 $880 \sim 900^{\circ}\text{C}$,保温 $2.5 \sim 3\text{h}$,完成煅烧过程。

偏钛酸直接包膜生产金红石型钛白粉的方法

技术领域

[0001] 本发明属于钛白粉生产领域,具体涉及一种偏钛酸直接包膜生产金红石型钛白粉的方法。

背景技术

[0002] 钛白粉是目前广泛使用的最主要的白色颜料,大量应用于涂料、造纸、油墨等领域,其需求量与 GDP 呈现正比例关系。目前全球钛白粉年产能可在 500 万吨以上,国内钛白粉年产能可在 200 万吨以上,售价约为 15000 - 22000 元 / 吨。在生产方法上,经了解国内除锦州钛白粉厂采用氯化法外,其余全部采用硫酸法进行生产,目前国内硫酸法钛白产能占总钛白产能的 99%。当前硫酸法钛白生产过程中存在的比较突出的问题,一是环保,二是成本。

[0003] 目前国内外硫酸法钛白的生产工艺是采用钛矿或钛渣酸解后获得钛液(硫酸氧钛),经水解后得到偏钛酸,再通过高温煅烧获得 TiO_2 粉末,如果是生产锐钛型钛白产品,则对该 TiO_2 粉末可直接进行干磨即得到商品钛白,如果是生产金红石型钛白产品,则需对该 TiO_2 粉末进行后处理(主要是表面包膜处理)才能得到商品钛白。

[0004] 传统的硫酸法钛白生产具体工艺流程为:将钛矿或钛渣酸解后生成钛液,钛液经沉降、结晶、浓缩后得到纯净的浓钛液,再经水解、水洗与漂白获得纯净的偏钛酸,偏钛酸经过盐处理后进入回转窑进行煅烧,再经干磨后进行后处理,后处理具体流程为打浆分散、砂磨分级、包膜、水洗过滤、干燥、气流粉碎。从偏钛酸工序开始的工艺流程如图 1 所示。

[0005] 在金红石钛白后处理过程中,需要对干粉状的钛白初品加水使之变成液态状的浆料,经过砂磨机湿磨后包膜处理(通常为硅铝包膜或锆铝包膜),再次干燥脱水并气流粉碎使之成为干粉状的钛白成品。在此干燥过程中消耗了大量的热并带来设备投资,如喷雾干燥器等,同时,在此砂磨过程中也会消耗大量的电并带来设备投资,如耐驰卧式砂磨机等,由此引发环境污染等一系列问题。

[0006] 传统硫酸法钛白生产工艺在近数十年来基本比较稳定,期间进行了多次小型化的工艺改进,如加压水解改为常压水解,包膜前增加湿磨工序,间隙酸解改为连续酸解等,每次有效的改进,都会在较短的时间内自发地推广应用到国内甚至国外的绝大多数钛白粉厂。

[0007] 国内外采用硫酸法生产钛白已有近百年的历史,在此过程中对生产工艺进行了不计其数的研究开发和技术改进,最终形成了目前比较成熟的整体工艺路线。近年来,国内外研究人员对硫酸法钛白的研究主要集中在四个方面。

[0008] 一是不同原料选择上的研究。最初硫酸法钛白生产采用的是钛矿,针对钛矿的工艺流程更长,主要表现在硫酸亚铁的冷冻结晶工序。后来部分工厂采用 TiO_2 品位较高的钛渣作为原料,使硫酸亚铁的冷冻结晶工序得以取消,也有工厂采用钛渣和钛矿的混合物作为原料。该技术目前已在国内部分厂家应用。该研究成果使得硫酸法钛白生产工艺的环保问题得到明显缓解。

[0009] 二是各生产工序参数的优化研究。包括酸解工序、沉降工序、钛液浓缩工序、水解

工序、盐处理工序、煅烧工序等等。通过这些研究,使得各中间产品的质量得到提高,各过程环节的成本得以下降,但下降幅度较小,从整体工艺来看,主要体现在钛白产品的质量得到明显改善,特别是国内产品与国外产品的差距越来越小。

[0010] 三是钛白后处理的研究。在钛白前段工艺基本成熟的情况下,钛白产品,特别是金红石钛白产品的品质主要取决于后处理包膜工艺。近年关于钛白的专利绝大部分是包膜方面的研究,国外在后处理研究方面已经进行了 30 余年,而国内开展这方面的研究还只是近 10 年的事情。因此,国内钛白产品目前与国外相比还是存在较大差距的。包膜的研究成果使得钛白产品的品质进一步提高。

[0011] 四是环保问题的研究。主要集中在废酸浓缩和硫酸亚铁处理研究两方面。国外的废硫酸主要采用浓缩回用的方法处理,国内目前主要采用废酸中和处理的方式,由于浓缩成本偏大的原因,国内仅有少数厂家采用浓缩方法处理废酸。硫酸亚铁目前在国外主要采取钛渣原料路线消除,国内主要采取作为饲料添加剂、净水剂及生产其它化工原料等方法处理。

[0012] 对硫酸法钛白生产工艺中的各具体工序开展研究,可以降低一定的成本,但降低幅度较小,要明显降低钛白生产成本,只有对钛白整体生产工艺进行优化改进,甚至取消部分工序,使之成为短流程绿色工艺,才能较大幅度降低生产成本,这是今后硫酸法钛白生产工艺获得新生力量的源泉,也是硫酸法钛白生产工艺研究的发展趋势之一。

[0013] 综上所述,现有传统的硫酸法钛白生产工艺成本较高,各生产工序参数的优化研究对成本的降低十分有限,同时,传统的硫酸法钛白生产工艺存在较大的环保压力,虽然采用废酸浓缩方法可以较大幅度降低环境污染,但废酸浓缩方法会较大地增加成本,许多企业不愿采用。

发明内容

[0014] 本发明所要解决的技术问题是提供一种可降低生产成本的偏钛酸直接包膜生产金红石型钛白粉的方法。

[0015] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:偏钛酸直接包膜生产金红石型钛白粉的方法,该方法是偏钛酸先进行表面包膜处理,再进行煅烧制得金红石型钛白粉产品。

[0016] 其中,上述方法中,偏钛酸先分散后,直接进行表面包膜处理,再水洗,然后煅烧,煅烧后进行气流粉碎,即可制得金红石型钛白粉产品。

[0017] 进一步的,还包括盐处理的步骤,盐处理步骤在水洗之后、煅烧之前进行,或者在偏钛酸分散后、表面包膜处理前进行。

[0018] 其中,上述方法在煅烧时,先将物料升温至 500 ~ 600℃,保温 2 ~ 3h;然后升温至 810 ~ 850℃,保温 4 ~ 5h;最后升温至 880 ~ 900℃,保温 2.5 ~ 3h,完成煅烧过程。

[0019] 本发明的有益效果是:本发明先将偏钛酸进行表面包膜处理,再进行煅烧,具体为偏钛酸强力分散、表面包膜、水洗、煅烧、气流粉碎,最终制得金红石型钛白粉,与传统的硫酸法钛白粉生产工艺相比较,减少了干磨、打浆、干燥脱水和湿磨的工序,从而可以降低设备投资,减少生产成本,具有较好的经济效益和社会效益;本发明方法生产的钛白粉颜料性能与传统商品钛白相当或优于传统商品钛白,钛白粉颜料性能指标均符合国家最新《二氧化钛颜料国家标准》(GB/T 1706-2006)中对钛白粉的要求。

[0020] 本发明中,先进行包膜处理,使得纳米级的偏钛酸颗粒表面沉积了硅铝或锆铝氧化物,即偏钛酸颗粒表面被硅铝膜或锆铝膜包覆着;当逐渐升温煅烧时, TiO_2 晶型发生变化,逐渐由无定型转化为锐钛型进而转化为金红石型。一方面,由于硅铝膜或锆铝膜阻碍了偏钛酸颗粒的聚集长大,使得大部分颗粒尺寸基本变化不大,另一方面,在升温过程中,硫化物气体和水蒸气的蒸发,需要通过氧化物膜的空隙逸出,从而会使硅铝膜或锆铝膜出现少量气孔,气孔的出现使得小部分偏钛酸颗粒表面暴露,进而发生颗粒之间的聚集长大,并且降低了 TiO_2 表面光学性能(TiO_2 的颜料性能主要由光学性能决定)。

[0021] 但是,由于 TiO_2 的颜料性能除取决于晶型外,更重要的是取决于 TiO_2 颗粒尺寸,通常情况下,尺寸越小,光学性能越好。传统工艺生产的钛白粉, TiO_2 颗粒尺寸在 $0.5\mu\text{m}$ 左右,而本发明的工艺中, TiO_2 颗粒尺寸大部分保持在初级粒子大小,基本相当于传统商品钛白的 $1/5$ 左右,尽管颗粒表面存在少部分气孔,小尺寸优势决定的对光学性能的贡献足以抵消包膜的不完整性,从而使得颜料整体光学性能与传统商品钛白相当或优于传统商品钛白。

附图说明

[0022] 图1为现有技术中从偏钛酸工序开始生产金红石型钛白粉的工艺流程框图;

[0023] 图2为本发明其中一种实施方式的工艺流程框图。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0025] 如图2所示,本发明偏钛酸直接包膜生产金红石型钛白粉的方法,该方法是偏钛酸先进行表面包膜处理,再进行煅烧制得金红石型钛白粉产品。

[0026] 优选的,上述方法中,偏钛酸先分散后,直接进行表面包膜处理,再水洗,然后煅烧,煅烧后进行气流粉碎,即可制得金红石型钛白粉产品。

[0027] 进一步的,上述方法还包括盐处理的步骤,盐处理步骤在水洗之后、煅烧之前进行,或者在偏钛酸分散后、表面包膜处理前进行。

[0028] 优选的,在煅烧过程中,为了降低气孔大小和气孔率,进一步提高钛白粉颜料性能,上述方法在煅烧时,先将物料升温至 $500\sim 600^\circ\text{C}$,保温 $2\sim 3\text{h}$;然后升温至 $810\sim 850^\circ\text{C}$,保温 $4\sim 5\text{h}$;最后升温至 $880\sim 900^\circ\text{C}$,保温 $2.5\sim 3\text{h}$,完成煅烧过程。

[0029] 下面结合实施例对本发明的具体实施方式做进一步的描述,但并不因此将本发明的保护范围限制在实施例范围之内。

[0030] 实施例一

[0031] 传统工艺生产金红石型钛白粉(偏钛酸先煅烧,再硅铝包膜):

[0032] ①用 15ml 蒸馏水溶解 0.9g 六偏磷酸钠配制成溶液,得到分散剂,配制 $20\text{wt}\%$ 的柠檬酸。准备好恒流泵。

[0033] ②往偏钛酸浆料中添加相当于 TiO_2 质量的 0.8% 的盐处理剂 ZnO 和相当于 TiO_2 质量的 0.9% 的盐处理剂硫酸铝(以 Al_2O_3 计),搅拌均匀后,将偏钛酸煅烧,再粉碎后,取 200g TiO_2 ,加 0.35L 热蒸馏水,加入六偏磷酸钠分散剂(含六偏磷酸钠 0.9g),分散 10min 左右。

[0034] ③移到砂磨机,砂磨 30min ,放出到包膜槽,再用 0.65L 蒸馏水稀释到 200g/L 浓度。

[0035] ④将包膜槽恒温到 85℃,用 5mol/L 浓度的 NaOH 溶液调 pH=12,并搅拌,然后再加入 20wt% 的柠檬酸调 pH=10.5。用 24g 硅酸钠配制溶液(用 100ml 热蒸馏水溶解)。

[0036] ⑤在 100min 内加入上步配制的硅酸钠溶液,其间随时测量 pH 值,并用 50%H₂SO₄ 控制 pH 值降到 7,期间补充蒸馏水。在保持 pH=7,85℃ 下老化浆液 45min。老化期间准备好 12g NaAlO₂,用 120mL 热蒸馏水溶解。

[0037] ⑥老化后在 20min 内加入上步配制的 NaAlO₂ 溶液,并随时测量 pH 值,并用 H₂SO₄ 保持 PH=6 ~ 8,加料完成后,调整 pH=7,在搅拌下老化 20min。

[0038] ⑦过滤、洗涤(用热蒸馏水)、干燥、气流粉碎,制得金红石型钛白粉。

[0039] ⑧检测白度、消色力、亮度、色调、蓝相光谱值,见表 1。

[0040] 实施例二

[0041] 本发明工艺生产金红石型钛白粉(偏钛酸先硅铝包膜后,再煅烧):

[0042] ①用 15ml 蒸馏水溶解 0.9g 六偏磷酸钠配制溶液得到分散剂,配制 20wt% 的柠檬酸。准备好恒流泵。

[0043] ②称取 420g 偏钛酸(估计含 TiO₂ 为 200g),研磨至粉状,加 0.35L 热蒸馏水,加入六偏磷酸钠分散剂(含六偏磷酸钠 0.9g),分散 10min 左右。再加入 0.65L 蒸馏水稀释到 200g/L 浓度,继续分散 10min 左右。

[0044] ③将包膜槽恒温到 85℃,用 5mol/L 浓度的 NaOH 溶液调 pH=12,并搅拌,然后再加入 20wt% 的柠檬酸调 pH=10.5。用 24g 硅酸钠配制溶液(用 100ml 热蒸馏水溶解)。

[0045] ④在 100min 内加入上步配制的硅酸钠溶液,期间随时测量 pH 值,并用 50%H₂SO₄ 控制 pH 值降到 7,期间补充蒸馏水。

[0046] ⑤在保持 pH=7,T=85℃ 下老化浆液 45min。老化期间准备好 12g NaAlO₂,用 120mL 热蒸馏水溶解。

[0047] ⑥老化后在 20min 内加入上步配制的 NaAlO₂ 溶液,并随时测量 pH 值,并用 H₂SO₄ 保持 pH=6 ~ 8,加料完成后,调整 pH=7,在搅拌下老化 20min。

[0048] ⑦沉淀、洗涤(用热蒸馏水)、再沉淀、再洗涤几次、往沉淀后偏钛酸浆料中添加相当于 TiO₂ 质量的 0.8% 的盐处理剂 ZnO 和相当于 TiO₂ 质量的 0.9% 的盐处理剂硫酸铝(以 Al₂O₃ 计),搅拌均匀后,过滤获得滤饼,装入坩埚。将坩埚置于高温炉内,随炉升温至 600℃,保温,共 3h;继续随炉升温至 850℃,保温,共 4h;继续随炉升温至 900℃,保温,共 3h。合计 10h。

[0049] ⑧将煅烧后得到的钛白粉冷却、研磨、气流粉碎,制得金红石型钛白粉。

[0050] ⑨检测白度、消色力、亮度、色调、蓝相光谱值,见表 1。

[0051] 实施例三

[0052] 传统生产工艺生产金红石型钛白粉(偏钛酸先煅烧,再铝包膜):

[0053] ①用 15ml 水溶解 0.45g 六偏磷酸钠配制溶液得到分散剂。用 40ml 水溶解 5.8g 硫酸锆 Zr(SO₄)·4H₂O(相当于 200g TiO₂ 基料重量的 1% 的 ZrO₂) 配制成溶液,待用。

[0054] ②往偏钛酸浆料中添加相当于 TiO₂ 质量的 0.8% 的盐处理剂 ZnO 和相当于 TiO₂ 质量的 0.9% 的盐处理剂硫酸铝(以 Al₂O₃ 计),搅拌均匀后,将偏钛酸煅烧,再粉碎后,取 200g TiO₂,加 0.35L 热水,加入第 1 步配制的六偏磷酸钠分散剂,分散 10min。移到砂磨机,砂磨 30min,过 325 目筛后放入包膜槽,再用 0.65L 水稀释到 200g/L 浓度。

[0055] ③将浆液温度升到 45℃,测定浆液 pH 值,并用 25% H_2SO_4 调节 $\text{pH} \approx 5$ 。

[0056] ④将所配硫酸锆溶液在 15min 内逐渐加入到浆液中,并搅拌。加完硫酸锆后,测定浆液的 pH 值,用 5mol/L 浓度的 NaOH 溶液调 $\text{pH}=8$ 。

[0057] ⑤轻微搅拌下老化浆液 15min,停止搅拌下老化 10min。老化完成后再测定浆液 pH 值,用 25% H_2SO_4 调节浆液 $\text{pH} \approx 5$ 。

[0058] ⑥称取 26.8g 硫酸铝(相当于 8g Al_2O_3 ,即 TiO_2 基料重量的 4%),溶解于 100ml 热水中待用。在 20min 内向 TiO_2 浆液中加入上述硫酸铝溶液,搅拌,随时测定溶液 pH 值,用 5mol/L 浓度的 NaOH 溶液调节浆液 $\text{pH}=8$,加料完成后调节浆料的 $\text{pH}=8$ 。轻微搅拌下老化浆液 60min,停止搅拌下老化浆液 2.5h。

[0059] ⑦过滤、洗涤(用热蒸馏水)、干燥、气流粉碎,制得金红石型钛白粉。

[0060] ⑧检测白度、消色力、亮度、色调、蓝相光谱值,见表 1。

[0061] 实施例四

[0062] 本发明工艺生产金红石型钛白粉(偏钛酸先锆铝包膜后,再煅烧):

[0063] ①用 15ml 水溶解 0.45g 六偏磷酸钠配制成溶液得到分散剂。用 40ml 水溶解 5.8g 硫酸锆 $\text{Zr}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (相当于 200g TiO_2 基料重量的 1% 的 ZrO_2) 配制成溶液,待用。

[0064] ②称取 420g 偏钛酸(估计含 TiO_2 为 200g),研磨至粉状,加 0.35L 热蒸馏水,加入上述六偏磷酸钠分散剂,分散 10min 左右。再加入 0.65L 蒸馏水稀释到 200g/L 浓度,继续分散 10min 左右。

[0065] ③将包膜槽温度升到 45℃,测定浆液 pH 值,并用 25% H_2SO_4 调节 $\text{pH} \approx 5$ 。将所配 5.8g 硫酸锆溶液在 15min 内逐渐加入到浆液中,并搅拌。

[0066] ④加完硫酸锆后,测定浆液的 pH 值,用 5mol/L 的 NaOH 调 $\text{pH}=8$ 。轻微搅拌下老化浆液 15min,停止搅拌下老化 10min。老化完成后再测定浆液 pH 值,调 $\text{pH}=8$ 。

[0067] ⑤称取 13g 偏铝酸钠(相当于 8g Al_2O_3 ,即 TiO_2 基料重量的 4%),溶解于 100ml 热水中待用。在 20min 内向 TiO_2 浆液中加入上述偏铝酸钠溶液,搅拌,随时测定溶液 pH 值,用 25% H_2SO_4 调节浆液 $\text{pH}=7.5 \sim 8.5$,加料完成后调节浆料的 $\text{pH}=8$ 。

[0068] ⑥轻微搅拌下老化浆液 60min,停止搅拌下老化浆液 2.5h。

[0069] ⑦沉淀、洗涤(用热蒸馏水)、再沉淀、再洗涤几次、往沉淀后偏钛酸浆料中添加相当于 TiO_2 质量的 0.8% 的盐处理剂 ZnO 和相当于 TiO_2 质量的 0.9% 的盐处理剂硫酸铝(以 Al_2O_3 计),搅拌均匀后,过滤获得滤饼,装入坩埚。将坩埚置于高温炉内,随炉升温至 500℃,保温,共 2h;继续随炉升温至 810℃,保温,共 5h;继续随炉升温至 880℃,保温,共 2.5h。合计 9.5h。

[0070] ⑧将煅烧后得到的钛白粉冷却、研磨、气流粉碎,制得金红石型钛白粉。

[0071] ⑨检测白度、消色力、亮度、色调、蓝相光谱值,见表 1。

[0072] 表 1 实施例钛白粉性能指标值比较

[0073]

实施例	白度 (Wr)	消色力 (TCS)	亮度 (Jasn)	色调 (Ton)	蓝相光谱特征值 (SCX)
一	93.38	1871	94.61	-6.86	3.04
二	95.28	1920	95.1	-5.9	4.0
三	94.44	1916	95.06	-6.24	3.66
四	94.39	1952	95.42	-6.65	3.25

[0074] 由表 1 数据可知,硅铝包膜时,本发明产品的白度值大于传统工艺,消色力大于传统工艺,亮度、色调和蓝相光谱特征值相比传统工艺差别不大、基本相当。锆铝包膜时,本发明产品的白度值与传统工艺基本相当,但略低于传统工艺,消色力大于传统工艺,亮度、色调和蓝相光谱特征值相比传统工艺差别不大、基本相当。在上述五个指标中,决定钛白粉性能的最重要的指标是消色力,无论是硅铝包膜还是锆铝包膜,本发明工艺获得钛白粉消色力均明显高于传统工艺。此外,表 1 数据中,无论是本发明工艺还是传统工艺获得的钛白粉,其颜料性能指标均符合国家标准。

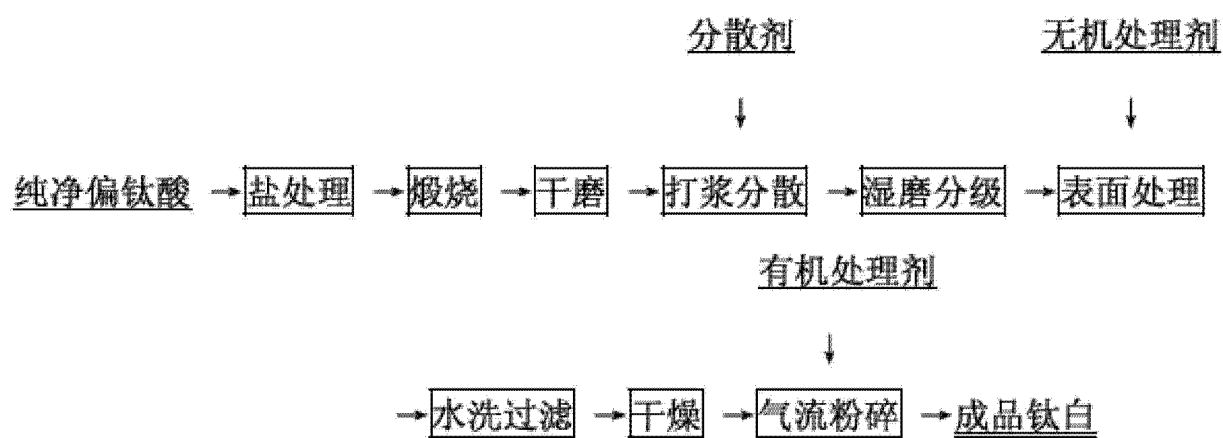


图 1

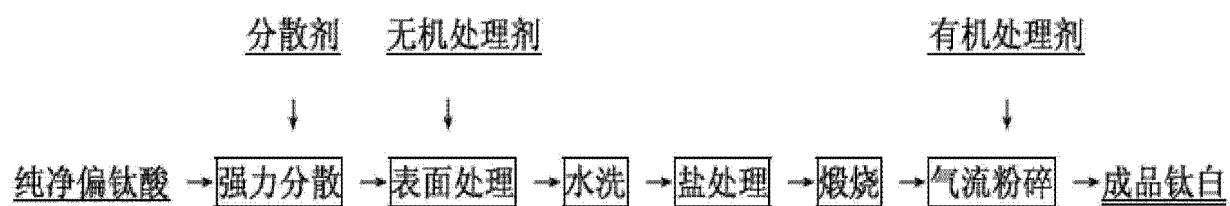


图 2