

硫酸氧钛水解法制备重晶石/二氧化钛复合粉

薛爱芬¹, 胡兴航², 王秋林¹, 周大利²

(1. 成都航空职业技术学院, 四川 成都 610100;

2. 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610041)

摘要:以重晶石微粉(化学成分 BaSO_4) 为基体, 以硫酸氧钛为钛源, 采用水解法制备重晶石/二氧化钛复合颜料粉体。结果表明: 所制备的前驱体随着煅烧温度的提高, 包覆层外层的二氧化钛由锐钛矿型向金红石型转化, 硫酸钡中的 SO_4^{2-} 对其接触的锐钛矿型二氧化钛向金红石型二氧化钛转化具有抑制作用; 复合粉形成核壳结构, 二氧化钛理论含量占复合粉质量为 50% 的重晶石/二氧化钛复合粉样品的蓝光白度达到 94.70%, 遮盖力为 18.65 g/m^2 , 吸油值为 39.59 g/100 g , 具有较好的颜料性能。

关键词: 重晶石; 二氧化钛; 复合粉体; 颜料性能

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.023

中图分类号: TD98 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 05-0136-05

重晶石具有白度高、化学性质稳定、资源丰富、用途广泛及价格低廉等优点, 是我国的优势非金属矿物。而目前性能最好且最常用的白色颜料是钛白粉(二氧化钛), 但其具有资源有限、生产过程污染严重及成本高等缺点。为解决二氧化钛颜料资源少、成本高的问题, 出现了以非金属矿物为基底, 在基底表面包覆二氧化钛层或混合非金属矿粉及二氧化钛粉的方式制备复合颜料的方法^[1], 能获得和纯二氧化钛颜料性能接近的复合粉体, 减少二氧化钛消耗量, 降低成本, 提高对非金属矿物的利用率。科技工作者陆续采用电气石^[2]、煅烧高岭土^[3]、硅灰石^[4]、水镁石^[5]、滑石^[6]、碳酸钙^[7]等粉体为基底材料, 成功制备出具有一定颜料性能的非金属矿物/二氧化钛复合粉体。同时, 肖志红等^[8]采用机械力化学法, 通过以水玻璃滤渣粉为基底材料, 在二氧化钛的质量分数为 50% 的条件下制备出复合颜料, 其白度和遮盖力分别达到 90.1% 以及 16.06 g/m^2 , 颜料性能接近锐钛矿型二氧化钛, 可以替代部分低性能的钛白粉, 使水玻璃滤渣这种成本低廉的原材料的利用附加值得到提高。胡兴航等^[9]进行了疏水聚合

制备重晶石/钛白粉复合颜料研究。开发利用重晶石的颜料性能, 与二氧化钛复合制备低成本高附加值复合颜料具有较高的工业应用价值。

1 实验研究

1.1 实验原料及试剂

实验所用原材料和试剂为: 硫酸氧钛 (CP), 氢氧化钠 (AR), 氨水 (AR), 沉淀硫酸钡 (AR), 工业级重晶石微粉 (硫酸钡含量为 93.46%, 蓝光白度 W_r 为 93.5%, 吸油值为 20.80 g/100 g)。图 1 为重晶石微粉的扫描电镜照片, 显示重晶石原料粉的形貌为非规则形, 经激光粒度仪分析其质量中位粒径 d_{50} 为 1.07 μm , d_{90} 为 4.43 μm 。

重晶石微粉及沉淀硫酸钡的 XRD 衍射谱见图 2。沉淀硫酸钡所有的衍射特征峰和硫酸钡标准 PDF 卡片 24-1035 很好对应, 重晶石微粉的主要衍射峰也与硫酸钡标准 PDF 卡片 24-1035 对应, 但在图 2 应为 28° 和 47° 处有两个强度较小的氟化钙 (CaF_2) 的特征峰, 说明重晶石微粉含有少量的氟化钙。

收稿日期: 2022-06-23

作者简介: 薛爱芬 (1983-), 女, 讲师, 研究方向为矿物材料的制备与表征。

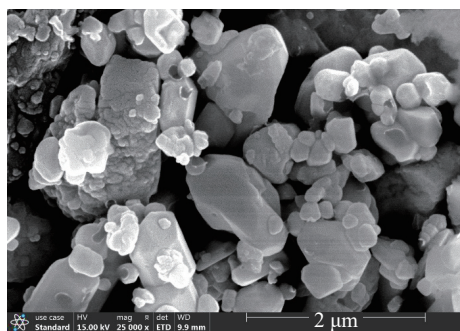


图1 重晶石原料扫描电镜照片

Fig.1 Scanning electron microscope morphology of barite raw materials

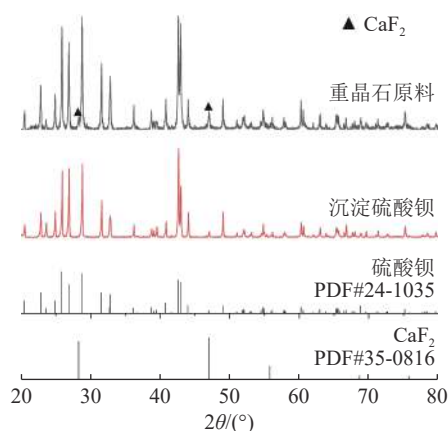


图2 重晶石粉及沉淀硫酸钡的XRD

Fig.2 XRD diffraction patterns of barite powder and precipitated barium sulfate

1.2 硫酸氧钛水解沉淀法包覆重晶石微粉制备方法

考虑到实验用重晶石原料纯度不纯，有一定的杂质，为避免在样品XRD衍射谱图中的杂质衍射峰影响产物相组成的分析，因此实验先采用纯度高的化学试剂沉淀硫酸钡作为基体原料进行实验，以可水解沉淀的硫酸氧钛为沉淀包覆剂，探究强制水解法所制备产物物相变化情况，然后采用优化条件制备重晶石/二氧化钛复合粉体，并测试其形貌特征和颜料性能。

制备钛化合物包覆重晶石复合粉体的工艺流程见图3。

实验条件：以纯水为分散介质，按固液比1:4配制沉淀硫酸钡或重晶石浆料，加入包覆二氧化钛需求质量百分数计算量的硫酸氧钛溶液(1 mol/L)，搅拌混合，升温到80℃，搅拌速率为300 r/min，保温水解时间为60 min。包覆物经过滤、洗涤及烘干后在不同温度下保温煅烧2 h，得到复合粉体，测试表征其相组成、形貌及颜料性能。

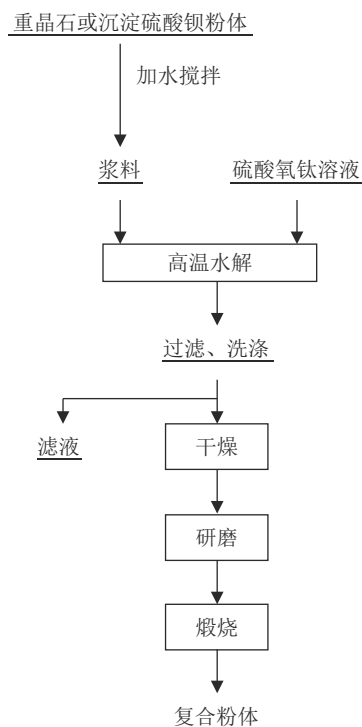


图3 水解沉淀法制备复合粉体流程

Fig.3 Flow chart of preparation of composite powder by hydrolysis precipitation method

2 实验结果与分析

2.1 二氧化钛包覆量及煅烧温度对样品相组成的影响

以沉淀硫酸钡为基体，二氧化钛量占复合粉体质量分数为15%、30%、50%的沉淀前驱体样品在不同温度煅烧后的XRD见图4。分析图4可知，对于二氧化钛质量分数为15%的样品，在经过700℃煅烧2 h后，复合粉体的XRD才开始出现锐钛矿型二氧化钛的特征峰。随着煅烧温度提高至800℃和900℃，锐钛矿型二氧化钛的特征峰的强度并没有明显增强，只是在900℃煅烧后又出现了一个位于48.04°的属于锐钛矿型二氧化钛的特征峰。

相比于二氧化钛含量15%的复合粉体，二氧化钛含量30%的复合粉体在经过700℃以上的高温煅烧后，锐钛矿型二氧化钛的特征峰强度有所提高，出现的特征峰数量也更多，说明复合粉体中的锐钛矿型二氧化钛明显增多，结晶度提高。但二氧化钛含量质量分数为15%和30%的复合粉体在经过900℃煅烧后都没有出现金红石型二氧化钛。而二氧化钛理论含量为50%的复合粉体经

过 700℃ 的温度煅烧, 复合粉体中开始出现金红石型二氧化钛的特征峰, 当煅烧温度达到 900℃ 后, 虽然还有少量二氧化钛以锐钛矿型的晶型存在, 但金红石型二氧化钛已经取代锐钛矿型二氧化钛成为主相。

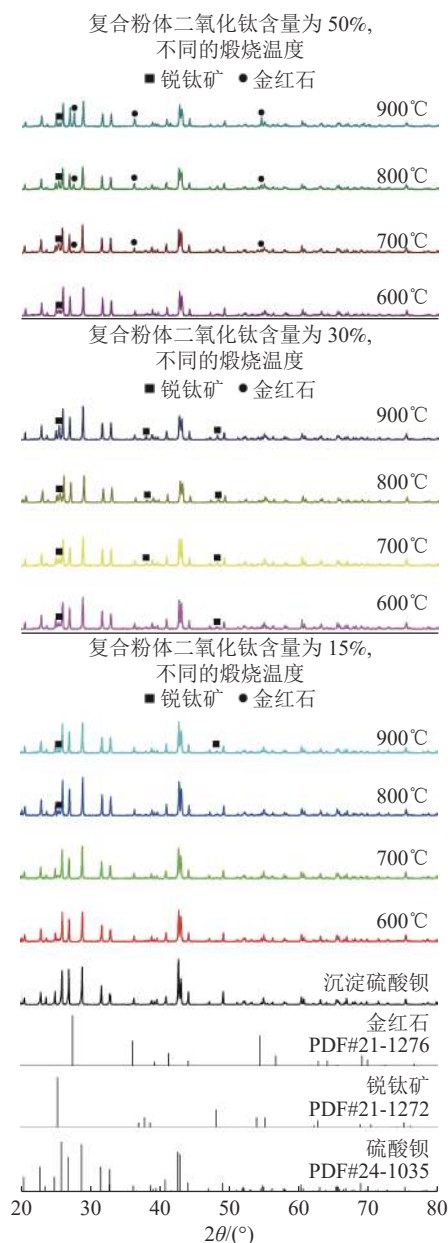


图 4 二氧化钛量占复合粉体质量分数为 15%、30%、50% 的前驱体样品在不同温度煅烧后的 XRD

Fig.4 XRD spectra of precursor samples with titanium dioxide content accounting for 15%, 30% and 50% of composite powder after calcination at different temperatures

出现上述现象是由于硫酸钡中的 SO_4^{2-} 利于锐钛矿型二氧化钛的生成, 但对于锐钛矿型二氧化钛向金红石型转化有抑制作用^[7], 所以当硫酸氧钛

用量不足导致生成的二氧化钛包覆层不厚的时候, 作为主要成分的 SO_4^{2-} 的抑制作用占主导地位, 所以复合粉体中锐钛矿型二氧化钛没有转化成金红石型, 二氧化钛理论含量 15% 和 30% 的复合粉体在经过 900℃ 煅烧后也没有出现金红石型二氧化钛的特征峰, 而当二氧化钛的理论含量达到 50% 的时候, 足够多的在表面层的二氧化钛能避免直接接触硫酸钡, 避免 SO_4^{2-} 的抑制作用, 在高温下转化成为金红石型二氧化钛, 从而复合粉可呈现部分金红石型钛白粉的颜料性能。

2.2 重晶石/二氧化钛复合粉的形貌和组成

根据前节分析, 改用工业重晶石粉为基底进行实验, 得到的二氧化钛理论质量分数为 50% 复合前驱粉体在 900℃ 煅烧 2 h 后的 XRD 见图 5。与图 4 比较可知, 以重晶石为基底的复合粉体的物相变化情况和以沉淀硫酸钡为基底的情况相同, 包覆了锐钛型及金红石型二氧化钛。

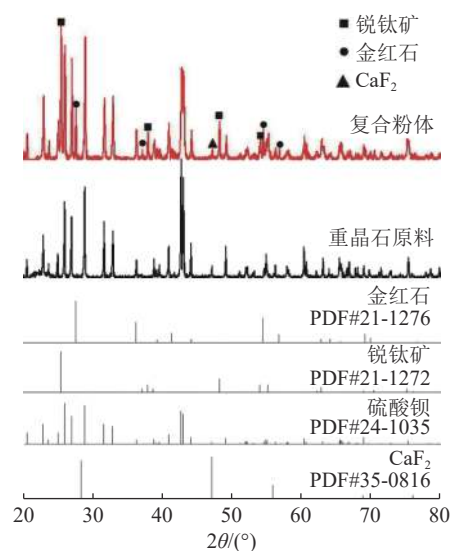


图 5 二氧化钛理论质量分数为 50% 的重晶石/二氧化钛前驱体粉 900℃ 煅烧后的 XRD

Fig.5 XRD spectrum of barite / titanium dioxide precursor powder with theoretical mass fraction of 50% titanium dioxide calcined at 900℃

二氧化钛理论质量分数为 50% 复合粉的 SEM 形貌照片及选区能谱取点照片见图 6。由图 6a 可以看出, 样品的粉体外层包覆体为颗粒径为 200~300 nm 的小颗粒组成, 整体包覆均匀。图 6b 为少量未完全包覆大颗粒能谱点分析区照片, 表 1、2 为能谱分析元素含量, 图 6c 为分散小颗粒包覆能谱点分析区照片。

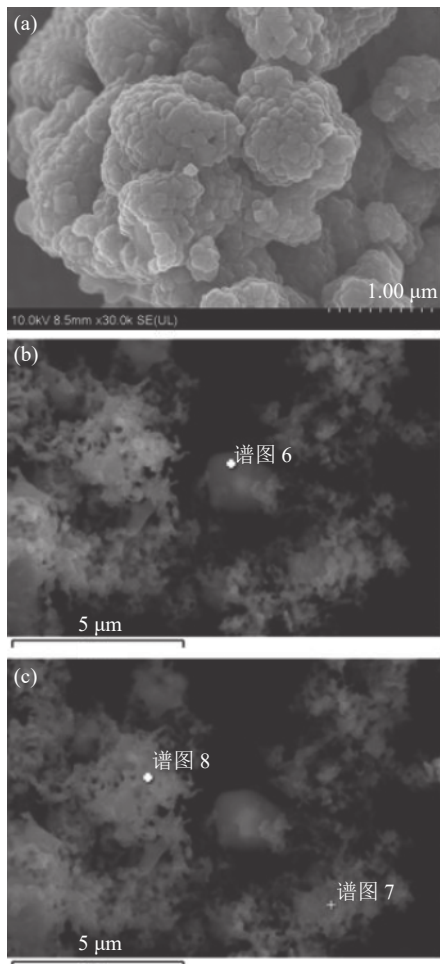


图 6 二氧化钛质量分数为 50% 的重晶石/二氧化钛复合粉扫描电镜照片 (a) 和选区能谱分析点照片 (b, c)

Fig.6 Scanning electron microscope photos and selected energy spectrum analysis point photos of barite/titanium dioxide composite powder with 50% titanium dioxide mass fraction

表 1 选区点 6 的能谱分析元素含量							
Table 1 Element content information of EDS test at selected point 6							
名称	O	F	S	Ca	Ti	Ba	合计
含量/%	33.10	0.08	11.20	0.17	4.23	51.23	100.00
原子百分比/%	71.64	0.15	12.09	0.15	3.06	12.92	100.00

表 2 选区点 8 的能谱分析元素含量							
Table 2 Element content information of EDS test at selected point 8							
名称	O	F	S	Ca	Ti	Ba	合计
含量%	41.09	0.00	0.82	1.14	32.77	24.17	100.00
原子百分比/%	73.75	0.00	0.74	0.82	19.64	5.05	100.00

由表 1 可见，选区点 6 中钡元素含量明显高于钛元素，说明单一颗粒较大且表面裸露的粉体

为重晶石基体。
从表 2 中可以看出，表面分布粒度较小粉体的点扫区域钛元素含量明显高于钡元素，结合 XRD，可以说明包覆在重晶石表面的粉体为锐钛矿型和金红石型二氧化钛。

2.3 复合粉体的颜料性能

以重晶石粉为包覆的基底材料，对二氧化钛理论质量分数为 50% 复合粉样品进行吸油值、遮盖力和白度的测试，结果见表 3。

表 3 二氧化钛理论质量分数为 50% 的重晶石/二氧化钛复合粉的的颜料性能

Table 3 Pigment properties of barite/titanium dioxide composite powder with theoretical mass fraction of titanium dioxide of 50%

样品	吸油值/(g·100g ⁻¹)	遮盖力/(g·m ⁻²)	蓝光白度/%
	39.59	18.65	94.70

样品二氧化钛理论质量分数为 50% 复合粉的表面存在金红石型和锐钛矿型二氧化钛，形成核壳包覆，在二氧化钛理论质量分数 50% 的情况下，复合粉体的遮盖力性能达到了本论文对比用金红石型二氧化钛颜料钛白遮盖力的 73.4%，说明二氧化钛在重晶石表面均匀的包覆形成了良好的协同效应。

综上所述，制备重晶石/二氧化钛复合颜料粉体，采用硫酸氧钛水解包覆法是可选择的有效方法。

3 结 论

本文进行了水解包覆法制备重晶石/二氧化钛复合粉体研究，结论如下：以硫酸氧钛 80℃ 高温水解法得到的复合粉体的前驱体，对于二氧化钛理论含量占复合粉质量为 15% 和 30% 的样品，经 900℃ 高温煅烧 2 h，复合粉中的二氧化钛仍为锐钛矿型二氧化钛，而二氧化钛理论含量为 50% 的前驱体在 700℃ 煅烧 2 h 后除锐钛矿型二氧化钛外包覆层外层开始生成金红石型二氧化钛，前驱体在 900℃ 煅烧 2 h 后大量生成金红石型二氧化钛。这说明硫酸钡中 SO₄²⁻对其接触的锐钛矿型二氧化钛向金红石型二氧化钛转化具有抑制作用。重晶石表面包覆的金红石型和锐钛矿型二氧化钛细颗粒均匀，形成核壳包覆，二氧化钛理论含量占复合粉质量为 50% 的样品的蓝光白度达到 94.70%，遮盖力为 18.65 g/m²，吸油值为 39.59 g/100 g。

参考文献:

- [1] 丁浩, 邓雁希, 刘艳改. 以非金属矿物为基体制备钛白代用品材料的研究现状与趋势[J]. *中国矿业*, 2006, 15(3):21-24.
- DING H, DENG Y X, LIU Y G. Present situation and tendency of preparing substitute product of titanium dioxide with the non-metal minerals as the basal body[J]. *China Mining Magazine*, 2006, 15(3):21-24.
- [2] 丁浩, 查炎鹏, 任瑞晨. 电气石/TiO₂ 复合材料的组成与微观形态[J]. *辽宁工程技术大学学报*, 2007, 26(1):188-190.
- DING H, ZHA Y P, REN R C. Research on component and micromic form of tourmaline/TiO₂ composite material[J]. *Journal of Liaoning Technical University*, 2007, 26(1):188-190.
- [3] 王柏昆, 丁浩. 煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的制备及表征[J]. *中国粉体技术*, 2010, 16(2):22-27.
- WANG B K, DING H. Preparation and characterization of calcined kaolin-TiO₂ composites[J]. *China Powder Science and Technology*, 2010, 16(2):22-27.
- [4] 侯喜锋, 丁浩, 李焱, 等. 硅灰石/TiO₂ 复合颗粒材料的制备及表征[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2010(6):26-28.
- HOU X F, DING H, LI Y, et al. Preparation of wollastonite/TiO₂ composite particle and its application[J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 2010(6):26-28.
- [5] 姜玮, 丁浩, 李渊. 水镁石/TiO₂ 复合颗粒材料的制备及颜料性能研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2010(5):36-39.
- JIANG W, DING H, LI Y. Study on the preparation of brucite/TiO₂ composite particle and its pigment property[J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 2010(5):36-39.
- [6] 敖卫华, 丁浩, 沈凯. 滑石-TiO₂ 复合白色颜料的制备及其在涂料中的应用[J]. *中国粉体技术*, 2017, 23(1):19-22.
- AO W H, DING H, SHEN K. Preparation of talc-TiO₂ composite white pigment and its application in coating[J]. *China Powder Science and Technology*, 2017, 23(1):19-22.
- [7] 丁浩, 邓雁希, 杜高翔. 表面 TiO₂ 包膜对制备 CaCO₃/TiO₂ 复合材料颜料性能的影响[J]. *功能材料*, 2007, 38(S):2495-2498.
- DING H, DENG Y X, DU G X. Effect of surface coating TiO₂ on the properties of CaCO₃/TiO₂ composite material as a pigment[J]. *Functional Materials*, 2007, 38(S):2495-2498.
- [8] 肖志红, 关怀民, 童跃进, 等. 水玻璃滤渣/TiO₂ 复合颜料的制备和性能[J]. *广州化工*, 2013, 41(6):78-80.
- XIAO Z H, GUAN H M, TONG Y J, et al. Preparation and properties of the water glass residue/TiO₂ composite pigment[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2013, 41(6):78-80.
- [9] 胡兴航, 周大利, 刘灿. 疏水聚合法制备重晶石 / 钛白粉复合颜料研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(6):66-72.
- HU X H, ZHOU D L, LIU C. Preparation of barite / titanium dioxide composite pigment by hydrophobic polymerization[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(6):66-72.

Preparation of Barite/Titanium Dioxide Composite Powder by Hydrolysis of Titanium Oxysulfate

Xue Aifen¹, Hu Xinghang², Wang Qiulin¹, Zhou Dali²

(1.Chengdu Aeronautic Polytechnic, Chengdu, Sichuan, China;

2.School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Barite/titanium dioxide composite pigment powder was prepared by hydrolysis with barite powder (chemical composition BaSO₄) as matrix and titanium oxysulfate as titanium source. The results showed that with the increase of calcination temperature of the prepared precursor, the titanium dioxide in the outer layer of the coating was transformed from anatase to rutile, and SO₄²⁻ in barium sulfate inhibited the transformation of anatase titanium dioxide to rutile titanium dioxide; The composite powder forms a core-shell structure. The barite / titanium dioxide composite powder sample with theoretical titanium dioxide content accounting for 50% of the mass of the composite powder has a blue whiteness of 94.70%, a hiding power of 18.65 g/m², and an oil absorption value of 39.59 g/100 g, which has good pigment properties.

Keywords: Barite; Titanium dioxide; Composite powder; Pigment properties