



(21) 申请号 202210607212.0

(22) 申请日 2022.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114853059 A

(43) 申请公布日 2022.08.05

(73) 专利权人 龙佰四川钛业有限公司
地址 618000 四川省德阳市绵竹市新市工
业开发区

专利权人 甘肃佰利联化学有限公司

(72) 发明人 林发蓉 吴彭森 熊怀忠 周春勇
和奔流 许萍

(74) 专利代理机构 焦作市科彤知识产权代理事
务所(普通合伙) 41133
专利代理师 武晓丽

(51) Int. Cl.

C01G 23/053 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 109607608 A, 2019.04.12

CN 101284680 A, 2008.10.15

CN 104986786 A, 2015.10.21

CN 105905941 A, 2016.08.31

CN 106430300 A, 2017.02.22

CN 111573722 A, 2020.08.25

WO 2018039847 A1, 2018.03.08

潘慕兰. 钛白粉的粒度测量和控制.《中国涂
料》.1998, (第5期), 第31-33页.

审查员 李含影

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种调控水解晶种粒径大小的方法

(57) 摘要

本发明涉及钛白粉技术领域,公开了一种调
控水解晶种粒径大小的方法,将160~250g/L的
钛液分成两部分,分别为钛液A、钛液B;钛液A、钛
液B分别预热,预热后的钛液A的温度与预热后的
钛液B的温度不同;将预热后的钛液A加入到预热
后的碱液中,碱液浓度为40~150g/L,搅拌得到
体系A,控制体系A的pH;一次熟化后加入预热后
的钛液B,搅拌得到体系B,控制体系B的pH;随后
二次熟化,得到水解晶种。本发明通过调控钛液
与碱液中和时的温度和速度,采用不同的温度条
件、pH条件,来改变水解晶种前驱体粒径大小,进
而调控水解晶种的粒径大小;本发明获得的水解
晶种的粒径范围为2~30nm,粒径范围大。

1. 一种调控水解晶种粒径大小的方法,其特征在于:将160~250g/L的钛液分成两部分,分别为钛液A、钛液B;钛液A、钛液B分别预热,预热后的钛液A的温度与预热后的钛液B的温度不同;

将预热后的钛液A加入到预热后的碱液中,碱液浓度为40~150g/L,搅拌得到体系A,控制体系A的pH;

一次熟化后加入预热后的钛液B,搅拌得到体系B,控制体系B的pH;

随后二次熟化,得到水解晶种;

所述预热后的钛液A的温度为80~95℃,预热后的钛液B的温度为60~75℃;预热后的碱液温度为90~100℃,体系A的最终pH控制在2.5~3.5;体系B的最终pH控制在1.5~2.5;得到的水解晶种的粒径不超过5nm;

或所述预热后的钛液A的温度为80~85℃,预热后的钛液B的温度为80~85℃;预热后的碱液温度为65~80℃,体系A的最终pH控制在4.5~5;体系B的最终pH控制在1.2~1.5;得到的水解晶种的粒径为5~10nm;

或所述预热后的钛液A的温度为60~80℃,预热后的钛液B的温度为60~70℃;预热后的碱液温度为40~50℃,体系A的最终pH控制在6.0~7.0;体系B的最终pH控制在1.0~1.2;得到的水解晶种的粒径为10~20nm;

或所述预热后的钛液A的温度为25~30℃,预热后的钛液B的温度为75~85℃;预热后的碱液温度为30℃,体系A的最终pH控制在9~9.5;体系B的最终pH控制在0.1~1.0;于:得到的水解晶种的粒径为20~30nm。

2. 根据权利要求1所述的一种调控水解晶种粒径大小的方法,其特征在于:所述一次熟化时间为10~30min;所述二次熟化时间为10~40min;二次熟化的温度在70~95℃。

一种调控水解晶种粒径大小的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钛白粉技术领域,特别是涉及一种调控水解晶种粒径大小的方法。

背景技术

[0002] 在硫酸法钛白粉的生产过程中,涉及到钛液的水解过程;钛液的水解过程中会加入水解晶种。水解晶种制备方法有很多,随着技术进步,水解晶种的制备方法从最初的自生晶种工艺升级为外加晶种工艺;外加晶种从四氯化钛、硫酸氧钛为原料到低浓度钛液为原料。到目前为止,绝大部分生产企业均采用高浓度钛液为原料的高浓度外加水解晶种工艺。但在本领域相关的专利文献中,对于水解晶种要么只关注水解晶种的水解活性高低,要么只关注水解晶种的粒径分布,而很少有关关注水解晶种粒径大小的,且也并未发现有关于改变或调控水解晶种粒径大小的相关文献。

[0003] 在关于高浓度外加晶种的制备方法的相关文献及专利中发现,其内容基本接近,重点强调的是晶种的水解活性高低或水解产物的粒度分布的技术。

[0004] 比如专利号为CN1834019,名称为《一种用于生产钛白粉的水解晶种的制备方法》的发明专利,将硫酸氧钛溶液加入氢氧化钠溶液中,搅拌均匀,保持80~100℃熟化,晶种稳定性达到200ml以下后,即可用于水解。其主要缩短了晶种制备的时间,但对水解晶种的粒径并无涉猎。专利号为CN111362301A,名称为《一种硫酸法钛白水解晶种制备方法》的发明专利,将钛液与碱液预热后并流反应,反应完成熟化后,得到粒径范围为5.3-6.4nm。专利号为CN107857298A,名称为《一种硫酸钛液水解高活性晶种的制备方法》的发明专利,将预热好的钛液加到预热好的碱液中,得到的水解晶种粒径大小相差不大。

[0005] 且现有技术中水解晶种的制备过程中获得的水解晶种,其粒径变化范围较小,且水解晶种的粒径大小并没有一个可控的生产方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的就在于克服上述不足,提供一种调控水解晶种粒径大小的方法。

[0007] 为达到上述目的,本发明是按照以下技术方案实施的:

[0008] 一种调控水解晶种粒径大小的方法,将160~250g/L的钛液分成两部分,分别为钛液A、钛液B;钛液A、钛液B分别预热,预热后的钛液A的温度与预热后的钛液B的温度不同;

[0009] 将预热后的钛液A加入到预热后的碱液中,碱液浓度为40~150g/L,搅拌得到体系A,控制体系A的pH;

[0010] 一次熟化后加入预热后的钛液B,搅拌得到体系B,控制体系B的pH;

[0011] 随后二次熟化,得到水解晶种。

[0012] 优选的,所述一次熟化时间为10~30min;所述二次熟化时间为10~40min;二次熟化的温度在70~95℃。

[0013] 优选的,所述预热后的钛液A的温度为80~95℃,预热后的钛液B的温度为60~75℃;预热后的碱液温度为90~100℃,体系A的最终pH控制在2.5~3.5;体系B的最终pH控制

在1.5~2.5。

[0014] 预热后的钛液A在6~10min内快速加入到预热后的碱液中。

[0015] 进一步的,得到的水解晶种的粒径不超过5nm。

[0016] 优选的,所述预热后的钛液A的温度为80~85℃,预热后的钛液B的温度为80~85℃;预热后的碱液温度为65~80℃,体系A的最终pH控制在4.5~5;体系B的最终pH控制在1.2~1.5。

[0017] 预热后的钛液A在4~6min内快速加入到预热后的碱液中。

[0018] 进一步的,得到的水解晶种的粒径为5~10nm。

[0019] 优选的,所述预热后的钛液A的温度为60~80℃,预热后的钛液B的温度为60~70℃;预热后的碱液温度为40~50℃,体系A的最终pH控制在6.0~7.0;体系B的最终pH控制在1.0~1.2。

[0020] 预热后的钛液A在2~4min内快速加入到预热后的碱液中。

[0021] 进一步的,得到的水解晶种的粒径为10~20nm。

[0022] 优选的,所述预热后的钛液A的温度为25~30℃,预热后的钛液B的温度为75~85℃;预热后的碱液温度为30℃,体系A的最终pH控制在9~9.5;体系B的最终pH控制在0.1~1.0。

[0023] 预热后的钛液A在1~2min内快速加入到预热后的碱液中。

[0024] 进一步的,得到的水解晶种的粒径为20~30nm。

[0025] 本发明的作用原理:

[0026] 经长期的研究发现,水解晶种的大小对水解物料的粒径大小以及煅烧后产品的粒径大小和颜料性质都有密切的关系,但目前没有好的技术手段来调控水解晶种的粒径大小,也没有相关文献介绍。

[0027] 本发明将钛液分成两部分,通过控制钛液A、钛液B、碱液的预热温度,控制了碱液与钛液中和过程中,水解晶种前驱体的生成条件。本发明钛液A与碱液中和反应的过程,就是为了生成水解晶种前驱体。

[0028] 中和的温度、中和的速度(控制钛液加入到碱液中的时间)则决定了水解晶种的粒径大小;碱液的浓度,则决定了水解晶种体系的酸度,水解晶种体系(体系A、体系B)的酸度对水解晶种粒径大小也有着密切的联系。

[0029] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0030] 本发明通过调控钛液与碱液中和时的温度和速度,采用不同的温度条件、pH条件,来改变水解晶种前驱体粒径大小,进而调控水解晶种的粒径大小;本发明获得的水解晶种的粒径范围为2~30nm,粒径范围大。

具体实施方式

[0031] 下面以具体实施例对本发明作进一步描述,在此发明的示意性实施例以及说明用来解释本发明,但并不作为对本发明的限定。

[0032] 实施例1

[0033] 取浓缩至160g/L的钛液,分为两部分,分别预热至80℃和70℃,再于烧瓶中加入300ml浓度为120g/L的氢氧化钠溶液,预热至100℃后,10min内快速加入温度为80℃的钛

液,快速搅拌,直至体系pH=2.5,熟化20min,继续加入温度为70℃的钛液,搅拌,直至体系pH=2.5,在70℃下,熟化40min;得到水解晶种。

[0034] 实施例2

[0035] 取浓缩至170g/L的钛液,分为两部分,分别预热至90℃和75℃,再于烧瓶中加入300ml浓度为110g/L的氢氧化钠溶液,预热至95℃后,8min内快速加入温度为90℃的钛液,快速搅拌,直至体系pH=3.0,熟化30min,继续加入温度为75℃的钛液,搅拌,直至体系pH=2.0,在80℃下,熟化30min;得到水解晶种。

[0036] 实施例3

[0037] 取浓缩至180g/L的钛液,分为两部分,分别预热至95℃和60℃,再于烧瓶中加入300ml浓度为100g/L的氢氧化钠溶液,预热至90℃后,6min内快速加入温度为95℃的钛液,快速搅拌,直至体系pH=3.5,熟化10min,继续加入温度为60℃的钛液,搅拌,直至体系pH=1.7,在85℃下,熟化20min;得到水解晶种。

[0038] 实施例4

[0039] 取浓缩至190g/L的钛液,分为两部分,分别预热至80℃和85℃,再于烧瓶中加入300ml浓度为100g/L的氢氧化钠溶液,预热至80℃后,6min内快速加入温度为80℃的钛液,快速搅拌,直至体系pH=4.5,熟化20min,继续加入温度为85℃的钛液,搅拌,直至体系pH=1.3,在85℃下,熟化25min;得到水解晶种。

[0040] 实施例5

[0041] 取浓缩至200g/L的钛液,分为两部分,分别预热至85℃和80℃,再于烧瓶中加入300ml浓度为90g/L的氢氧化钠溶液,预热至65℃后,4min内快速加入温度为85℃的钛液,快速搅拌,直至体系pH=5.0,熟化20min,继续加入温度为80℃的钛液,搅拌,直至体系pH=1.2,在85℃下,熟化25min;得到水解晶种。

[0042] 实施例6

[0043] 取浓缩至210g/L的钛液,分为两部分,分别预热至80℃和70℃,再于烧瓶中加入300ml浓度为80g/L的氢氧化钠溶液,预热至50℃后,4min内快速加入温度为80℃的钛液,快速搅拌,直至体系pH=6.0,熟化20min,继续加入温度为70℃的钛液,搅拌,直至体系pH=1.2,在85℃下,熟化25min;得到水解晶种。

[0044] 实施例7

[0045] 取浓缩至210g/L的钛液,分为两部分,分别预热至70℃和60℃,再于烧瓶中加入300ml浓度为70g/L的氢氧化钠溶液,预热至45℃后,4min内快速加入温度为70℃的钛液,快速搅拌,直至体系pH=6.5,熟化20min,继续加入温度为60℃的钛液,搅拌,直至体系pH=1.1,在85℃下,熟化25min;得到水解晶种。

[0046] 实施例8

[0047] 取浓缩至215g/L的钛液,分为两部分,分别预热至60℃和70℃,再于烧瓶中加入300ml浓度为65g/L的氢氧化钠溶液,预热至40℃后,2min内快速加入温度为60℃的钛液,快速搅拌,直至体系pH=7.0,熟化20min,继续加入温度为70℃的钛液,搅拌,直至体系pH=1.0,在85℃下,熟化25min;得到水解晶种。

[0048] 实施例9

[0049] 取浓缩至220g/L的钛液,分为两部分,分别预热至25℃和85℃,再于烧瓶中加入

300ml浓度为60g/L的氢氧化钠溶液,预热至30℃后,2min内快速加入温度为25℃的钛液,快速搅拌,直至体系pH=9,搅拌20min,继续加入温度为85℃的钛液,搅拌,直至体系pH=1.0,在90℃下,熟化20min;得到水解晶种。

[0050] 实施例10

[0051] 取浓缩至225g/L的钛液,分为两部分,分别预热至25℃和80℃,再于烧瓶中加入300ml浓度为55g/L的氢氧化钠溶液,预热至30℃后,2min内快速加入温度为25℃的钛液,快速搅拌,直至体系pH=9,搅拌20min,继续加入温度为80℃的钛液,搅拌,直至体系pH=1.0,在93℃下,熟化20min;得到水解晶种。

[0052] 实施例11

[0053] 取浓缩至230g/L的钛液,分为两部分,分别预热至30℃和75℃,再于烧瓶中加入300ml浓度为50g/L的氢氧化钠溶液,预热至30℃后,1min内快速加入温度为30℃的钛液,快速搅拌,直至体系pH=9.5,熟化30min,继续加入温度为75℃的钛液,搅拌,直至体系pH=0.5,在95℃下,熟化10min;得到水解晶种。

[0054] 实施例12

[0055] 取浓缩至250g/L的钛液,分为两部分,分别预热至30℃和75℃,再于烧瓶中加入300ml浓度为40g/L的氢氧化钠溶液,预热至30℃后,1min内快速加入温度为30℃的钛液,快速搅拌,直至体系pH=9.5,熟化30min,继续加入温度为75℃的钛液,搅拌,直至体系pH=0.1,在95℃下,熟化10min;得到水解晶种。

[0056] 对比例

[0057] 将200g/L的钛液预热至85℃后在4min内加入到碱液中,碱液预热温度85℃,浓度100g/L,钛碱比控制为1:6,熟化30min,得到水解晶种。

[0058] 将实施例1至实施例9得到的水解晶种,以及对比例得到的水解晶种的粒径大小进行检测,检测结果如表1所示。

[0059] 表1

编号	水解晶种粒径/,nm
实施例 1	2.0
实施例 2	2.6
实施例 3	4.0
实施例 4	5.8
实施例 5	9.5
实施例 6	13.5
实施例 7	15.1
实施例 8	18.3
实施例 9	20.5
实施例 10	23.8

[0060]

[0061]	实施例 11	26.3
	实施例 12	29.5
	对比例	5.6

[0062] 从上表的分析结果可见,本发明的实施例的水解晶种的粒径在2.0~29.5nm之间。

[0063] 本发明的技术方案不限于上述具体实施例的限制,凡是根据本发明的技术方案做出的技术变形,均落入本发明的保护范围之内。