



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109592708 A

(43)申请公布日 2019.04.09

(21)申请号 201910091758.3

(22)申请日 2019.01.30

(71)申请人 广西雅照钛白有限公司

地址 543312 广西壮族自治区梧州市藤县  
濠江镇

(72)发明人 容小邕

(74)专利代理机构 南宁市来来专利代理事务所  
(普通合伙) 45118

代理人 石本定

(51) Int. Cl.

C01G 23/053(2006.01)

C03C 1/04(2006.01)

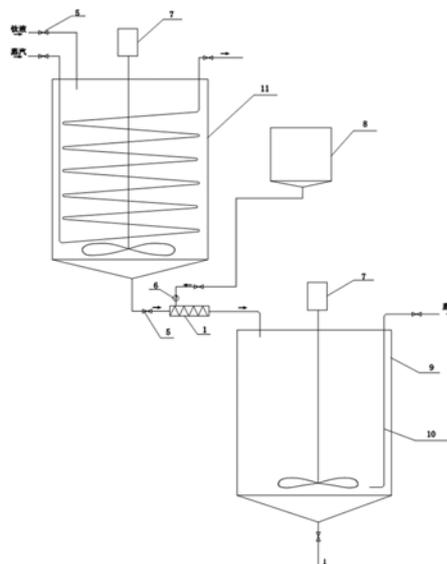
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法

(57)摘要

本发明涉及钛白粉制备领域,具体涉及一种色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,包括(1)制作水解晶种(2)水解(3)洗涤(4)煅烧等步骤,采用该色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,生产得到的钛白粉具有粒径非常均匀的粒子,且粒径小,比表面积高,制备得到的钛白粉打饼后的发色也很理想,发色率高,发色稳定且光泽度好,是优质的色料钛白粉,具有用量少、发色能力强、发色均匀、色光色调一致、使用效果稳定等优点,与传统的常规产品相比,具有生产成本低,质量稳定等优点,深受广大客户的欢迎。



1. 一种色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 制作水解晶种:先将含钛浓度为130-140g/L,含有效酸为250-270g/L的钛液,与质量百分含量为10-15%的氢氧化钠溶液,按钛液:氢氧化钠溶液为1:0.7的流量比例混合,控制钛液的温度在45℃以下,再将氢氧化钠溶液以散开的形式即花洒的形式缓慢加入直至检测到有效酸为20g/L时为止,升温至60-62℃,保温反应半小时,即制得所需晶种,然后通入冷却水使温度降至30℃并送至晶种贮槽;

(2) 水解:按常规工艺步骤将硫酸加入到钛铁矿中,经酸解、沉降、冷冻、结晶及亚铁的分选工艺后得到钛液,控制水解前钛液浓度为120-135g/L,通入蒸汽将钛液预热至70-80℃,再将热钛液与晶种按钛液:晶种为100:1.5的流量比例混合,通入蒸汽进行升温,钛液沸腾后减小蒸汽使钛液保持微沸,保持微沸状态2-3小时水解结束;

(3) 洗涤:水解后将产物偏钛酸经过压滤机过滤、洗涤合格后,加入碳酸铵溶液来中和偏钛酸中的 $H_2SO_4$ ,并作为表面活性剂,然后通入净水进行洗涤,洗涤终点时保证滤饼含硫量 $\leq 0.3\%$ ;

(4) 煅烧:将洗涤合格的滤饼用去离子水打浆,控制浆浓度为 $300 \pm 20$ 克/升,经隔膜压滤机压干后,控制滤饼重量含水量在45-55%,输送到回转窑,经煅烧干燥,粉碎机粉碎后,即得到色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉。

2. 根据权利要求1所述的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,其特征在于,步骤(1)制作水解晶种的具体制备工艺为:先将含钛浓度为130-140g/L,含有效酸为250-270g/L的钛液,与质量百分含量为10-15%的氢氧化钠溶液,按钛液:氢氧化钠溶液为1:0.7的流量比例同时加入到静态混和器中,钛液与氢氧化钠溶液快速混合,然后再进入内装有冷却钛盘管外有冷却水套的晶种锅内进一步搅拌均匀,同时钛盘管及水套通入冷却水控制钛液的温度在45℃以下,当晶种锅的液位达到规定值时停止进料,继续搅拌同时将氢氧化钠溶液以散开的形式即花洒的形式缓慢加入直至检测到有效酸为20g/L时为止,随后排空水套内的冷却水,通入蒸汽加热,匀速升温至60-62℃,保温反应半小时,即制得所需晶种,然后通入冷却水使温度降至30℃并送至晶种贮槽。

3. 根据权利要求1所述的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,其特征在于,步骤(2)水解的具体制备工艺为:按常规工艺步骤将硫酸加入到钛铁矿中,经酸解、沉降、冷冻、结晶及亚铁的分选工艺后得到钛液,控制水解前钛液浓度为120-135g/L,先将钛液输入到钛液预热锅中,在搅拌的同时盘管通入蒸汽将钛液预热至70-80℃,再将热钛液与晶种按钛液:晶种为100:1.5的流量比例同时加入到静态混和器中,钛液与晶种快速混合后进入水解锅,全速开启机械搅拌,输液接近结束时直喷管再通入蒸汽进行快速升温,钛液沸腾后减小蒸汽使钛液保持微沸并降低机械搅拌的转速,保持微沸状态2-3小时水解结束。

4. 根据权利要求1所述的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,其特征在于,步骤(3)洗涤中,加入碳酸铵溶液中和的过程中要边搅拌边中和,以确保反应完全、均匀,当pH值达到7-9时,停止加入碳酸铵溶液。

5. 根据权利要求1所述的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,其特征在于,步骤(3)中所加入碳酸铵溶液的质量浓度为30~40%。

6. 根据权利要求1所述的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,其特征在于,生产得到的高发色力硫酸法搪瓷钛白粉产品的指标如下:二氧化钛含量 $\geq 98.5\%$ ;比表面

积 $350-370\text{m}^2/\text{g}$ ; 挥发份( $105^\circ\text{C}, 2\text{h}$ ) $\leq 0.5\%$ ; 水悬浮液PH值 $6.5-7.5$ ;  $45\mu\text{m}$ 筛余物 $\leq 0.5\%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.05\%$ ;  $\text{S} \leq 0.05\%$ ; 团聚粒径: $D_{50}: 0.8-1.2\mu\text{m}$ ,  $D_{90}: \leq 2.5 \mu\text{m}$ 。

## 色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钛白粉制备领域,具体涉及一种色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法。

### 背景技术

[0002] 钛白粉被认为是目前世界上性能最好的一种白色颜料,广泛应用于涂料、塑料、造纸、印刷油墨、化纤、橡胶、化妆品等工业。钛白粉(二氧化钛)化学性质稳定,一般情况下与大部分物质不发生反应。在自然界中二氧化钛有三种结晶:板钛型、锐钛型和金红石型。板钛型是不稳定的晶型,无工业利用价值,锐钛型(Anatase,简称A型)和金红石型(Rutile,简称R型)都具有稳定的晶格,是重要的白色颜料和瓷器釉料,与其他白色颜料相比有优越的白度、着色力、遮盖力、耐候性、耐热性和化学稳定性,特别是没有毒性。钛白粉用于陶瓷中发色是钛白粉的一个专用领域,其目的是使钛白粉在陶瓷中高温焙烧下能够稳定产生橘红或橘黄的颜色。

[0003] 钛白粉生产工艺属于精细化工范围,对产品质量要求较高。不断优化生产工艺,以获得更高质量的钛白粉产品,一直是钛白粉生产厂家追求的目标。色料用钛白粉的生产国内还没有一个稳定的技术源头,普遍厂家都是靠经验生产,得到的色料产品很不稳定。目前色料用搪瓷钛白粉生产工艺,是在硫酸法搪瓷钛白粉生产主要工艺的基础上,通过控制水解钛液体系的浓度,将色料用钛白粉的粒子大小和分布控制在一定的范围。粒子大小和分布在这个范围内的搪瓷产品,基本能满足于下游色料厂家的需求。但是这种方法由于是动态调整,波动范围也比较大,有相当的管理难度。靠控制水解钛液体系浓度来控制色料用钛白粉的粒子大小和分布的工艺,存在多个控制难点,甚至存在矛盾体,主要体现在:

钛液体系中主要成分包括 $TiOSO_4$ 、 $FeSO_4$ 、 $H_2SO_4$ 等,各成分浓度加成了钛液体系的浓度。众所周知,在钛液制备过程中,由于钛精矿中 $TiO_2$ 、 $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 含量不同,分解反应所需加入的硫酸量也不同,这就决定了钛液体系浓度的波动范围较大。所以进行色料用钛白粉生产时,调整水解钛液体系浓度成了一项复杂而又困难的工作。钛液体系中的 $TiOSO_4$ 、 $FeSO_4$ 、 $H_2SO_4$ 含量,由总钛浓度、铁钛比、F值这三项指标来决定,在每水解一锅物料之前,都要取样检测这三项指标,然后再根据检测结果计算钛液体系浓度,浓度偏高时加水稀释,浓度偏低时加入浓钛液调整,具体加入量由计算得出。所以水解钛液浓度调配工作时间长、工作复杂,不但影响生产效率,还容易在调配过程中破坏钛液体系的稳定性、影响水解质量,从而影响产品质量。

[0004] 当钛液体系浓度偏高时,需要进行加水稀释,如果加水速度过快,会导致钛液体系中局部稳定性急剧降低,产生早期水解现象,早期水解产物在钛液水解过程中充当不良的结晶中心,导致水解产物偏钛酸粒子出现形状不规则、粒度分布范围广等缺陷。当钛液体系浓度偏低时,需要加入浓钛液调整,而浓钛液需要通过钛液浓缩获得。进行钛液浓缩不但增加了设备投入,而且能耗也非常大,这无疑增加了产品的制造成本和生产难度。

[0005] 通过调整水解钛液浓度方法水解出来的偏钛酸,其粒子大小和分布稳定性比较

差。主要体现在粒子大小的平均值达到了预期的目的,但是分布范围超出了控制范围,细颗粒和粗颗粒占比较大;煅烧出来的钛白粉色相波动、堆比重波动、发色波动、光泽度波动。产品质量经常达不到客户的要求。而且采用动态调整水解浓度的方法,由于水解浓度低,蒸汽消耗也比较大,能耗大。目前,陶瓷行业作为钛白粉的使用大户,常规陶瓷钛白粉在生产陶瓷色料的使用过程中,经常会出现色光、色调差异,发色不均匀等问题,最终导致色料产品出现色差,产品合格率低。陶瓷企业为了克服上述问题,往往是采取加大钛白粉的用量的方法,这不仅不能从根本上解决技术问题,还增加了色料生产后段工序分色即混料的工作量,降低了生产效率,增加了生产成本。作为钛白粉生产企业,能否生产出一种高发色力且质量稳定的专用钛白粉,满足客户的个性化要求,提高产品附加值,提高企业经济效益,对钛白行业和陶瓷行业的发展具有重要的意义。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术的不足而提供的一种陶瓷色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,采用该方法生产的钛白粉粒子小,粒子均匀,比表面积大,较强的发色效果,制备得到的钛白粉打饼后的发色很理想,发色率高,发色稳定且光泽度好,具有用量少、发色能力强、发色均匀、色光色调一致、使用效果稳定等优点。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,包括如下步骤:

(1) 制作水解晶种:先将含钛浓度为130-140g/L,含有效酸为250-270g/L的钛液,与质量百分含量为10-15%的氢氧化钠溶液,按钛液:氢氧化钠溶液为1:0.7的流量比例混合,控制钛液的温度在45℃以下,再将氢氧化钠溶液以散开的形式即花洒的形式缓慢加入直至检测到有效酸为20g/L时为止,升温至60-62℃,保温反应半小时,即制得所需晶种,然后通入冷却水使温度降至30℃并送至晶种贮槽;

(2) 水解:按常规工艺步骤将硫酸加入到钛铁矿中,经酸解、沉降、冷冻、结晶及亚铁分离工艺后得到钛液,控制水解前钛液浓度为120-135g/L,通入蒸汽将钛液预热至70-80℃,再将热钛液与晶种按钛液:晶种为100:1.5的流量比例混合,通入蒸汽进行升温,钛液沸腾后减小蒸汽使钛液保持微沸,保持微沸状态2-3小时水解结束;

(3) 洗涤:水解后将产物偏钛酸经过压滤机过滤、洗涤合格后,加入碳酸铵溶液来中和偏钛酸中的 $H_2SO_4$ ,并作为表面活性剂,然后通入净水进行洗涤,洗涤终点时保证滤饼含硫量 $\leq 0.3\%$ ;

(4) 煅烧:将洗涤合格的滤饼用去离子水打浆,控制浆浓度为 $300 \pm 20$ 克/升,经隔膜压滤机压干后,控制滤饼重量含水量在45-55%,输送到回转窑,经煅烧干燥,粉碎机粉碎后,即得到色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉。

[0008] 上述的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,步骤(1)制作水解晶种的具体制备工艺为:先将含钛浓度为130-140g/L,含有效酸为250-270g/L的钛液,与质量百分含量为10-15%的氢氧化钠溶液,按钛液:氢氧化钠溶液为1:0.7的流量比例同时加入到静态混和器中,钛液与氢氧化钠溶液快速混合,采用静态混合器,使钛液与液碱能快速混合,避免了因局部碱性过高出现氢氧化亚铁而影响晶种的纯度,解决了碱液不能快速加入的问题,晶种的形成条件更一至,晶种质量更好;然后再进入内装有冷却钛盘管外有冷却水套的

晶种锅内进一步搅拌均匀,同时钛盘管及水套通入冷却水控制钛液的温度在45℃以下,当晶种锅的液位达到规定值时停止进料,晶种锅内设置了钛盘管,加快了冷却速度,从而提高了加碱中和的速度,有利于晶核的一致性;继续搅拌同时将氢氧化钠溶液以散开的形式即花洒的形式缓慢加入直至检测到有效酸为20g/L时为止,随后排空水套内的冷却水,通入蒸汽加热,匀速升温至60-62℃,保温反应半小时,即制得所需晶种,然后通入冷却水使温度降至30℃并送至晶种贮槽。

[0009] 上述的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,步骤(2)水解的具体制备工艺为:按常规工艺步骤将硫酸加入到钛铁矿中,经酸解、沉降、冷冻、结晶及亚铁的分离工艺后得到钛液,控制水解前钛液浓度为120-135g/L,先将钛液输入到钛液预热锅中,在搅拌的同时盘管通入蒸汽将钛液预热至70-80℃,再将热钛液与晶种按钛液:晶种为100:1.5的流量比例同时加入到静态混和器中,采用静态混合器,钛液与晶种得到快速及充分的混合,水解形成的粒子更均匀,粒子大小越均匀,钛白粉的发色力越高,钛液与晶种快速混合后进入水解锅,全速开启机械搅拌,输液接近结束时直喷管再通入蒸汽进行快速升温,钛液沸腾后减小蒸汽使钛液保持微沸并降低机械搅拌的转速,保持微沸状态2-3小时水解结束。

[0010] 所述的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,步骤(3)洗涤中,加入碳酸铵溶液中和的过程中要边搅拌边中和,以确保反应完全、均匀,当pH值达到7-9时,停止加入碳酸铵溶液。

[0011] 所述的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,步骤(3)中所加入碳酸铵溶液的质量浓度为30~40%。

[0012] 所述的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,生产得到的高发色力硫酸法搪瓷钛白粉产品的指标如下:

二氧化钛含量 $\geq 98.5\%$ , 比表面积350-370m<sup>2</sup>/g;

挥发份(105℃.2h) $\leq 0.5\%$ ;

水悬浮液PH值6.5-7.5, 45um筛余物 $\leq 0.5\%$ ,

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\leq 0.05\%$ ; S $\leq 0.05\%$ ;

团聚粒径:D<sub>50</sub>:0.8-1.2um, D<sub>90</sub>: $\leq 2.5$  um。

[0013] 本方法的特点在于:

一、本发明采用的技术方案,制作水解晶种、水解、洗涤、煅烧都是新的工艺和设备,工艺简单,生产成本低,搪瓷钛白粉发色力高,各项检验指标达到国家标准。

[0014] 二、本发明在制作水解晶种工序中,晶种锅内设置了钛盘管,加快了冷却速度,从而提高了加碱中和的速度,有利于晶核的一致性。

[0015] 三、以往制备水解晶种时,为了保持整个反应体系的温度稳定,且避免了因局部碱性过高出现氢氧化亚铁而影响晶种的纯度的情况,在钛液中加入碱液都是将碱液缓慢滴加到钛液中,这样的做法不仅使得制得的水解晶种粒度不均匀,而且反应时间久,而本发明在晶种的制备中通过采用了静态混合器,使钛液与液碱能快速混合,避免了因局部碱性过高出现氢氧化亚铁而影响晶种的纯度,解决了碱液不能快速加入的问题,晶种的形成条件更一致,制备得到的晶种质量更好。而且本发明将静态混合器首次应用于硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法中,克服了现有技术中存在的上述缺陷,取得了很好的技术效果,是现有技术未曾达到的。

[0016] 四、钛液水解过程采用了静态混合器,钛液与晶种得到快速及充分的混合,使得水解形成的粒子更均匀;粒子大小越均匀,钛白粉的发色力越高。

[0017] 五、偏钛酸用压滤机水洗结束后通入碳酸铵溶液作表面活性剂,加入碳酸铵溶液作表面活性剂能防止颗粒之间的团聚,有效阻止粒子的生长,从而减少二氧化钛粉末的粒径,增大比表面积。

[0018] 六、在现有技术中生产得到的钛白粉有些虽然也有比表面积大的特点,但是比表面积大,不一定就能达到高发色力的特点,因为还要看产品的粒径是否均匀。而采用本发明的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法进行生产得到的搪瓷钛白粉不仅比表面积大而且粒径小且粒度分布均匀,充分发挥其在陶瓷色料中优异的光学作用,从而具有高发色力、发色均匀的特点且质量稳定。

[0019] 本发明的有益效果为:

1、本发明提供的一种色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,所用到的水解晶种是发明人自制的,按照新品种水解制作的偏钛酸,粒径小且均匀,制备得到的钛白粉打饼后的发色也很理想,发色率高,发色稳定且光泽度好,是优质的色料钛白粉,具有用量少、发色能力强、发色均匀、色光色调一致、使用效果稳定等优点。本发明色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法是一种稳定可靠的色料生产方法,易于管理控制,生产得到的产品的性能也稳定。

[0020] 2、本发明生产得到的高发色力钛白粉是钛白粉的一种衍生物,其主要成份是二氧化钛,化学性质极为稳定,是一种偏酸性的两性氧化物,常温下几乎不与其它元素和化合物作用,与氧、氮、硫化物都不反应,也不溶于水,稀酸、脂肪酸和其他有机酸及弱无机酸,只微溶于氢氟酸,在长时间高温煮沸的情况下,才溶于浓硫酸,微溶于碱和热硝酸。本发明生产得到的高发色力钛白粉最主要特点是具有高比表面积,低粒径和粒度分布均匀,充分发挥其优异的光学作用,发色力高,可替代进口产品,与传统的常规产品相比,具有生产成本低,质量稳定等优点,深受广大客户的欢迎。

[0021] 3、本发明生产的高发色力钛白粉是针对陶瓷行业生产所研发的一种专用型钛白粉,其具有独特的高发色力和稳定的优良性能,能从根本上解决了陶瓷企业色料生产中存在的色光、色调差异,发色不均匀等的问题,对钛白行业和陶瓷行业的发展具有重要的意义。该产品投放市场后,深受客户欢迎,与传统常规产品相比,具有用量少、发色能力强、发色均匀、色光色调一致、使用效果稳定等优点。经用户反馈,该产品的发色能力比传统的常规产品的发色能力提高了10%以上,使得用户在色料生产中的后段分色即混料工序中,可较大幅度地提高低值辅料的添加比例,从而使他们的生产成本降低了18-20%,为用户降低生产成本,增加经济效益提供了有力的保证,同时也提高了本发明产品的经济附加值。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法中制作水解晶种步骤的工艺装置示意图;

图2为本发明色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法中水解步骤的工艺装置示意图;

图中标号的名称如下:

1、静态混合器,2、晶种锅,3、钛盘管,4、冷却水套,5、阀门,6、流量计,7、搅拌装置,8、晶种贮槽,9、水解锅,10、蒸汽直喷管,11、钛液预热锅。

## 具体实施方式

### [0023] 实施例1

一种色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,包括如下步骤:

(1)制作水解晶种:先将含钛浓度为130g/L,含有效酸为250g/L的钛液,与质量百分含量为10%的氢氧化钠溶液,按钛液:氢氧化钠溶液为1:0.7的流量比例同时加入到静态混和器中,钛液与氢氧化钠溶液快速混合,采用静态混合器,使钛液与液碱能快速混合,避免了因局部碱性过高出现氢氧化亚铁而影响晶种的纯度,解决了碱液不能快速加入的问题,晶种的形成条件更一至,晶种质量更好;然后再进入内装有冷却钛盘管外有冷却水套的晶种锅内进一步搅拌均匀,同时钛盘管及水套通入冷却水控制钛液的温度在45℃以下,当晶种锅的液位达到规定值时停止进料,晶种锅内设置了钛盘管,加快了冷却速度,从而提高了加碱中和的速度,有利于晶核的一致性;继续搅拌同时将氢氧化钠溶液以散开的形式即花洒的形式缓慢加入直至检测到有效酸为20g/L时为止,随后排空水套内的冷却水,通入蒸汽加热,匀速升温至60℃,保温反应半小时,即制得所需晶种,然后通入冷却水使温度降至30℃并送至晶种贮槽;

(2)水解:按常规工艺步骤将硫酸加入到钛铁矿中,经酸解、沉降、冷冻、结晶及亚铁的分选工艺后得到钛液,控制水解前钛液浓度为120g/L,先将钛液输入到钛液预热锅中,在搅拌的同时盘管通入蒸汽将钛液预热至70℃,再将热钛液与晶种按钛液:晶种为100:1.5的流量比例同时加入到静态混和器中,采用静态混合器,钛液与晶种得到快速及充分的混合,水解形成的粒子更均匀,粒子大小越均匀,钛白粉的发色力越高,钛液与晶种快速混合后进入水解锅,全速开启机械搅拌,输液接近结束时直喷管再通入蒸汽进行快速升温,钛液沸腾后减小蒸汽使钛液保持微沸并降低机械搅拌的转速,保持微沸状态2小时水解结束;

(3)洗涤:水解后将产物偏钛酸经过压滤机过滤、洗涤合格后,加入质量浓度为30%的碳酸铵溶液来中和偏钛酸中的 $H_2SO_4$ ,并作为表面活性剂,中和过程中要边搅拌边中和,以确保反应完全、均匀,当PH值达到7时,停止加入碳酸铵溶液,然后通入净水进行洗涤,洗涤终点时保证滤饼含硫量 $\leq 0.3\%$ ;

(4)煅烧:将洗涤合格的滤饼用去离子水打浆,控制浆浓度为280克/升,经隔膜压滤机压干后,控制滤饼重量含水量在45%,输送到回转窑,经煅烧干燥,粉碎机粉碎后,即得到色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉。

### [0024] 实施例2

一种色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,包括如下步骤:

(1)制作水解晶种:先将含钛浓度为135g/L,含有效酸为260g/L的钛液,与质量百分含量为12%的氢氧化钠溶液,按钛液:氢氧化钠溶液为1:0.7的流量比例同时加入到静态混和器中,钛液与氢氧化钠溶液快速混合,采用静态混合器,使钛液与液碱能快速混合,避免了因局部碱性过高出现氢氧化亚铁而影响晶种的纯度,解决了碱液不能快速加入的问题,晶种的形成条件更一至,晶种质量更好;然后再进入内装有冷却钛盘管外有冷却水套的晶种锅内进一步搅拌均匀,同时钛盘管及水套通入冷却水控制钛液的温度在45℃以下,当晶种

锅的液位达到规定值时停止进料,晶种锅内设置了钛盘管,加快了冷却速度,从而提高了加碱中和的速度,有利于晶核的一致性;继续搅拌同时将氢氧化钠溶液以散开的形式即花洒的形式缓慢加入直至检测到有效酸为20g/L时为止,随后排空水套内的冷却水,通入蒸汽加热,匀速升温至61℃,保温反应半小时,即制得所需晶种,然后通入冷却水使温度降至30℃并送至晶种贮槽;

(2)水解:按常规工艺步骤将硫酸加入到钛铁矿中,经酸解、沉降、冷冻、结晶及亚铁的分选工艺后得到钛液,控制水解前钛液浓度为130g/L,先将钛液输入到钛液预热锅中,在搅拌的同时盘管通入蒸汽将钛液预热至75℃,再将热钛液与晶种按钛液:晶种为100:1.5的流量比例同时加入到静态混和器中,采用静态混合器,钛液与晶种得到快速及充分的混合,水解形成的粒子更均匀,粒子大小越均匀,钛白粉的发色力越高,钛液与晶种快速混合后进入水解锅,全速开启机械搅拌,输液接近结束时直喷管再通入蒸汽进行快速升温,钛液沸腾后减小蒸汽使钛液保持微沸并降低机械搅拌的转速,保持微沸状态2.5小时水解结束;

(3)洗涤:水解后将产物偏钛酸经过压滤机过滤、洗涤合格后,加入质量浓度为35%的碳酸铵溶液来中和偏钛酸中的 $H_2SO_4$ ,并作为表面活性剂,中和过程中要边搅拌边中和,以确保反应完全、均匀,当PH值达到8时,停止加入碳酸铵溶液,然后通入净水进行洗涤,洗涤终点时保证滤饼含硫量 $\leq 0.3\%$ ;

(4)煅烧:将洗涤合格的滤饼用去离子水打浆,控制浆浓度为300克/升,经隔膜压滤机压干后,控制滤饼重量含水量在50%,输送到回转窑,经煅烧干燥,粉碎机粉碎后,即得到色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉。

#### [0025] 实施例3

一种色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,包括如下步骤:

(1)制作水解晶种:先将含钛浓度为138g/L,含有效酸为265g/L的钛液,与质量百分含量为14%的氢氧化钠溶液,按钛液:氢氧化钠溶液为1:0.7的流量比例同时加入到静态混和器中,钛液与氢氧化钠溶液快速混合,采用静态混合器,使钛液与液碱能快速混合,避免了因局部碱性过高出现氢氧化亚铁而影响晶种的纯度,解决了碱液不能快速加入的问题,晶种的形成条件更一至,晶种质量更好;然后再进入内装有冷却钛盘管外有冷却水套的晶种锅内进一步搅拌均匀,同时钛盘管及水套通入冷却水控制钛液的温度在45℃以下,当晶种锅的液位达到规定值时停止进料,晶种锅内设置了钛盘管,加快了冷却速度,从而提高了加碱中和的速度,有利于晶核的一致性;继续搅拌同时将氢氧化钠溶液以散开的形式即花洒的形式缓慢加入直至检测到有效酸为20g/L时为止,随后排空水套内的冷却水,通入蒸汽加热,匀速升温至60-62℃,保温反应半小时,即制得所需晶种,然后通入冷却水使温度降至30℃并送至晶种贮槽;

(2)水解:按常规工艺步骤将硫酸加入到钛铁矿中,经酸解、沉降、冷冻、结晶及亚铁的分选工艺后得到钛液,控制水解前钛液浓度为131g/L,先将钛液输入到钛液预热锅中,在搅拌的同时盘管通入蒸汽将钛液预热至76℃,再将热钛液与晶种按钛液:晶种为100:1.5的流量比例同时加入到静态混和器中,采用静态混合器,钛液与晶种得到快速及充分的混合,水解形成的粒子更均匀,粒子大小越均匀,钛白粉的发色力越高,钛液与晶种快速混合后进入水解锅,全速开启机械搅拌,输液接近结束时直喷管再通入蒸汽进行快速升温,钛液沸腾后减小蒸汽使钛液保持微沸并降低机械搅拌的转速,保持微沸状态2.5小时水解结束;

(3) 洗涤:水解后将产物偏钛酸经过压滤机过滤、洗涤合格后,加入质量浓度为40%的碳酸铵溶液来中和偏钛酸中的 $H_2SO_4$ ,并作为表面活性剂,中和过程中要边搅拌边中和,以确保反应完全、均匀,当PH值达到9时,停止加入碳酸铵溶液,然后通入净水进行洗涤,洗涤终点时保证滤饼含硫量 $\leq 0.3\%$ ;

(4) 煅烧:将洗涤合格的滤饼用去离子水打浆,控制浆浓度为320克/升,经隔膜压滤机压干后,控制滤饼重量含水量在55%,输送到回转窑,经煅烧干燥,粉碎机粉碎后,即得到色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉。

#### [0026] 实施例4

一种色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法,包括如下步骤:

(1) 制作水解晶种:先将含钛浓度为140g/L,含有效酸为270g/L的钛液,与质量百分含量为15%的氢氧化钠溶液,按钛液:氢氧化钠溶液为1:0.7的流量比例同时加入到静态混和器中,钛液与氢氧化钠溶液快速混合,采用静态混合器,使钛液与液碱能快速混合,避免了因局部碱性过高出现氢氧化亚铁而影响晶种的纯度,解决了碱液不能快速加入的问题,晶种的形成条件更一至,晶种质量更好;然后再进入内装有冷却钛盘管外有冷却水套的晶种锅内进一步搅拌均匀,同时钛盘管及水套通入冷却水控制钛液的温度在45℃以下,当晶种锅的液位达到规定值时停止进料,晶种锅内设置了钛盘管,加快了冷却速度,从而提高了加碱中和的速度,有利于晶核的一致性;继续搅拌同时将氢氧化钠溶液以散开的形式即花洒的形式缓慢加入直至检测到有效酸为20g/L时为止,随后排空水套内的冷却水,通入蒸汽加热,匀速升温至62℃,保温反应半小时,即制得所需晶种,然后通入冷却水使温度降至30℃并送至晶种贮槽;

(2) 水解:按常规工艺步骤将硫酸加入到钛铁矿中,经酸解、沉降、冷冻、结晶及亚铁的分选工艺后得到钛液,控制水解前钛液浓度为135g/L,先将钛液输入到钛液预热锅中,在搅拌的同时盘管通入蒸汽将钛液预热至80℃,再将热钛液与晶种按钛液:晶种为100:1.5的流量比例同时加入到静态混和器中,采用静态混合器,钛液与晶种得到快速及充分的混合,水解形成的粒子更均匀,粒子大小越均匀,钛白粉的发色力越高,钛液与晶种快速混合后进入水解锅,全速开启机械搅拌,输液接近结束时直喷管再通入蒸汽进行快速升温,钛液沸腾后减小蒸汽使钛液保持微沸并降低机械搅拌的转速,保持微沸状态3小时水解结束;

(3) 洗涤:水解后将产物偏钛酸经过压滤机过滤、洗涤合格后,加入质量浓度为37%的碳酸铵溶液来中和偏钛酸中的 $H_2SO_4$ ,并作为表面活性剂,中和过程中要边搅拌边中和,以确保反应完全、均匀,当PH值达到8时,停止加入碳酸铵溶液,然后通入净水进行洗涤,洗涤终点时保证滤饼含硫量 $\leq 0.3\%$ ;

(4) 煅烧:将洗涤合格的滤饼用去离子水打浆,控制浆浓度为310克/升,经隔膜压滤机压干后,控制滤饼重量含水量在52%,输送到回转窑,经煅烧干燥,粉碎机粉碎后,即得到色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉。

[0027] 本发明色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法中步骤(1)制作水解晶种步骤的工艺装置示意图如图1所示;从图1可见,制作水解晶种步骤的工艺装置包括静态混合器1和晶种锅2,静态混合器1和晶种锅2之间通过输送管道相互连接,晶种锅2内安装有钛盘管3,并设有搅拌装置7,外部设有冷却水套4,在运输钛液和碱液往静态混合器1的输送管道上安装有阀门5和流量计6,先将钛液和碱液同时加入到静态混和器1中快速混合,然后再进

入晶种锅2内进一步搅拌均匀,同时钛盘管3及冷却水套4中通入冷却水控制钛液的温度在45℃以下,当晶种锅2的液位达到规定值时停止进料,继续搅拌同时将氢氧化钠溶液以散开的形式即花洒的形式缓慢加入直至检测到有效酸为20g/L时为止,随后排空水套内的冷却水,通入蒸汽加热,匀速升温至60-62℃,保温反应半小时,即制得所需晶种,然后通入冷却水使温度降至30℃并送至晶种贮槽。

[0028] 本发明色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉的生产方法中步骤(2)水解步骤的工艺装置示意图如图2所示;从图2可见,水解步骤的工艺装置包括钛液预热锅11、静态混合器1、晶种贮槽8以及水解锅9,钛液预热锅11、晶种贮槽8以及水解锅9分别与静态混合器1相连,钛液预热锅11和水解锅9内分别安装有搅拌装置7,水解锅9内设有蒸汽直喷管,钛液和蒸汽的输送管道上安装有阀门5,晶种贮槽8与静态混合器1连接的管道上安装有阀门5和流量计6,先将钛液输入到钛液预热锅11中,在搅拌的同时在钛液预热锅内的盘管通入蒸汽将钛液预热至70-80℃,再将热钛液与晶种按钛液按比例同时加入到静态混和器1中,钛液与晶种快速混合后进入水解锅9,全速开启搅拌装置7进行机械搅拌,输液接近结束时蒸汽直喷管10中再通入蒸汽进行快速升温,钛液沸腾后减小蒸汽使钛液保持微沸并降低机械搅拌的转速,保持微沸状态2-3小时水解结束。

#### [0029] 质量检测

将本发明实施例1-4中生产得到的色料用高发色力硫酸法搪瓷钛白粉进行质量检测,检测标准和检测方法如下所示:

##### 1.1 检测标准

项目		指标
比表面积 (m <sup>2</sup> /g)		350-370
105℃挥发物 (%)		≤0.5
TiO <sub>2</sub> 含量 (%)		≥98.5
S含量 (%)		≤0.05
水悬浮液 PH 值		6.5-7.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		≤0.05
粒径	D <sub>50</sub> (um)	0.8-1.2
	D <sub>90</sub> (um)	<2.5
筛余物 (45um) (%)		≤0.5

##### 1.2检测方法

###### ①TiO<sub>2</sub>含量测定

准确称取试样0.2克于锥形瓶中,加入5克硫酸铵及10毫升浓硫酸,加热使之完全溶解,冷却以水稀释至100ml左右,加入30毫升盐酸及2.5克铝片,盖上盖氏漏斗,斗内放入饱和碳酸氢钠溶液,微微加热至反应开始后停止加热,铝片完全溶解后再煮沸2-3分钟,取下冷却,移去盖氏漏斗,将其中的碳酸氢钠饱和液倒入锥形瓶内,迅速用硫酸高铁铵溶液滴定,近终

点时,加入5毫升硫氰酸铵指示剂,继续滴定至橙色为终点。

$$[0030] \quad \text{TiO}_2\% = \frac{C \times V \times 0.0799}{W} \times 100\%$$

### ②105℃挥发物含量测定

称取10克(准至1mg)试样均匀地铺放在预先烘干至恒重的扁型称量瓶中,试样高度以不超过10mm为宜,移去瓶盖,将称量瓶和样品放在105℃烘箱中烘2小时,盖上盖子,在干燥器中冷却至室温,盖上盖子,称量,再次加热30分钟,在干燥器中冷却,盖上盖子,再称量,重复操作,自至连续两次称量值之差不超过5毫克,记录较低的称量值:

$$X\% = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\%$$

### ③烧失量的测定方法

取一定量的测定105℃挥发物后的样品,置于预先烘干至恒重的瓷坩埚内,在马沸炉内加热至600℃,保温1小时,取下稍冷却后再放至干燥器中冷至室温,其余步骤与方法与②相同。

$$G\% = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\%$$

### [0031] ④水悬浮液PH值

在室温下进行两份试样的平行试验,称取试样3克(标准至0.01克),加入27毫升开水,用塞子塞住容器,电磁搅拌5分钟后移去塞子,用酸度计测定悬浮液的PH值,准确至0.1单位,并记录悬浮液温度(准确至1℃),如果两份平行试样测定的差值大于0.3单位,则需要重新测定。

### [0032] ⑤筛余物(45um)测定

称取试样20克(准确至0.1克),置于500毫升烧杯中,加入300毫升开水和2毫升100克/升的六偏磷酸钠溶液,电磁搅拌30分钟,然后移入分析筛内,在水中用毛刷刷洗,将细粒冲过筛子后,移入105℃烘箱内干燥1小时,放入干燥内冷却至室温,稳重,用毛刷刷掉筛余物后,称得空筛重。

$$[0033] \quad \text{筛余物}\% = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\%$$

### ⑥Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量测定:

准确称取0.2000克试样于250毫升烧杯中,加3克硫酸铵和6毫升浓硫酸,加热溶解至澄

清,冷却后加水25ml,2.5ml盐酸羟胺,2.5ml酒石酸钾和2滴对硝基酚溶液,摇均匀后,用氨水滴至溶液刚好变黄色,加入2.5ml乙酸-乙酸钠缓冲液,1.5ml邻菲罗啉溶液,移入50ml比色管中,用水稀至刻度,放置30分钟或沸水加热5分钟,冷却后,在510nm波长处,用1cm吸收池以水为参比将分光光度计的吸光度调整到零,测出试液和空白试验的吸光度,根据所得的差值计算试样的含铁量:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{(A-A_0) \times K \times 1.43 \times 10^{-6}}{W} \times 100\%$$

⑦比表面积的测定

直接用全自动氮吸附比表面积仪(3H-2000A)测得

⑧粒径测定

直接用百特激光粒度分析仪(BTP300S)测得。

[0034] ⑨S含量测定:

称取约0.5g试样,精确至0.01g,均匀放在瓷舟中,将定碳炉逐渐升温至1200~1250℃,检查整个管路是否漏气,将吸收瓶加入40ml 0.25%可溶性淀粉溶液,用碘标准液调节至蓝色不变,打开管塞,将装有试样的瓷舟放入炉内的高温部位,立即塞好管口,通入干燥的空气进行充分燃烧,并吸收于吸收瓶中,以碘标准液滴定至吸收液保持最初的蓝色稳定不变为终点。

$$S\% = (V \times C \times 0.01603 + m) \times 100$$

注: V——消耗碘标准液的体积, ml

[0035] C——碘标准液的浓度, mol/L

m——试样质量, g

0.0163——与 1.00ml 碘标液  $C^{I_2} = 1.000\text{mol/L}$  相当的以克表示的硫的质量, g。

采用上述检测标准和检测方法对本发明实施例1-4中生产得到的高发色力钛白粉进行质量检测,实施例1-4中生产得到的高发色力钛白粉产品的性能指标在以下范围内:

二氧化钛含量  $\geq 98.5\%$ , 比表面积  $350-370\text{m}^2/\text{g}$ ;

挥发份 ( $105^\circ\text{C} .2\text{h}$ )  $\leq 0.5\%$ ;

水悬浮液PH值  $6.5-7.5$ ,  $45\mu\text{m}$ 筛余物  $\leq 0.5\%$ ,

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.05\%$ ;  $S \leq 0.05\%$ ;

团聚粒径:  $D_{50}: 0.8-1.2\mu\text{m}$ ,  $D_{90}: \leq 2.5 \mu\text{m}$ 。

[0036] 上述可见,本发明生产得到的色料用高发色力钛白粉具有高比表面积,低粒径和粒度分布均匀的特点,能充分发挥其优异的光催化能力,发色力高,具有独特的高发色力和稳定的优良性能,能从根本上解决了陶瓷企业色料生产中存在的色光、色调差异,发色不均匀等问题,对钛白行业和陶瓷行业的发展具有重要的意义。而且本发明产品投放市场后,深受客户欢迎,与传统常规产品相比,具有用量少、发色能力强、发色均匀、色光色调一致、使用效果稳定等优点。经用户反馈,我司该产品的发色能力比传统的常规产品的发色能力

提高了10%，使得用户在色料生产中的后段分色即混料工序中，可较大幅度地提高低值辅料的添加比例，从而使他们的生产成本降低了18-20%。为用户降低生产成本，增加经济效益提供了有力的保证，同时也提高了该产品的经济附加值。从2017年8月起，本发明的高发色力钛白粉产品已经开始批量进国际和国内市场，市场反馈良好。随着客户对该产品优异质量和良好的使用效果的认知和认可，该产品将逐渐取代传统的常规产品，市场占有率在未来半年中将会有40%以上的提升。

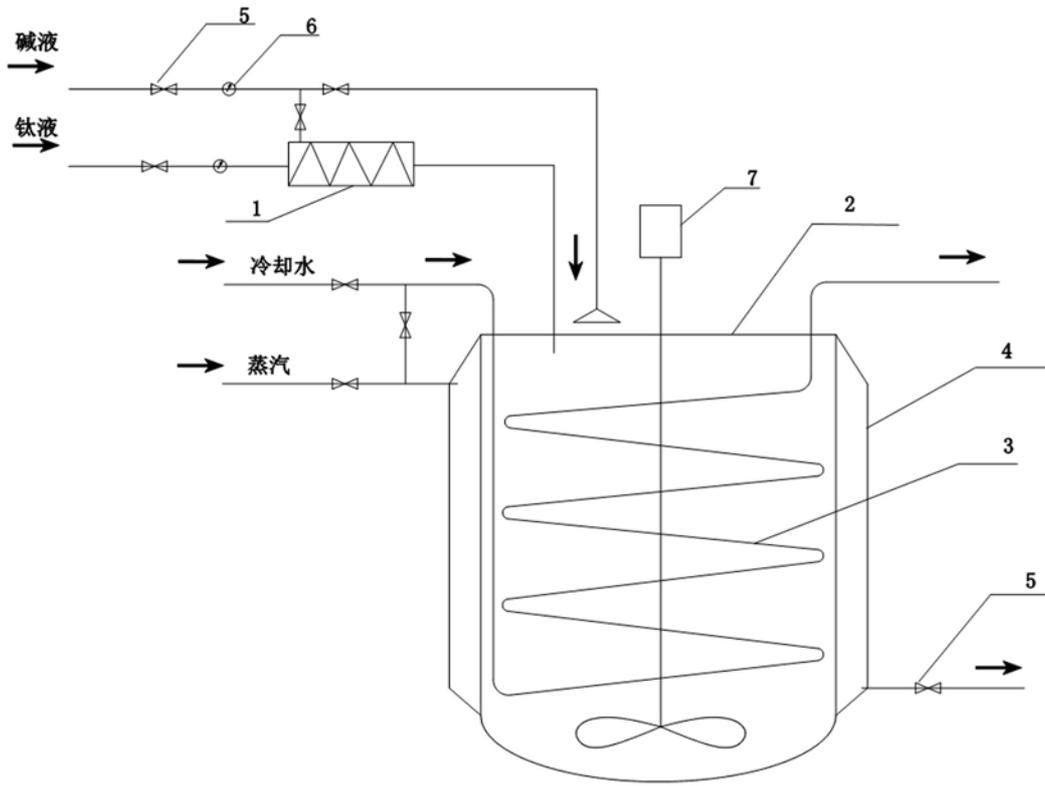


图1

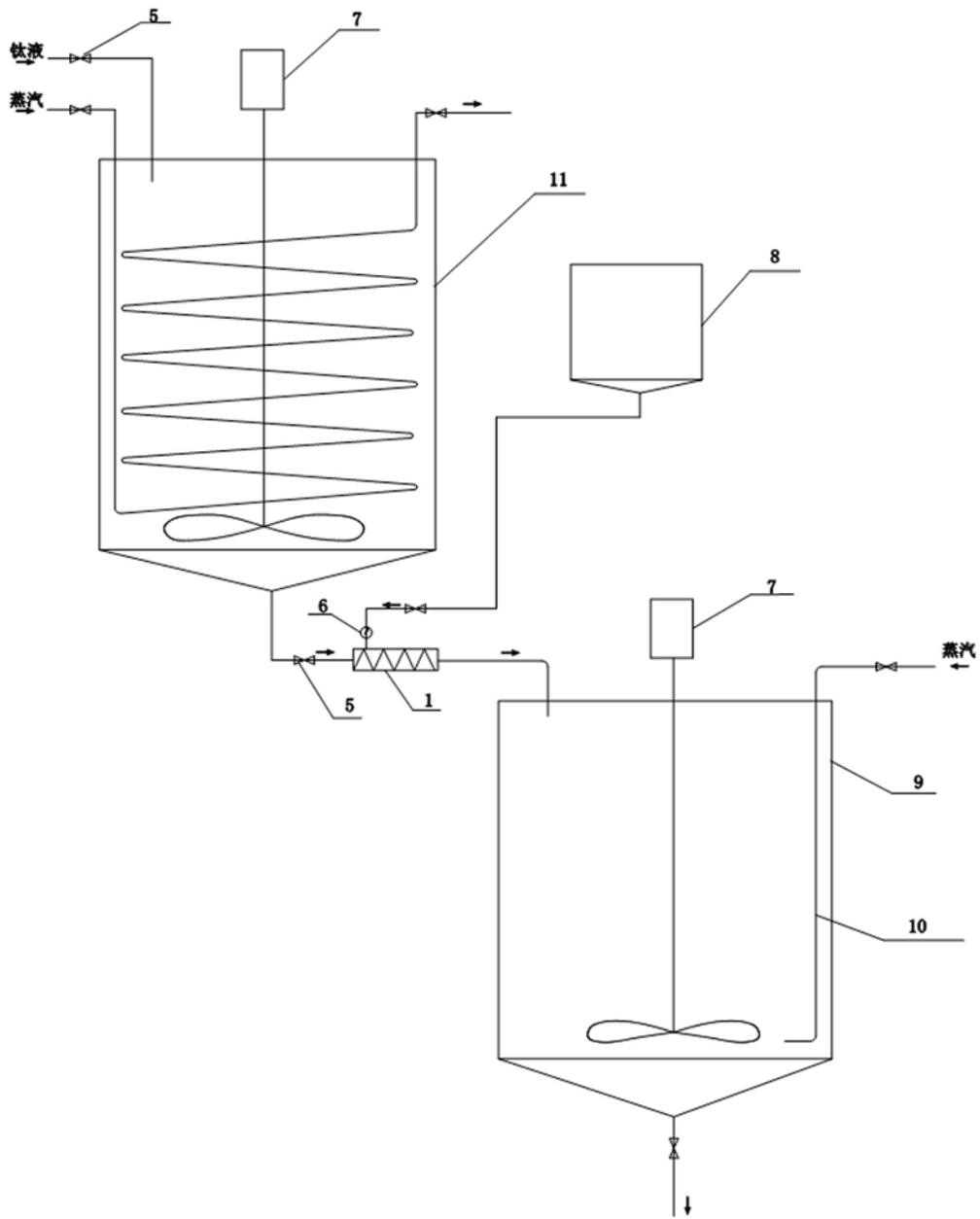


图2