

VPLIV SUŠENJA TITANOVEGA GELA NA KARAKTERISTIKE KALCINIRANEGA TiO_2

INFLUENCE OF THE DRYING OF TITANIUM GEL ON THE CHARACTERISTICS OF CALCINED TiO_2

Zoran Kanduč¹, Barbara Novosel², Marjan Marinšek², Jadran Maček²

¹Cinkarna Celje, d.d., Celje

²Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1999-07-01; sprejem za objavo - accepted for publications: 1999-07-05

Največ titanovega(IV) oksida se porabi kot pigment, uporablja pa se tudi za pripravo zahtevnejše keramike, kot katalizator v elektronski industriji idr. TiO_2 se pripravlja po sulfatnem ali kloridnem postopku. V Celju uporabljajo sulfatni postopek. Na karakteristike produkta vplivajo vse stopnje tehnološke predelave, še posebej kalcinacija titanovega gela. Poznavanje procesa je pomembno za vodenje proizvodnje kot tudi, če bi s termično obdelavo želeli pripraviti drugačne TiO_2 -materiale. Titanove gele smo zajeli v proizvodnji in jih pripravili v laboratoriju. Vzorce smo vzeli z Moorejevih filtrov, filtrne stiskalnice, v laboratoriju pa smo gel sušili še v vakuumu pri 25°C, z dodatnim stiskanjem ter sušenjem v sušilniku pri 40 in 105°C. Vzorce smo karakterizirali s termično analizo, SEM in XRD. Vzorci so začeli izgubljati maso pri 30-70°C, sušenje in kalcinacija pa sta bili končani pri 920-1000°C. Rezultati kažejo, da spremembe med sušenjem vzorcev vplivajo na karakteristike končnih izdelkov.

Ključne besede: titanov(IV) oksid, gel, kalcinacija

Titanium(IV) oxide is used mostly as a pigment and besides that for the advanced ceramics, catalysts, in electronic industry etc. TiO_2 is prepared by the sulphate and chloride processes. In Celje the former process is used. The characteristics of the products are influenced by the conditions in all stages of the technological process and to a large extent by the calcination of the titanium gel. Understanding of the later process is important for the production control as well as in the case that different TiO_2 materials are desired. Titanium gels were taken from the industrial process and prepared in the laboratory. Samples were taken from the Moore filters, filter press and under the laboratory conditions they were dried also in vacuum at 25°C or by additional pressing and drying at 40 and 105°C. The samples were characterised by thermal analysis, SEM and XRD. The samples obtained by drying in vacuum exhibit larger particles and higher sintering. Results reveal that the characteristics of the end products can be influenced by the modifications in the drying stage.

Key words: titanium(IV) oxide, gel, calcination

1 UVOD

Titanov(IV) oksid je v zadnjih 80 letih, od kar ga pridobivajo v industrijskem obsegu, zaradi ustreznih kemijskih in fizikalnih lastnosti popolnoma prevladal na področju belih pigmentov. Letno ga proizvedejo 4.000.000 ton. Poleg pigmentne uporabe v industrijah lakov in barv, polimernih materialov ter papirja, kot največjih porabnikov pigmentnega titanovega(IV) oksida, ga uporabljajo tudi pri proizvodnji katalizatorjev, zahtevne keramike in polprevodnikov.

Pigmentni titanov(IV) oksid pridobivajo po sulfatnem ali kloridnem postopku¹. V Cinkarni Celje uporabljajo sulfatni postopek. Titanosno rudo obdelajo z žveplovo(VI) kislino. Pridobljeno raztopino sulfatov očistijo večine nečistoč ter s termično hidrolizo pretvorijo v vodni gel voluminoznega hidratiziranega titanovega(IV) oksida. Tega s pranjem v vodi očistijo preostanka primesi ter termično obdelajo v kalcinacijski peči. Pomembne karakteristike tako pridobljenega kalciniranega titanovega(IV) oksida so: kristalna modifikacija, čistost, stopnja beline, velikost in porazdelitev velikosti delcev.

Pomembno vlogo pri pripravi pigmentnega titanovega(IV) oksida ali njegovih prahov za izdelavo keramičnih izdelkov ima priprava titanovega gela.

Velikost delcev gela v veliki meri vpliva tudi na velikost delcev kalcinata². Na kalcinacijo vpliva tudi način sušenja gela. Zaradi ekonomskih razlogov proizvajalci suspenzijo gela pred vstopom v kalcinacijsko peč čim bolj osušijo. Pri tem uporabljajo različne postopke filtracij, od rotacijskih vakuumskih filtrov do membranskih filtrnih stiskalnic.

Naš namen je bil preveriti vpliv različnih načinov sušenja titanovega gela na lastnosti kalcinata titanovega(IV) oksida.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Gel smo iz proizvodnega postopka odvzeli na dveh mestih. Vzorec A je suspenzija gela po drugi stopnji pranja. Vzorec B je filtrna pogača iz postopka osuševanja, ki sledi pranju gela. Osuševanju sledi njegova kalcinacija. Oba vzorca vsebujeta dodatke v obliki raztopine fosforjevih, kalijevih in aluminijevih spojin ter suspenzije rutilizacijskih kalijevih. Vzorce C, Č, D in E smo dobili z razkosanjem vzorca B. Vzorec C smo posušili z večkratnim stiskanjem med slojema filtrnega papirja v laboratorijski hidravlični stiskalnici s tlakom 38 MPa. Vzorec Č smo sušili v laboratorijskem zračnem sušilniku pri temperaturi 40°C do ustalitve njegove

mase, vzorec D pa na enak način pri 105°C. Vzorec E smo sušili pri sobni temperaturi v podtlaku 75 kPa.

Termično obdelavo vzorcev smo spremljali z aparaturo za simultano termogravimetrično (TG) in diferenčno termično analizo (DTA) Netzch STA 409. Segrevali smo jih v temperaturnem območju od 20°C do 1050°C s hitrostjo segrevanja 10°C/minuto v zračni atmosferi.

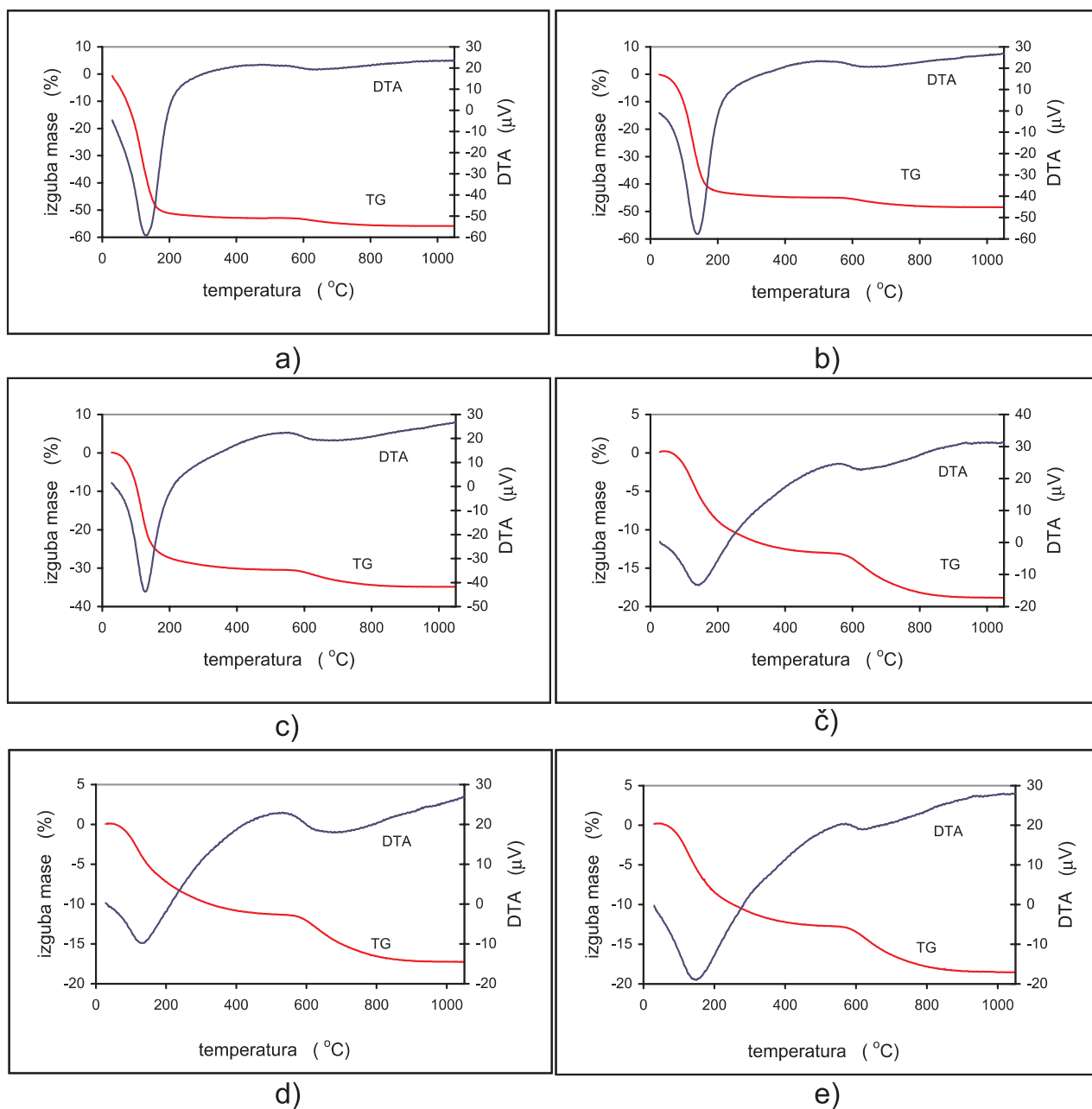
Tako kalcinirane vzorce smo slikali z vrstičnim elektronskim mikroskopom JEOL T300 in posneli spektre z rentgenskim praškovnim difraktometrom

Philips PW-1710. Podatki so bili obdelani s programom X-PAS in primerjani z bazo podatkov μ -PDSM.

3 REZULTATI

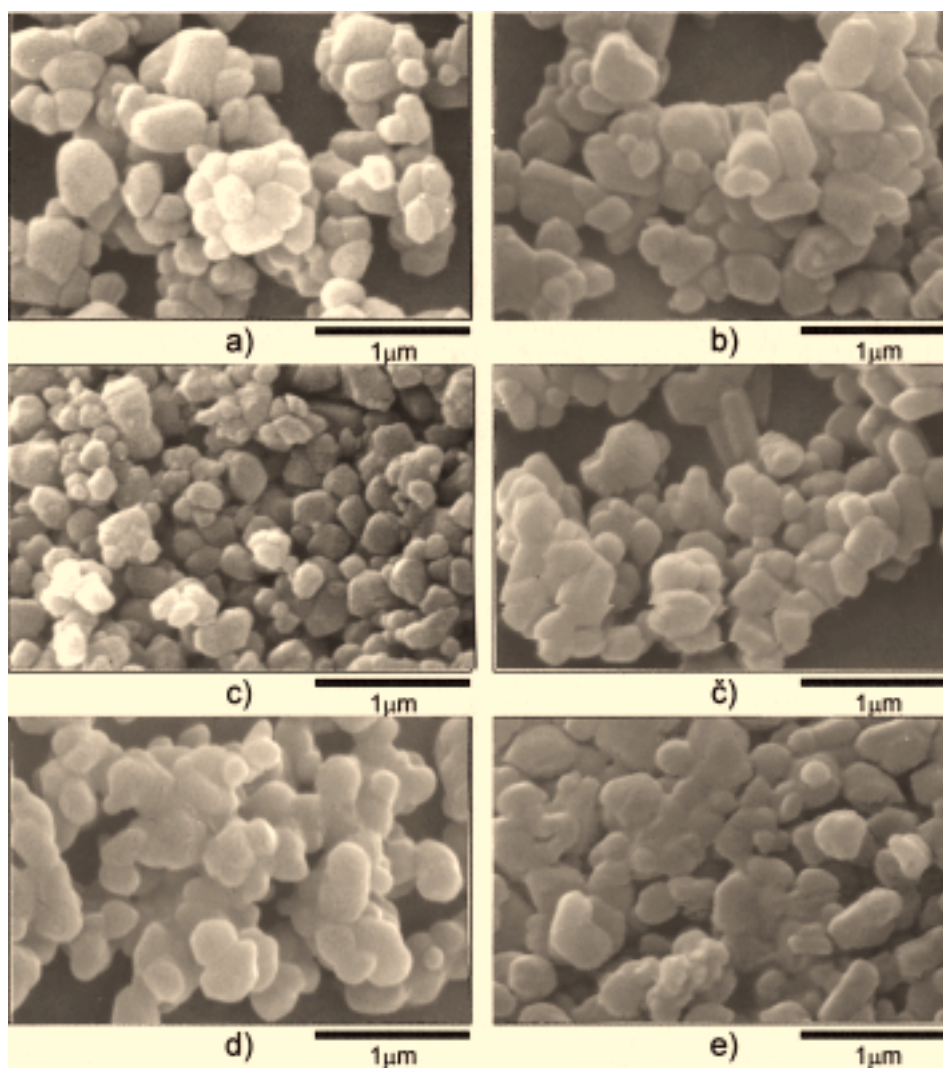
Na **sliki 1** so prikazane TG- in DTA-krivulje vseh šestih vzorcev. Izgube mase posameznih vzorcev so podane v **tabeli 1**.

Slika 2 prikazuje delce kalciniranih vzorcev, posnete z vrstičnim elektronskim mikroskopom pri 20000-kratni povečavi.



Slika 1: Termogravimetrična analiza, diagrami krivulj TG in DTA za: a) vzorec A, b) vzorec B, c) vzorec C, č) vzorec Č, d) vzorec D in e) vzorec E

Figure 1: TG and DTA curves of: a) sample A, b) sample B, c) sample C, č) sample Č, d) sample D and e) sample E



Slika 2: Posnetki kalciniranih vzorcev, narejeni s SEM pri 20000-kratni povečavi, za: a) vzorec A, b) vzorec B, c) vzorec C, č) vzorec Č, d) vzorec D in e) vzorec E

Figure 2: SEM micrographs with magnification 20000:1 of: a) sample A, b) sample B, c) sample C, č) sample Č, d) sample D and e) sample E

Tabela 1: Izguba mase med kalcinacijo vzorcev

Table 1: Loss of mass during calcination of samples

vzorec	izguba H ₂ O (mol/mol TiO ₂)	izguba SO ₃ (mol/mol TiO ₂)
A	5,32	0,066
B	3,86	0,066
C	2,07	0,067
Č	0,71	0,071
D	0,61	0,071
E	0,69	0,071

4 DISKUSIJA

Termogravimetrična analiza vzorcev je pokazala, da vsi vzorci oddajo vodo najkasneje do temperature 500°C. Pri temperaturah nad 550°C prične izhajati žveplov(VI) oksid. Njegovo izhajanje poteka do temperature okoli 920°C. Nato znatnih sprememb mase vzorcev ni več opaziti.

Titanov gel je sestavljen iz flokul anatasnih delcev, na katerih sta adsorbirana voda in žveplov(VI) oksid^{3,7}. Gel izgubi vodo do temperature 300°C^{4,5,6,7,8}. Iz poteka krivulj termogravimetrične analize (**slika 1**) nismo mogli ugotoviti razlike med kapilarno vodo in tisto, vezano v polimerno zgradbo titanovega gela. Ragai⁶ sicer poroča, vendar za primer titanovega gela, pridobljenega s hidrolizo titanovega(IV) klorida, da prosta in intersticiarna voda odparita v območju med 135°C in 180°C, koordinativno vezana pa v območju okoli temperature 290°C.

Pri temperaturi okoli 600°C izhaja žveplov(VI) oksid^{4,8}. Iz naših rezultatov (**tabela 1**) je moč ugotoviti, da je večina sulfatne komponente vgrajena v polimerno zgradbo gela, saj je njena vsebnost, ne glede na način priprave vzorca, enakega reda velikosti. Nevezani sulfatni ioni so bili odstranjeni v obeh stopnjah pranja gela po hidrolizi. Temperatura najdinamičnejšega izhajanja žveplovega(VI) oksida je bila pri 640°C.

Tabela 2: Rezultati rentgenske praškovne difraktometrije vzorcev
Table 2: Results of XRD examination of samples

Vzorec												PDSM standard	
A		B		C		Č		D		E		21-1276 (TiO ₂ - Rutil)	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
3,249	100	3,245	100	3,244	100	3,241	100	3,237	99	3,245	100	3,247	100
2,488	56	2,485	55	2,486	53	2,484	56	2,481	58	2,485	58	2,487	50
2,297	10	2,295	8	2,295	7	2,293	9	2,291	9	2,297	6	2,297	8
2,187	33	2,185	28	2,187	29	2,186	28	2,181	30	2,187	29	2,188	25
2,052	14	2,052	11	2,053	9	2,052	12	2,051	11	2,052	13	2,054	10
1,688	85	1,687	88	1,687	84	1,686	90	1,685	100	1,687	86	1,6874	60
1,624	25	1,623	25	1,623	28	1,623	26	1,622	31	1,623	27	1,6237	20
1,480	15	1,479	14	1,480	12	1,478	13	1,477	16	1,480	13	1,4797	10
1,453	13	1,452	12	1,453	11	1,452	12	1,451	15	1,452	12	1,4528	10
1,360	35	1,359	32	1,360	29	1,359	30	1,359	33	1,360	29	1,3598	20
1,347	18	1,346	17	1,346	16	1,346	16	1,345	21	1,347	16	1,3465	12

Pretvorba anatasa v rutil poteče v območju med 700°C in 900°C^{4,5,6,7}. Temperatura prehoda naravnega anatasa v rutil je pri 915°C, vendar ta prehod v industrijskih razmerah nastopi pri nižjih temperaturah^{3,4}. Glede na rezultate karakterističnih uklonskih maksimumov, ki jih kažejo vzorci pri rentgenski praškovni difraktometriji (**tabela 2**) je razvidno, da so vsi vzorci v skladu s pričakovanji prekristalizirali v rutilno obliko titanovega(IV) oksida.

Posnetki z vrstičnim elektronskim mikroskopom omogočajo vpogled v obliko in velikost delcev kalcinata. Kalcinat pred mikroskopiranjem ni bil zmlat, kot je po kalcinaciji v industrijski proizvodnji. Delci so približno sferične oblike z različnimi stopnjami deformacije. Njihovo velikost smo ocenili v razponu od 150 do 1000 nm (**slika 2**). Najbolj homogeni po obliki in velikosti so delci vzorca C, to je tistega vzorca, ki smo ga dodatno osušili v laboratorijski hidravlični stiskalnici. Delci vzorca C so bili zmerno aglomerirani, stopnja sintranja je bila majhna, velikost delcev pa je bila od 150 do 500 nm. Nasprotno so bili delci vzorca E močno sintrani in kot taki veliki do 1000 nm. Videti je, da so sintrani skupki sestavljeni iz osnovnih delcev, velikih od 300 do 400 nm.

Delci drugih štirih vzorcev so si dokaj podobni, tako po velikosti, kot po stopnji sintranja. Verjetni vzrok za razmeroma veliko sintranih delcev v kalciniranih vzorcih B, Č, D in še posebej E, je dejstvo, da smo kalcinacijo vodili do temperature 1050°C. To je najmanj za 100°C do 150°C več, kot je treba za dosego prehoda anatasa v rutilno obliko in za desulfurizacijo, ki je bila v naših vzorcih končana pri 920°C. V dodatnem času so delci na visoki temperaturi nadaljevali rast in se pospešeno sintrali. Dokajšnjo imunost proti tema dvema pojavoma je pokazal le vzorec C, kar pripisujemo dodatnemu stiskanju, pri katerem poleg iztiskanja vode nastopita tudi porušitev in razbitje aglomeratov.

5 SKLEP

Iz posnetkov kalciniranih vzorcev z vrstičnim elektronskim mikroskopom je videti, da način sušenja vzorcev titanovega gela pred kalcinacijo vpliva na velikost in porazdelitev velikosti delcev kalciniranega titanovega(IV) oksida. S pazljivo izbranim in uravnavanim postopkom sušenja titanovega gela pred kalcinacijo je moč vplivati na granulometrijsko sestavo kalcinata.

Značilnosti produkta, ugotovljene na osnovi posnetkov z vrstičnim elektronskim mikroskopom, kažejo precejšnjo podobnost pri vzorcih A, B, Č in D, pa tudi E. To pripisujemo dejstvu, da je pri teh prišlo do podobnega procesa sušenja, saj lahko vzamemo predpripravo pri vzorcih Č, D in E samo za predhodno stopnjo sušenja, kakršna poteče pri vzorcu B. Pri vzorcu C dobimo bistveno manjše delce.

6 LITERATURA

- J. Barksdale, Titanium - Its Occurrence Chemistry and Technology, Ronald Press Company, New York **1966**, 187-508
- A. Bowman, The Grinding and Dispersion of Titanium Pigments in Ball Mills, *J. Oil. Colour Chem. Assoc.*, 35 (**1952**) 314-328
- W. F. Sullivan, J. R. Coleman, Effect of Sulphur Trioxide on the Anatase-Rutile Transformation, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (**1962**) 645-661
- W. F. Sullivan, S. S. Cole, Thermal Chemistry of Colloidal Titanium Dioxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (**1959**) 3, 127-133
- L. H. Edelson, A. M. Glaeser, Role of Particle Substructure in the Sintering Monosized Titania, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (**1988**) 4, 225-235
- J. Ragai, Characterization of Hydrous Titania from Titanous Chloride. III: Thermal Studies (B) and Surface Texture, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 44 (**1989**) 237-245
- J. E. Latty, Calcination of Rutile-Type Titanium Dioxide Hydrolysates, *J. Appl. Chem.*, 8 (**1958**) 96-103
- A. Kato, Y. Takeshita, Y. Kataetae, Preparation of Spherical Titania Particles from Inorganic Precursor by Homogeneous Precipitation, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 155 (**1989**) 13-22