



不同条件对铝包覆钛白粉水分散稳定性的影响

杨重卿, 董雄波, 孙志明, 郑水林

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:以硫酸铝溶液为包覆剂,采用并流沉淀法,研究反应pH值、反应温度、熟化时间及包覆量对钛白粉包覆氧化铝分散稳定性的影响规律,优化了包覆工艺;采用Zeta电位分析仪、透射电子显微镜以及电感耦合等离子体质谱仪对包覆产品表面电性、微观形貌及成分进行了表征。结果表明,得到高分散稳定性包覆产品的优化工艺条件是反应pH为9,反应温度为70℃,熟化时间为120 min,包覆量为3.2%,优化工艺条件下,包覆后的钛白粉比表面积由6.73 m²/g增大至18.28 m²/g,吸油量由19.88 g/mL增至32.46 g/mL;产品表面形成均匀连续絮状包覆层,增强了钛白粉颗粒的表面电性,颗粒间静电斥力增大,水分散稳定性得到了显著改善。

关键词: 钛白粉;分散稳定性;包覆;氧化铝

中图分类号: TD985 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2016)06-0054-05

Effect of the preparation conditions of alumina-coated titanium dioxide on aqueous dispersion stability

YANG Zhongqing, DONG Xiongbo,
SUN Zhiming, ZHENG Shuilin

(School of Chemical and Environmental Engineering,
China University of Mining and Technology (Beijing),
Beijing 100083, China)

Abstract: Taking aluminum sulfate solution as coating agent, the effect of pH value, temperature, aging time and coating quantity on the dispersion stability of alumina-coated titanium dioxide was studied through the parallel flow precipitation process. The surface property, microstructure and component of the coated samples were characterized by Zeta potential analyzer, TEM and ICP-MS. The results show that the optimal conditions for coated samples with high dispersion stability are as follows: the pH is 9, the

temperature is 70 °C, the ageing time is 2 and the coating quantity is 3.2%. The specific surface area of coated titanium dioxide is increased from 6.73 m²/g to 18.28 m²/g and the oil-absorption value is improved from 19.88 g/mL to 32.46 g/mL under the optimal conditions. On the other hand, the flocculent coating layer on the coated samples is uniform and continuous. The surface property, the electrostatic repulsion between particles and the dispersion stability in aqueous dispersion system were improved remarkably.

Keywords: titanium dioxide; dispersion stability; coating; aluminum oxide

钛白粉(即金红石型二氧化钛),有颜料之王的美称^[1],具有白度高、耐候性强、化学稳定性好等优点,在涂料^[2]、塑料^[3]、造纸^[4]、化妆品^[5]、陶瓷^[6]等领域得到了广泛应用。因钛白粉颗粒表面存在一定的晶格缺陷^[7-9],在紫外线照射下发生光催化作用,降低了钛白粉耐候性、分散性及化学稳定性,限制了钛白粉的应用^[10-12],因此,需对钛白粉表面进行无机或有机改性,以提升产品的应用性能。

近年来,专用型钛白粉开发制备已成为发展趋势,针对不同应用体系,国内外已开发了不同的应用产品^[13-15]。在水性应用体系中,为减少包覆工序,降低生产成本,可采用单包覆钛白粉以提升分散及耐候性能。故此,本文中针对水性体系产品,以水性体系分散稳定性为技术指标,对钛白粉包覆氧化铝工艺进行探索及优化,并对分散稳定性改善机理进行了研究分析。

1 实验

1.1 试剂与设备

钛白粉为国产氯化法生产金红石型钛白粉,硫酸铝(Al₂(SO₄)₃·18H₂O),分析纯,北京化工厂;氢氧化钠(NaOH),分析纯,北京化工厂;硅酸钠(Na₂SiO₃·18H₂O),分析纯,北京化工厂;电子分析天平,AL204, METTLER TOLEDO公司;恒温水浴锅,DZKW-4,北京永光明医疗仪器有限公司;旋片式真空泵,2XZ-4,临海精工真空设备厂;透射电子显微镜,Tecna G2 F20,

收稿日期 2016-09-05,修回日期 2016-11-03。

第一作者简介:杨重卿(1992—),男,硕士研究生,研究方向为非金属矿深加工。E-mail: 565440321@qq.com。

通信作者简介:郑水林(1956—),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为资源综合利用与非金属矿深加工、粉体加工与矿物材料制备技术。E-mail: shuilinzh@sina.com。

工作电压 100 kV Zeta 电位分析仪 MPT-2 型, 英国马尔文仪器有限公司; 静态氮吸附仪 JW-BK 北京精微高博科学技术有限公司; 电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 赛默飞世尔科技公司; 浊度仪 WZS-186 上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2 材料制备

称取钛白粉初品 100 g 至烧杯中, 加一定蒸馏水, 搅拌 10 min, 置于恒温水浴锅加热; 采用碱中和液调节 pH 值至 10, 加入质量分数为 0.3% 的分散剂, 搅拌分散 20 min; 同时加入包覆剂及碱中和液, 维持 pH 值稳定; 待包覆剂完全加入后, 陈化一定时间; 过滤、洗涤; 将得到的滤饼置于 105 °C 热恒温箱中干燥 12 h, 打散解聚, 得到最终钛白粉无机包覆产品。

实验中, 分散剂为质量浓度为 60 g/L 硅酸钠(以 SiO_2 计), 包覆剂为质量浓度为 60 g/L 硫酸铝溶液(以 Al_2O_3 计), 中和液为浓度 10% 的 NaOH 溶液。

1.3 分散性能

采用浊度仪对钛白粉包覆产品进行分散稳定性测试。以沉降时间-浊度去除率曲线进行表征分散稳定性能, 浊度去除率与产品分散稳定性成反比。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对钛白粉包覆氧化铝分散稳定性的影响

固定包覆条件: 反应温度 60 °C, 熟化时间 120 min, 理论包覆量为 3.2% (质量分数, 下同), 选取反应 pH 值为 3、5、7、9、11 进行工艺优化实验。反应 pH 值对钛白粉包覆氧化铝产品分散稳定性的影响如图 1 所示。

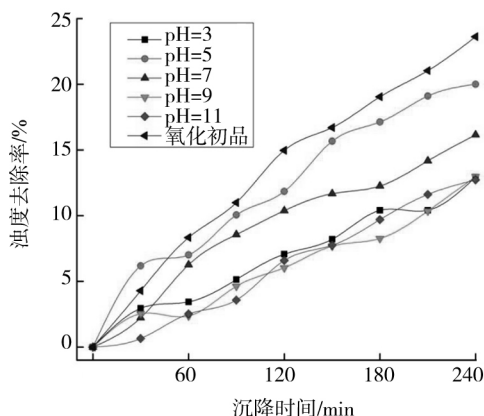


图1 pH 值对包覆产品分散稳定性的影响

Fig. 1 Effect of pH on dispersion stability of coated samples

由图可知, 钛白粉包覆 Al_2O_3 产品分散性均明显优于氧化初品, 随 pH 值增大, 产品分散稳定性先

降低后升高; 在弱酸性或中性条件下, 因 Al^{3+} 水解过快, 无定型水合氧化铝一次粒子浓度高, 其自身成核-团聚现象严重, 得到产品在去离子水中的分散性能较差; 当酸性增强或在碱性环境中进行包覆时, Al^{3+} 水解受阻, 一次粒子浓度降低, 团聚速度减缓, 产品分散稳定性得到明显提升。反应 pH 值为 9 时, 包覆产品分散稳定性最好, 因此, 选择优化反应 pH 值为 9。

2.2 温度对钛白粉包覆氧化铝分散稳定性的影响

固定包覆条件(反应 pH 值 9, 熟化时间 120 min, 理论包覆量 3.2%)下, 温度对钛白粉包覆氧化铝产品分散稳定性的影响如图 2 所示。

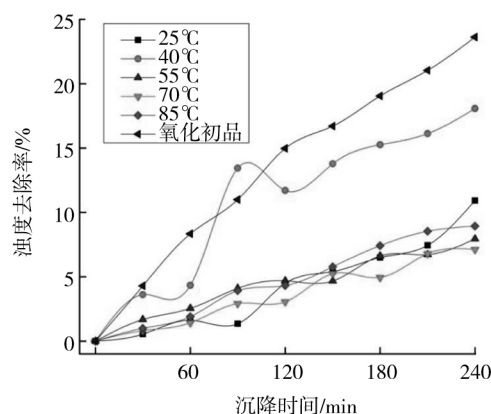


图2 温度对包覆产品分散稳定性的影响规律

Fig. 2 Effect of temperature on dispersion stability of coated samples

从图可以看出, 随反应温度升高, 包覆产品分散稳定性先升高后降低; 在低温条件下, 水合氧化铝一次粒子自身缩聚明显优于异相成核, 易自身团聚形成致密团簇结构, 降低了产品的分散稳定性; 温度上升至 70 °C 时, 溶液中粒子布朗运动加快, 钛白粉颗粒与水合氧化铝一次粒子碰撞概率增加, 异相成核增强, 明显改善产品的分散性能; 温度继续升高, 布朗运动加剧, 水合氧化铝一次粒子在钛白粉颗粒表面缩聚沉积速度加快, 颗粒团聚现象加剧, 分散稳定性下降。在 70 °C 下反应, 得到产品在去离子水中的分散稳定性最好, 因此, 优化反应温度为 70 °C。

2.3 熟化时间对钛白粉包覆氧化铝产品分散稳定性的影响

实验中, 固定反应 pH 值为 9, 反应温度为 60 °C, 理论包覆量为 3.2%, 选取熟化时间 0、30、60、90、120 min 进行工艺优化实验研究。图 3 为不同熟化时间条件下, 钛白粉包覆氧化铝产品分散稳定性变化规律。

由图可知,熟化时间增加,包覆产品分散稳定性先下降后升高;因熟化过程为絮状水合氧化铝在钛白粉颗粒表面吸附及缩合的过程,当熟化时间小于 60 min 时,水合氧化铝在钛白粉颗粒表面形成稀松未缩合絮团,钛白粉颗粒间团聚加剧,产品分散不稳定;继续延长熟化时间,逐渐在钛白粉颗粒表面发生缩合,钛白粉颗粒逐渐分散,稳定性逐渐增加,熟化时间为 120 min 时,产品分散最好,因此,优化熟化时间为 120 min。

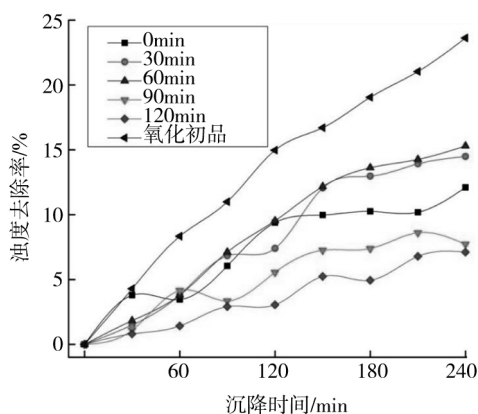


图 3 熟化时间对包覆产品分散稳定性的影响规律

Fig. 3 Effect of aging time on dispersion stability of coated samples

2.4 包覆量对钛白粉包覆氧化铝产品分散稳定性的影响

实验条件:反应 pH 值为 9,反应温度为 70℃,熟化时间为 120 min。选取包覆量分别为 1.2%、2.2%、3.2%、4.2%、5.2%、6.2%进行工艺优化研究。包覆量对钛白粉包覆氧化铝产品分散稳定性的影响如图 4 所示。

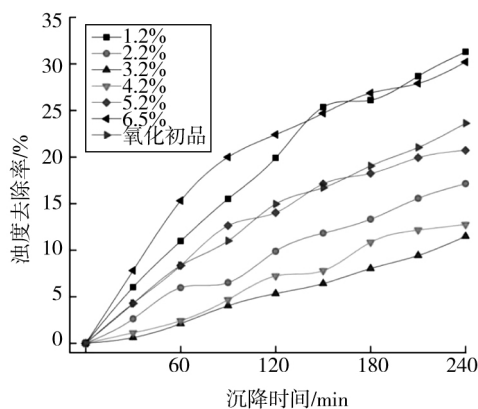


图 4 包覆量对包覆产品分散稳定性的影响

Fig. 4 Effect of coating quantity on dispersion stability of coated samples

由图可知,随包覆量增加,产品分散稳定性先增加后降低;在低包覆量条件下,在钛白粉颗粒表面未能完全包覆,分散稳定性较低;当包覆量过大时,水合氧化铝过量,连接钛白粉颗粒,形成团聚结构,包覆产品分散稳定性逐渐降低。包覆量为 3.2%时,产品分散最稳定,因此,优化包覆量为 3.2%。

2.5 Zeta 电位

图 5 所示为钛白粉包覆前氧化初品与包覆后产品 Zeta 电位曲线图。

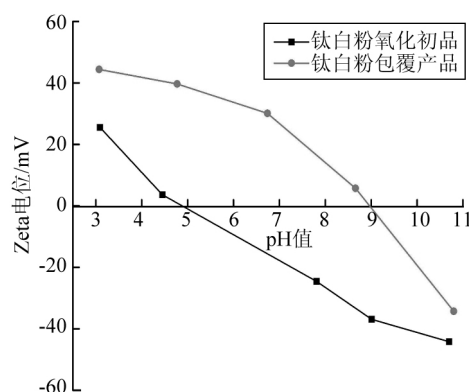


图 5 钛白粉氧化初品及包覆产品 Zeta 电位曲线

Fig. 5 Zeta potential of titanium dioxide and coated titanium dioxide

由图可知,钛白粉氧化初品等电点为 5,钛白粉包覆 Al_2O_3 产品等电点升至 9;在中性及酸性溶液中,钛白粉包覆 Al_2O_3 产品 Zeta 电位绝对值大于 30 mV,明显高于钛白粉氧化初品,包覆后产品颗粒表面电性增强,颗粒间斥力增加,有利于提升钛白粉包覆产品在去离子水体系中的分散稳定性。

2.6 理化性能

表 1 为钛白粉氧化初品及包覆产品理化性能指标。由于金红石型二氧化钛在结晶过程中,添加了部分含铝晶型稳定剂,因此钛白粉氧化初品中含有部分氧化铝。

表 1 钛白粉氧化初品及包覆产品理化性能指标

Tab. 1 Physicochemical properties of titanium dioxide and coated titanium dioxide

样品名称	质量分数/%		白度/%	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸油量/ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
	TiO_2	Al_2O_3			
氧化初品	97.10	0.66	97.65	6.73	19.88
包覆产品	93.87	3.89	98.60	18.28	32.46

由表可知,在优化工艺条件下,水合氧化铝沉淀完全,包覆量为3.23%;经过包覆,产品的白度升高,质量增加;钛白粉包覆产品的比表面积及吸油量显著升高,有利于提升产品的分散稳定性能。因此,在钛白粉颗粒表面包覆一层水合氧化铝结构,不仅有利于产品水性体系的分散,也可以提升产品的质量。

2.7 微观形貌

图6为钛白粉氧化初品及优化条件下包覆产品在不同放大倍数下的透射电镜图像。由图6a与6c对比可知,经包覆后,钛白粉产品分散性能改善,团聚现象减弱;图6b与6d对比分析可知,未包覆钛白粉颗

粒表面光滑无絮状物,钛白粉包覆产品表面形成一层均匀连续的絮状包膜。

通过钛白粉氧化初品与包覆产品Zeta电位、理化性能及微观形貌对比分析可得,钛白粉包覆氧化铝提升钛白粉水性体系分散稳定性能机理为:在水性体系中,钛白粉颗粒表面带电较弱,颗粒间斥力与引力逐渐平衡,颗粒间团聚现象较严重,在水性体系中分散性能差;在优化工艺下,水合氧化铝在钛白粉颗粒表面形成一层连续均匀絮状包覆层结构,使颗粒表面带正电,且电性增强,颗粒间斥力显著增加,减少了颗粒间的团聚,其在水性体系中的分散稳定性能得到明显改善。

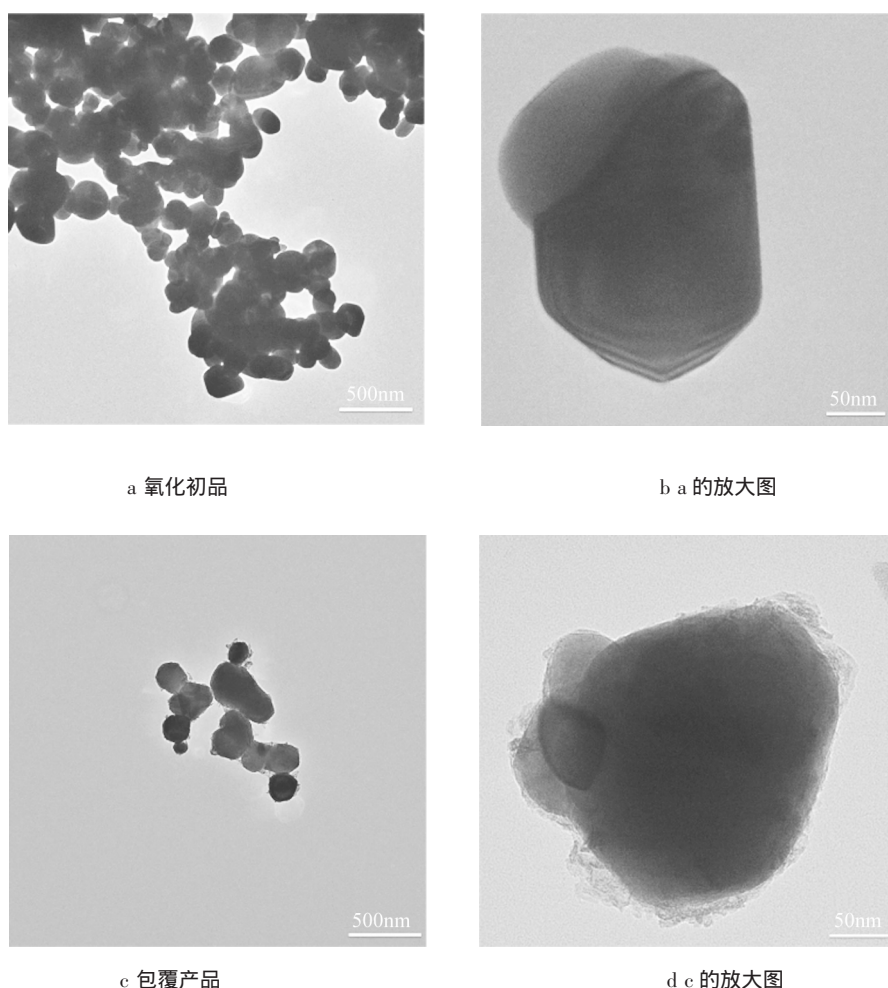


图6 钛白粉氧化初品及包覆产品的透射电镜图像

Fig. 6 TEM images of titanium dioxide and coated titanium dioxide

3 结论

1)以水性体系分散稳定性为指标,研究得到钛白粉包覆氧化铝的优化工艺条件为:反应pH值为9,反应温度为70℃,熟化时间为120min,包覆量为3.2%;

2)在优化的工艺条件下,包覆产品的比表面积由6.73 m²/g增大至18.28 m²/g,吸油量由19.88 g/mL增至32.46 g/mL,分散稳定性能得到了显著改善;

3)钛白粉包覆氧化铝提升产品分散稳定性机理为:钛白粉颗粒表面经包覆形成均匀连续絮状包覆层结构,增强了钛白粉颗粒的表面电性,颗粒间静电斥

力增加,进而提升了产品分散稳定性能。

参考文献(References):

- [1] 邓捷,吴立峰. 钛白粉应用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2004:1-3.
- [2] 肖勇丽. 钛白粉在涂料中的应用概述[J]. 四川冶金,2014,36(1):9-13.
- [3] 段海婷. 塑料专用金红石型钛白粉的改性及机理研究[D]. 湘潭:湘潭大学,2014.
- [4] 王贝. 钛白粉悬浮稳定剂的制备及在纸张中的应用研究[D]. 西安:陕西科技大学,2015.
- [5] 王元瑞. 以 TiO_2 为基质复合氧化物功能材料的合成及应用研究[D]. 长春:吉林大学,2013.
- [7] 李文兵,杨成观,黄文来,等. 钛白粉材料历史、现状与发展[J]. 现代化工,2002,22(12):5-9.
- [8] 赵丹丹,于彦龙,高东子,等. 金红石二氧化钛纳米片的性质及其光催化活性[J]. 无机材料学报,2016(1):1-6.
- [9] 李慧泉,许波连,范以宁,等. 纳米金红石 TiO_2 光催化剂的水解合成及其性能[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(3):628-631.
- [10] 阳立芬. 二氧化钛表面包膜成分研究[D]. 重庆:重庆大学,2012.
- [11] 张淑霞,李建保,张波,等. TiO_2 颗粒表面无机包覆的研究进展[J]. 化学通报,2001,64(2):71-75.
- [12] 吴林弟. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合颗粒的制备、表征及在化妆品中的应用[D]. 广州:华南理工大学,2011.
- [13] 宋爱军. 国内钛白粉的应用、生产工艺和市场[J]. 中国氯碱,2005(8):18-20.
- [14] 王振英. 塑料专用型钛白粉的制备及应用研究[D]. 济南:山东大学,2008.
- [15] 王岩岩,张俭,盛嘉伟. 高遮盖力碳酸钙/钛白粉复合白色颜料研究[J]. 现代涂料与涂装,2013(8):10-12.

浙江丰利获评劳动保障信用 AAAAA 级单位

日前,国家高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司因在员工劳动权益保障方面的突出成绩,而被绍兴市人力资源与劳动保障局授予 2015 年度“劳动保障信用 AAAAA 级单位”。

据了解,劳动保障信用 5A 级单位的评定是为提高企业用工管理水平,进一步树立企业良好形象,构建和谐劳动关系。按照《关于印发浙江省劳动保障书面审查和信用档案管理暂行办法的通知》(浙劳社监〔2005〕48 号)确定的诚信等级评定标准;书面审查各项内容的实施全部符合劳动保障法律、法规、规章规定的,定为劳动保障信用 A 级单位;被认定为 A 级的用人单位则确认为嵊州市劳动保障诚信单位,并有资格申报绍兴市和浙江省劳动保障诚信单位。

浙江丰利一直坚持以人为本,视员工为企业最宝贵的资源与财富,为员工提供发展平台的同时,十分重视员工劳动权益的维护与保障。注重“内育”,在工资、福利、待遇等诸多方面都向科技人员倾斜。每年,都会根据职工贡献大小进行奖励,公司还特别设了“金点子”奖,对员工好的意见和建议给予重奖。既解决“口袋”又提供“舞台”的做法,激发了科研人员的积极性。

丰利以质量求生存,以信誉求发展,积极推进企业信用体系建设,倡导企业依法经营、诚信守约,提高商业信誉,树立了良好的社会口碑,促进了企业各方面的和谐发展,先后获得省金承诺信誉单位、省级诚信示范企业和浙江省“重合同守信用”单位等荣誉称号。

相关负责人表示:今后工作中浙江丰利将认真落实国家相关法律法规及公司制定的规章制度,注重员工的思想和技能培训,加强社会保障,将劳动者权益保护放在重要地位,切实维护好员工的合法劳动权益,巩固协同发展“丰利粉碎”这一浙江省知名商号和浙江名牌产品的建设格局,打造百年丰利。

(吴红富)

(浙江丰利热线:0575-83105888、83100888、83185888、83183618;丰利网址:www.zjfengli.com)