

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2012.06.002

基于正交实验法的钛白粉硅铝二元包覆工艺研究

陈水清¹, 侯清麟^{1,3}, 段海婷^{1,3}, 侯熠徽¹, 彭祥燕²

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;
2. 中盐湖南株洲化工集团有限公司, 湖南 株洲 412004;
3. 湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 利用正交实验法, 以六偏磷酸钠为分散剂对金红石型钛白粉进行硅铝二元包覆。研究了包覆过程中搅拌速度、分散剂的用量和包覆剂的用量对钛白粉的影响。采用 Nano-zs 电位仪、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、能谱仪 (EDS) 等测试手段, 观察了金红石型钛白粉硅铝二元包覆的结构形貌。结果表明: 经过包覆的金红石型钛白粉表面能看到连续、均匀的膜状物质。

关键词: 正交实验法; 金红石型钛白粉; 分散性; 二元包覆

中图分类号: O612.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2012)06-0004-04

The Technology Study of Titanium Dioxide Pre-Coated with Silica-Alumina by Orthogonal Test Method

Chen Shuiqing¹, Hou Qinglin^{1,3}, Duan Haiting^{1,3}, Hou Yihui¹, Peng Xiangyan²

(1. School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Hunan Zhuzhou Chemical Industry Group Co., Ltd.-CNSIC, Zhuzhou Hunan 412004, China;
3. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan Hunan 411105, China)

Abstract: With sodium hexametaphosphate as dispersant and by means of orthogonal test method, the rutile titanium dioxide was pre-coated with silica-alumina. The effects of the stirring speed and the dosage of dispersant and coating agent on titanium dioxide in the pre-coating were explored. The structure and morphology of rutile titanium dioxide pre-coated with silica-alumina were investigated by Nano-zs potential instrument, scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM) and energy disperse spectroscopy(EDS). The result showed that the continuous and uniform membrane material could be observed in the surface of pre-coated rutile titanium dioxide.

Keywords: orthogonal test; rutile titanium dioxide; dispersion; pre-coated

0 引言

钛白粉 (TiO₂) 主要有锐钛型和金红石型两种晶型。由于二氧化钛的折光指数在所有白色颜料中最

高, 在适宜的粒度分布下, 钛白粉的着色力高和遮盖力强, 是目前性能最好的一种白色颜料。钛白粉应用非常广泛, 主要用于涂料、油漆、塑料、油墨、化纤、橡胶、塑料等行业^[1-4]。

收稿日期: 2012-10-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51174085), 湖南工业大学自然科学基金资助项目 (2012HZX03), 湖南省科技计划基金资助项目 (2011GK4055), 湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目 (湖工大教字[2012]19-25)

作者简介: 陈水清 (1991-), 男, 湖南工业大学学生, 主要研究方向为化学化工技术与应用, E-mail: 806832641@qq.com

通信作者: 段海婷 (1977-), 女, 湖南郴州人, 湖南工业大学讲师, 湘潭大学博士生, 主要研究方向为化学化工技术与应用, E-mail: 549127052@qq.com

但是,未经表面处理的TiO₂性能较差,在紫外线的照射下容易粉化、耐候性变较差,以及钛白粉在使用介质中的润湿性和分散性较差,都是TiO₂在实用过程中的局限性。因此,对其进行表面处理是非常必要的^[5]。在TiO₂的表面包覆致密保护膜,能够在其表面和周围介质之间起到屏障作用,从而降低其的光化学活性,有利于提高TiO₂的分散性^[6]、耐光性以及耐候性。影响钛白粉颗粒包覆膜均匀性和致密性的主要因素是分散剂的用量^[7]、包膜剂用量以及反应所控制的转速等,钛白粉的各项性能主要体现在包膜的均匀性和致密性^[8-10]。

因此,本文采用二氧化硅和三氧化二铝作为金红石型钛白粉表面包膜处理剂,研究包覆过程中钛白粉的转速、分散剂用量和包膜剂用量对金红石型钛白粉的影响,并对金红石型钛白粉的包膜效果进行探讨,这些研究对提高金红石型钛白粉的质量和实际应用都具有很大的意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:金红石型钛白粉(株洲化工有限公司);硫酸铝、硅酸钠、六偏磷酸钠、硫酸、氢氧化钠均为国产分析纯试剂;实验用水为去离子水。

仪器:四口烧瓶;SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵;JBV-Ⅲ变频调速搅拌器;PHS-3C精密pH计;分析天平;电热恒温水浴锅;精密电导率仪。

1.2 实验过程

移取适量质量浓度为400 g/L的钛白粉浆料加入固定在铁架台上的250 mL的四口烧瓶中,安装好搅拌棒和分压漏斗,加入适量分散剂(NaPO₃)₆,同时调节pH值在9.5~10.5,将体系温度控制在60~65℃,将搅拌器转速控制在适量的大小,充分分散30 min。待分散后开始包硅的过程:移取适量硅酸钠溶液一次性加入四口烧瓶中,搅拌均匀后,用1 mol/L的硫酸溶液开始滴定,控制滴速为5滴/min,直至pH值在9.5~10.0左右,陈化2 h;在包硅陈化2 h后开始包铝:一次性加入适量硫酸铝溶液,搅拌均匀,用1 mol/L的氢氧化钠溶液开始滴定,控制滴速为5滴/min,直至pH值在6.0~6.5左右,陈化2 h;陈化过程中,搅拌器应停止,保持温度在60~65℃之间,将包膜陈化后的反应液倒于布氏漏斗中抽滤。并用去离子水洗涤至电导率合格,即水洗电导率为0.835(20 ms);将滤饼转移到瓷坩埚中,在温度为140℃的电热恒温箱中持续干燥10 h。冷却后的块状钛白粉用高速粉碎机初粉,再用CP-20气流粉碎机粉碎,即得产品。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果与分析

为探究金红石型钛白粉硅铝二元包覆的效果,利用正交实验法设计实验如表1所示,其结果与分析见表2。

表1 正交实验因素和水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

| 样品 | 转速/(r·min ⁻¹) | 添加质量分数/% | | | Zeta 电位 |
|----|---------------------------|----------|----|----|---------|
| | | 分散剂 | Si | Al | |
| 1 | 300 | 0.20 | 1 | 2 | 18.8 |
| 2 | 300 | 0.25 | 2 | 3 | 18.6 |
| 3 | 300 | 0.30 | 3 | 4 | 19.2 |
| 4 | 350 | 0.20 | 2 | 4 | 17.4 |
| 5 | 350 | 0.25 | 3 | 2 | 16.9 |
| 6 | 350 | 0.30 | 1 | 3 | 19.1 |
| 7 | 400 | 0.20 | 3 | 3 | 19.3 |
| 8 | 400 | 0.25 | 1 | 4 | 13.5 |
| 9 | 400 | 0.30 | 2 | 2 | 19.7 |

表2 正交实验结果与分析

Table 2 Results of orthogonal experiment and analysis

| 项目 | 转速 | 分散剂 | Si | Al |
|------|----------|------|------|------|
| S1 | 56.6 | 55.5 | 51.4 | 55.4 |
| S2 | 53.4 | 49.0 | 55.7 | 57.0 |
| S3 | 52.5 | 58.0 | 55.4 | 50.1 |
| 极差 | 4.1 | 9.0 | 4.3 | 6.9 |
| 较优水平 | 300r/min | 0.3% | 2% | 3% |
| 主次因素 | 分散剂 | Al | Si | 转速 |

注:S1, S2, S3为因素中每个水平出现3次Zeta电位的平均值;极差是S1, S2, S3中最大值与最小值的差;较优水平是S1, S2, S3中的最大值。

从表2可以看出:影响金红石型钛白粉包覆的首要因素是分散剂的用量,其次是包膜剂Al和包膜剂Si的用量,而转速是影响最小的因素。从表2得到了金红石型钛白粉硅铝二元包膜的最佳工艺条件:转速为300 r/min,分散剂六偏磷酸钠、包膜量二氧化硅和氧化铝的添加质量分数分别为0.3%、2%和3%。

以下对未经表面包覆的金红石型钛白粉为样品a、正交试验9个样品中zeta电位最高的9号为样品b和以金红石型钛白粉硅铝二元包膜的最佳工艺条件得到样品c进行分析。

2.2 扫描电镜(SEM)分析

用放大8万倍扫描电镜对样品a, b和c进行形貌表征,如图1所示。由图1可见:样品a具有明显的团聚现象,颗粒表面光滑;样品b分散性明显提高,但是以均相成核为主,包膜质量差;样品c表面没有发生均相成核,且包覆很均匀。因此样品c比样品b包覆的效果好,样品c表面包覆了一层均匀而致密的氧化物膜。

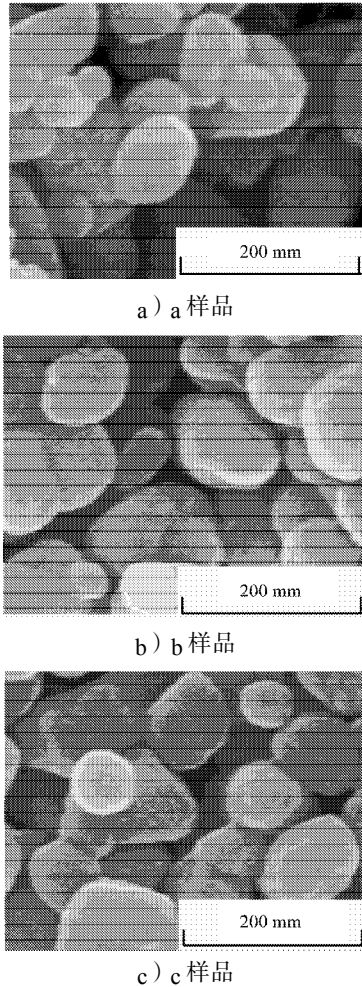


图1 样品的扫描电镜照片
Fig. 1 The SEM image of samples

2.3 透射电镜 (TEM) 分析

为了进一步分析金红石型钛白粉包覆效果, 采用场发射高分辨透射电镜检测样品 a, b 和 c 颗粒表面的膜层形貌, 进一步解释包膜效果。如图 2 所示。

由图 2 可见: 样品 a 只有一种晶格; 样品 b 明显看到有 3 种不同的晶格, 但是晶格不均匀, 且最外层晶格不连续, 第二层晶格包覆得不致密; 样品 c 除了可以明显看到有 3 种不同的晶格外, 并且 1 和 2 层晶格包覆均匀而致密, 约 2 nm 厚。图 2 进一步证实了样品 c 比样品 b 包覆的效果好。

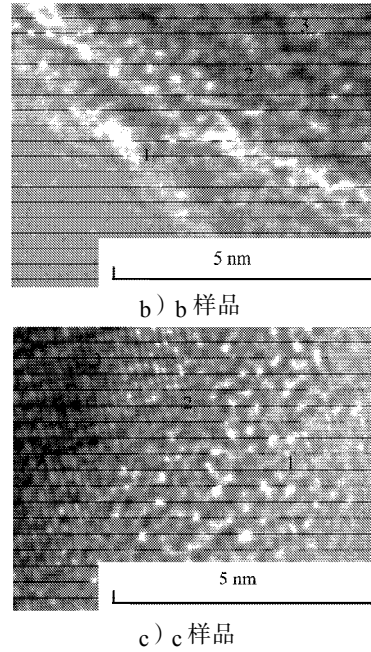
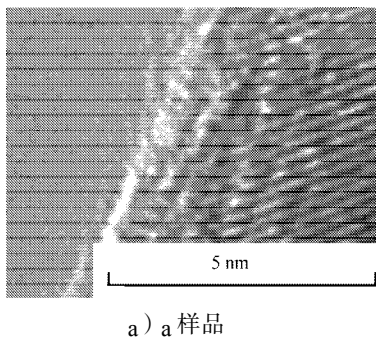


图2 样品的透射电镜照片
Fig. 2 TEM photo of sample

2.4 表面元素与结构

图 3 为样品 a 与样品 c 的能谱分析图。由图可见: 在包膜前后金红石型钛白粉表面能谱图中, 均出现 Al 和 Si 吸收峰; 包膜后和 Al 和 Si 吸收峰明显增大。此外另选取 5 个扫描区域, 得到的 EDS 图谱具有相同的趋势。

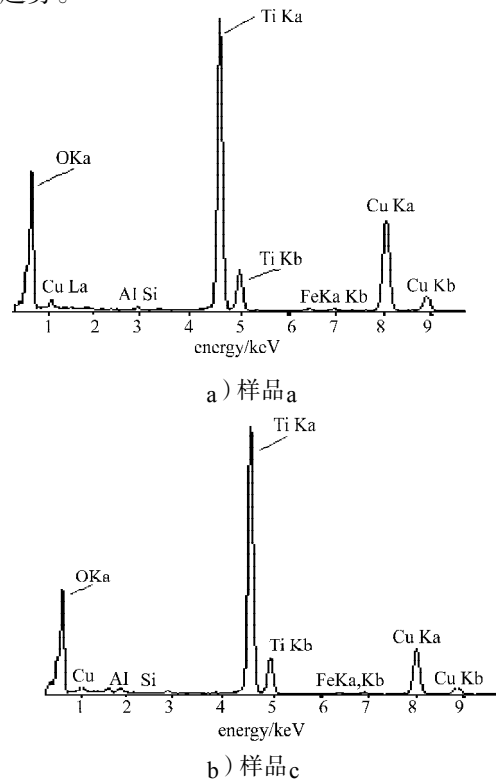


图3 样品能谱图

Fig. 3 EDS spectra of samples

这是由于:在硫酸法钛白粉生产过程中,为了得到高档金红石型含量的钛白粉,在四氯化钛转化制备二氧化钛时,加入了 AlCl_3 作为晶型调节剂,因此未处理的硫酸法钛白粉中一般含有质量分数为1%~2%的三氧化二铝成分;在钛液过滤时,加入了质量分数为80%~85%的助滤剂 SiO_2 ,在洗涤时还有部分残留物^[11],所以在包覆前钛白粉表面能谱图中,均出现少量Al和Si吸收峰。经过表面包覆后,金红石型钛白粉表面铝元素的量比未处理样品表面明显增加,表明在金红石型钛白粉表面已产生铝膜。同理,在金红石型钛白粉表面已产生硅膜。由于包覆在金红石型钛白粉表面的 Al_2O_3 与Ti形成了Al-O-Ti键,Al的电负性比Ti的电负性略大,故Al周围的电子密度增大,屏蔽效应增大,导致Al的电子结合能有所减小。同理, SiO_2 与Ti形成Si-O-Ti键,说明了金红石型钛白粉表面包覆了两层氧化物膜,分别是二氧化硅和氧化铝膜。

3 结语

1) 通过正交试验,得到了金红石型钛白粉硅铝二元包膜的最佳工艺条件:转速为300 r/min,分散剂添加质量分数为0.3%,包膜量二氧化硅添加质量分数为2%,氧化铝添加质量分数为3%。

2) 通过扫描电镜、透射电镜分析了未经表面包覆的金红石型钛白粉样品、正交试验9个样品中zeta电位最高的样品和以金红石型钛白粉硅铝二元包膜的最佳工艺条件得到样品,以金红石型钛白粉硅铝二元包膜的最佳工艺条件得到样品包膜效果较好。

3) 经过能谱分析,证实了金红石型钛白粉表面包覆了2层氧化物膜,分别是二氧化硅膜和氧化铝膜。

参考文献:

- [1] 吴海霞,李蓓,王亭杰,等. 钛白粉硅铝二元包覆与光催化屏蔽特性[J]. 过程工程学报, 2009, 9(增刊2): 39-44.
Wu Haixia, Li Bei, Wang Tingjie, et al. Silicon and Alumina Coating of TiO_2 Particles and Sealing of Photo-Catalysis[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(S2): 39-44.
- [2] Martin Sgraja, Jan Blomer, Jurgen Bertling, et al. Experimental and Theoretical Investigations of the Coating of Capsules with Titanium Dioxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(1): 351-362.
- [3] Zhu Yunfeng, Yi Dan. Photocatalytic Activity of Poly (3-Hexylthiophene)/Titanium Dioxide Composites for Degrading Methyl Orange[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94: 1658-1664.
- [4] Hu Xialin, Chen Qiqing, Jiang Lei, et al. Combined Effects of Titanium Dioxide and Humic Acid on the Bioaccumulation of Cadmium in Zebrafish[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(5): 1151-1158.
- [5] 李坤,刘恒,余艳丽,等. ZrO_2 和 Al_2O_3 在金红石型 TiO_2 表面的包覆研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(11): 1250-1254.
Li Kun, Liu Heng, Yu Yanli, et al. Study on Rutile TiO_2 Particles of Surface Coated with ZrO_2 and Al_2O_3 [J]. Chemical Research and Application, 2007, 19(11): 1250-1254.
- [6] 陈文静,李文,汤建新. 杂化介孔二氧化硅溶胶的制备及表征[J]. 湖南工业大学学报, 2011, 25(4): 23-26.
Chen Wenjing, Li Wen, Tang Jianxin. Preparation and Characterization of Hybrid Mesoporous Silica Sol[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2011, 25(4): 23-26.
- [7] 范淑红,刘亦武,谢伟. 制备纳米 SiO_2 的配方优化[J]. 湖南工业大学学报, 2010, 24(4): 56-60.
Fan Shuhong, Liu Yiwu, Xie Wei. Optimization of Nanosilica Formula[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2010, 24(4): 56-60.
- [8] 崔爱莉,王亭杰,金涌,等. TiO_2 表面包覆 SiO_2 和 Al_2O_3 的机理和结构分析[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(11): 1727-1729.
Cui Aili, Wang Tingjie, Jing Yong, et al. Mechanism and Structure Analysis of TiO_2 Surface Coated with SiO_2 and Al_2O_3 [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1998, 19(11): 1727-1729.
- [9] 杜茂平,顾勇,王健,等. 金红石型钛白粉无机包膜新工艺的研究[J]. 涂装与电镀, 2011(3): 9-11.
Du Maoping, Gu Yong, Wang Jian, et al. Rutile Type of Titanium Dioxide Inorganic Coated New Technical Research [J]. Coating and Electroplating, 2011(3): 9-11.
- [10] 俞峰. 钛白粉分散浆料流变性的研究及应用[J]. 上海涂料, 2010, 48(6): 1-4.
Yu Feng. Study and Application on the Rheological Behavior of TiO_2 Slurry[J]. Shanghai Coatings, 2010, 48(6): 1-4.
- [11] 裴润. 硫酸法钛白生产[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982: 128-129.
Pei Run. TiO_2 Production by Sulfuric Acid Process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 128-129.

(责任编辑:申剑)