

HCl 和 H₂SO₄ 对金红石二氧化钛包硅效果的影响研究

刘 婵¹, 路瑞芳^{1,2}, 杨 芳¹, 程晓哲¹

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030)

摘 要: 选择硅酸钠作为氯化法金红石钛白的包硅原料, 首先研究了包膜过程中调节 pH 的盐酸加量与包膜后钛白粉颜料性能的关系, 结果表明随着盐酸加量的增加钛白粉亮度、白度 L 值和蓝光白度等颜料性能指标降低, 但 Scx 和 b 值等蓝相指标则逐渐改善。其次对比分析了包硅过程中硫酸和盐酸两种不同酸体系中钛白粉二氧化硅膜层均匀致密性、颜料性能和应用性能的差距, 明确了硫酸体系的二氧化硅膜层均匀致密性更好、光泽度更高, 而盐酸体系的蓝相更优。

关键词: 金红石钛白; 无机包膜; HCl; H₂SO₄; 颜料性能

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)01-0060-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.01.010

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者
聊科研

Effect of HCl and H₂SO₄ on SiO₂ coating of rutile titanium dioxide

Liu Chan¹, Lu Ruifang^{1,2}, Yang Fang¹, Cheng Xiaozhe¹

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Using sodium silicate as the coating agent for rutile titanium dioxide from chlorination process, the relationship between the pigmentary properties of the coated titanium dioxide and the addition amount of hydrochloric acid used for pH adjustment during the coating process, was investigated firstly. The results show that with increase of the hydrochloric acid addition, the brightness, whiteness L value and blue whiteness of the titanium dioxide decrease, while the blue phase indexes (e.g. Scx and b value) of the titanium dioxide are improved gradually. Subsequently, the homogeneity and compactness of the silicon dioxide coating layer, pigmentary and application properties of the titanium dioxide from sulfuric acid and hydrochloric acid systems were compared and analyzed. A better homogeneity and compactness coupled with a higher glossiness of the silicon dioxide coating layer can be obtained for titanium dioxide from sulfuric acid system, while the titanium dioxide from hydrochloric acid system has a better blue phase.

Key words: rutile TiO₂, inorganic coating, HCl, H₂SO₄, pigmentary properties

0 引言

钛白粉作为无机颜料广泛应用是由于其优异的光学性质和颜料性能, 但同时具有较高的光化学活性, 影响产品的使用寿命^[1]。无机表面处理可降低

光化学活性、提升化学稳定性, 同时改善钛白粉的分散性、遮盖力、光泽度、耐候性等应用性能^[2-3], 因此钛白粉颜料性能和应用性能又因无机包膜成分和包膜工艺的变化而不尽相同。目前, 国内外大多数钛白粉产品的无机包膜成分为硅、铝、锆、磷等^[4-5]。

硅酸钠因低成本、工艺控制简便、环保负担相对较轻而被厂家普遍采用。由于包覆二氧化硅的工艺要比包覆氢氧化铝复杂,其包膜技术发展比氢氧化铝晚了大约 30 年。

钛白粉颜料性能和应用性能最主要的影响因素为包硅量和膜层的均匀致密度^[6-7]。近年来围绕包硅的研究主要在酸碱条件、温度和包覆量等几个常规工艺参数展开^[8-9]。然而,根据二氧化钛初品的硫酸法和氯化法两大生产工艺,二氧化硅包覆可分为 H₂SO₄ 体系和 HCl 体系两种包膜方式。对于包膜体系中这两种重要离子的存在对包膜效果影响的研究较少。因此,笔者以氯化法二氧化钛初品为原料,对比了 H₂SO₄ 和 HCl 添加比例对包硅钛白粉颜料性能的影响,进而对比研究了 H₂SO₄ 体系和 HCl 体系两种包膜方式对钛白粉颜料性能、应用性能和包膜层的均匀致密性等的影响。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试验试剂

试验选择某氯化钛白厂生产的金红石二氧化钛作为包膜原料,进行二氧化硅包膜条件对比试验。试验用到的硅酸钠溶液(Na₂O·nSiO₂, n = 3.1 ~ 3.4) SiO₂ 含量为 280 g/L,其余试剂如双氧水、氢氧化钠、盐酸、硫酸等,均为分析纯。

1.1.2 试验仪器

试验采用的仪器设备如表 1 所示。

表 1 仪器设备
Table 1 Instruments and equipment

名称	型号	厂家
平磨仪	PM240-2	广西梧州市润讯宝石机械厂
台式色彩检测仪	800 V	Datacolor
光泽仪	GM-268Plus	Konica Minolta
场发射透射电子显微镜	Talos F200S	Thermo Fisher Scientific (原FEI)

1.2 试验方法

1.2.1 初品分散方法

1)在搅拌状态下用 10%NaOH 溶液将 880 mL 去离子水 pH 调至 11.50 ~ 11.70;

2)加入硅酸钠溶液 5.40 mL,搅拌 5 min;

3)加入 500.00 g 氯化钛白初品,搅拌 10 min 制成浆料;

4)浆料与 500.00 g 0.70 ~ 0.90 mm 的锆珠混合,在高速搅拌机上以 3 000 r/min 的速度分散 30 min。

对比组在步骤③之后按初品质量 0.10% 的比例添加双氧水,搅拌 10 min,然后进行步骤④。

1.2.2 包硅方法

1)用硅酸钠溶液将金红石二氧化钛打浆为特定浓度的碱性浆料;

2)在 70 ~ 75 °C 条件下匀速添加定量的硅酸钠溶液,添加完毕后保温搅拌 30 min;

3)分别采用配制好的 10% 稀硫酸 (体积 V₁)、10% 稀盐酸 (体积 V₂) 和 10% 的盐酸-硫酸混合溶液 (10% 盐酸加量依次为 0、V₂×25%、V₂×50%、V₂×75%、V₂×100%) 调节浆料至特定 pH,保温搅拌 60 min;

4)再用配制好的 10% 氢氧化钠溶液将浆料 pH 调至 7.50,保温搅拌 60 min;

5)将浆料真空抽滤至饼状,再用 20 倍去离子水洗涤,在 120 °C 恒温条件下烘干 24 h,最后气流粉碎。

1.2.3 检测方法

1)颜料性能

白度: 2.00 g 钛白粉和 1.20 mL 蓖麻油混合,用平磨仪研磨成混合均匀的浆料,用 100 μm 的湿膜制备器制膜,然后用台式色彩检测仪检测 L、a、b 和 R457 值。

亮度 (Jasn) 和色调 (Ton): 3.00 g 钛白粉与 3.00 g 无色料浆混合,用平磨仪研磨成混合均匀的浆料,用 120 μm 的湿膜制备器制膜,然后用台式色彩检测仪检测 x、y、z 值,与标样 R706 对比计算得出 Jasn 和 Ton。

消色力 (Tcs) 和蓝相 (Scx): 取 3.00 g 钛白粉样品和 3.00 g 黑浆混合,用平磨仪研磨成混合均匀的浆料,用 50 μm 湿膜制备器制膜,用台式色彩检测仪读取 x、y、z 值,与标样 R706 对比计算得出 Tcs 和 Scx。

2)光泽度

根据实验室溶剂型涂料配方制备浆料,用 50 μm 丝棒在黑板板上刮漆膜,自然条件下干燥 12 h,检测 20°、60°和 85°光泽。

3)形貌与结构分析

采用场发射透射电子显微镜检测气流粉碎后钛白粉的包膜层和元素分布。

2 结果与讨论

2.1 盐酸加量的影响

包膜样消色力、亮度、色调和蓝相变化趋势见图 1。

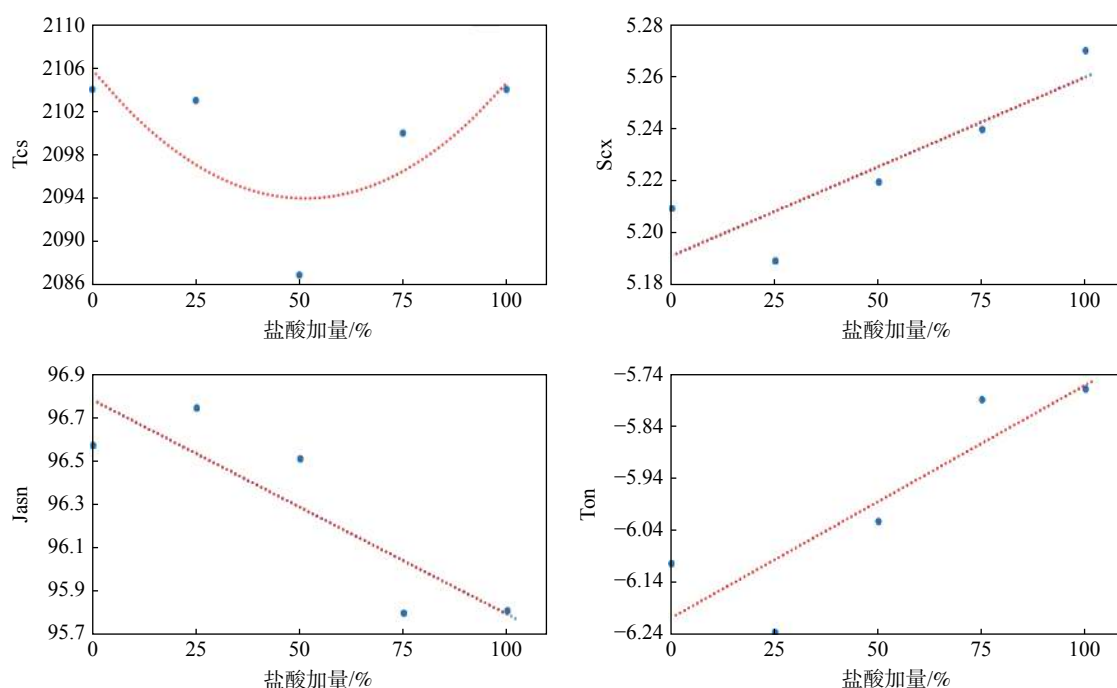


图 1 包膜样消色力、亮度、色调和蓝相变化趋势
Fig. 1 T_{cs} , J_{asn} , T_{on} and S_{cx} trends of inorganic-processed titanium dioxide

由图 1 可知,随着稀盐酸加量增加,钛白粉消色力 (T_{cs}) 呈现降低后增加的趋势,最小值为 50% 盐酸加量的雷诺兹数 2 087,最大值为无盐酸和 100% 盐酸加量的雷诺兹数 2 104,极差为雷诺兹数 17;包膜后钛白粉消色力受盐酸加量的影响并不明显。 S_{cx} 值随着盐酸加量的增加而逐步上升,极差为 0.08;盐酸的增加有助于提升钛白粉的蓝相指标。 J_{asn} 值则呈明显下降趋势,极差为 0.93;即盐酸加量越小,钛白粉的亮度指标越好。 T_{on} 的绝对值随盐酸加量的增加而减小,极差为 0.46;即采用盐酸调节 pH 可提升钛白粉在白浆中的色泽。

从图 2 可知,随着盐酸加量的增加, L 、 a 、 b 和 R457 值均呈下降趋势。当盐酸加量在 75% 以上时钛白粉的 L 值较未采用盐酸的样品降低了 0.56;盐酸加量增加导致 a 值降低,即钛白粉的红相逐渐变弱,绿相逐渐加强;虽然 b 值的降低使钛白粉由偏黄相逐渐转变为偏蓝相,但蓝相白度 (R457 值) 因 L 值的明显降低而呈下降趋势。

2.2 酸体系对钛白粉膜层致密度的影响

从表 2 可知,盐酸体系样品的 J_{asn} 值较未脱氯硫酸体系样品降低了 1.07,而脱氯硫酸体系样品较未脱氯硫酸体系样品降低了 0.32;盐酸体系样品 T_{on} 值较未脱氯脱氯硫酸体系样品升高了 0.51,脱氯与否对 T_{on} 值无影响;盐酸体系样品 L 值较未脱

氯硫酸体系样品降低了 0.80, a 、 b 和 R457 值分别降低了 0.13、0.38 和 1.46;脱氯硫酸体系样品 L 值较未脱氯硫酸体系样品降低了 0.30, a 、 b 和 R457 值分别降低了 0.07、0.19 和 0.49。初品脱氯过程中 $HClO$ 被还原为 HCl (反应方程式: $2HClO + 2H_2O_2 = 2HCl + 2H_2O + O_2$), HCl 浓度增加导致 J_{asn} 、 T_{on} 、 L 和 R457 值等指标降低。

2.3 酸体系对钛白粉颜料性能的影响

表 3 为不同酸体系包膜样光泽度变化,由表 3 可知,盐酸体系样品的 20°、60° 和 85° 光泽分别较未脱氯硫酸体系降低了 2.3、0.3、1.1,脱氯硫酸体系样品较未脱氯硫酸体系分别降低了 1.1、0.6、0.9。酸体系不同对 60° 光泽影响较小,但 20° 和 60° 光泽降低明显。

2.4 酸体系对钛白粉光泽度的影响

从图 3 中硫酸体系(编号 2)和盐酸体系(编号 3)包膜样透射电镜检测的 HAADF-STEM 照片可以看出,硫酸体系得到的钛白粉表面的硅元素密度均匀,且轮廓完全明显清晰,与 Ti 元素分布形貌一致,无表面絮状分布;而盐酸体系得到的钛白粉表面的硅元素轮廓较 Ti 元素轮廓呈现出了局部絮状分布,且硅元素分布不均匀,有局部硅元素密度过高现象。硫酸体系包膜样粒子的 Ti 元素分布短径为 160.11 nm,而同一位置的包硅后短径 167.73 nm,膜

层厚度约为 3.86 nm; 盐酸体系包膜样粒子的 Ti 元素分布短径为 109.63 nm, 而同一位置的包硅后短

径 122.82 nm, 膜层厚度约为 6.60 nm, 硫酸体系工艺的包硅膜层的均匀致密性明显优于盐酸体系工艺。

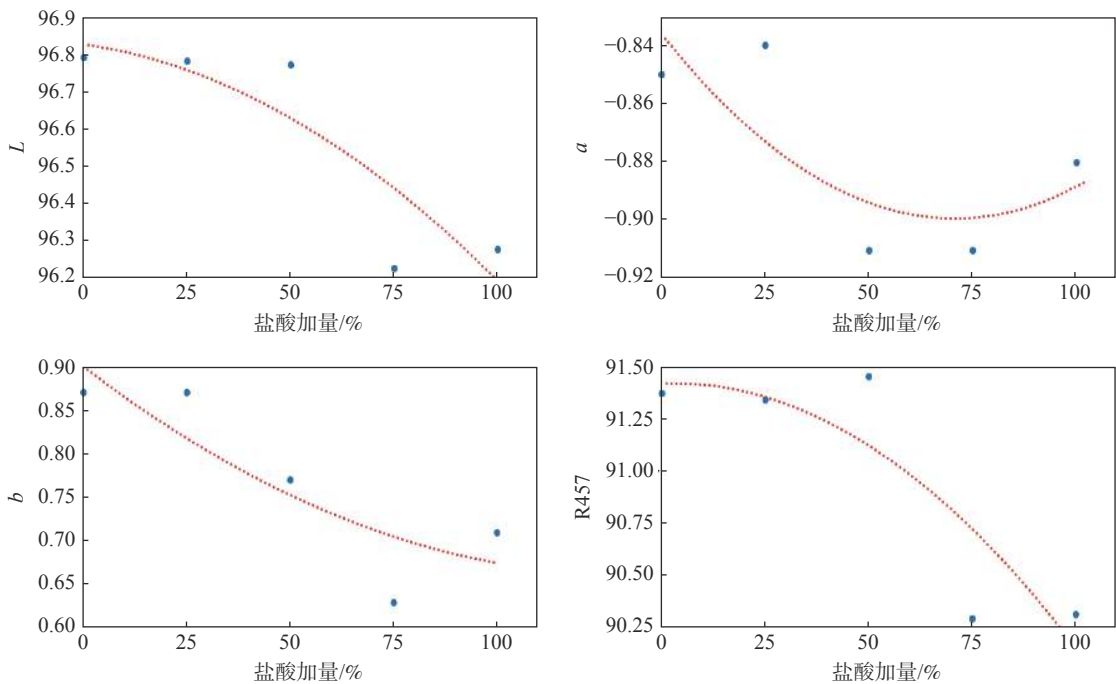


图 2 包膜样白度变化趋势
Fig. 2 Whiteness performance trend of inorganic-processed titanium dioxide

表 2 HCl 和 H₂SO₄ 体系的包膜样颜料性能对比

Table 2 Pigment characteristics of inorganic-processed titanium dioxide from HCl and H₂SO₄ systems

编号	脱氯	体系	Jasn	Ton	L	a	b	R457
1	是	硫酸	96.16	-5.86	96.61	-1.04	-0.06	92.18
2	否	硫酸	96.48	-5.83	96.91	-0.97	0.13	92.67
3	否	盐酸	95.41	-5.32	96.11	-1.10	-0.25	91.21

表 3 HCl 和 H₂SO₄ 体系的包膜样光泽度对比

Table 3 Glossiness performance of inorganic-processed titanium dioxide from HCl and H₂SO₄ systems

编号	脱氯	体系	光泽度		
			20°	60°	85°
1	是	硫酸	37.4	82.6	93.5
2	否	硫酸	38.5	83.2	94.4
3	否	盐酸	36.2	82.9	93.3

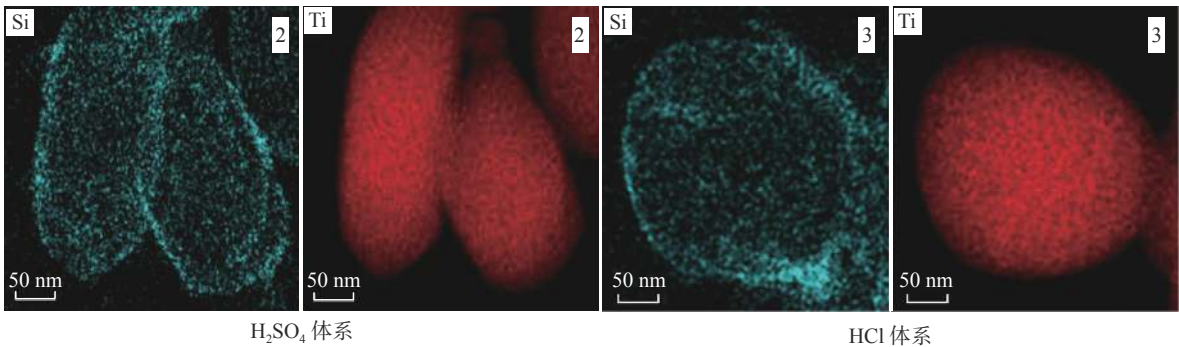


图 3 HCl 和 H₂SO₄ 体系包膜样品的 HAADF-STEM 照片
Fig. 3 HAADF-STEM of inorganic-processed titanium dioxide from HCl and H₂SO₄ systems

3 结论

1) 在同样的包硅量、温度和 pH 等条件下, 钛白粉亮度、白度 L 值和蓝光白度等颜料性能指标随包膜体系中 HCl 浓度的增加而降低, 而 Scx 和 b 值等蓝相指标则逐渐改善。

2) 盐酸体系包硅方案得到的包膜样品光泽

度较传统的硫酸体系方案呈不同程度的降低, 其中 20° 和 85° 光泽下降 1.0 以上, 光泽度降低明显; 氯化初品脱氯后钛白粉颜料性能和光泽度略有降低。

3) 硫酸体系的无定型二氧化硅包膜层均匀致密性较好, 而盐酸体系的包硅层出现一定量的絮状膜层, 均匀致密性较差。

参考文献

- [1] Tracy L T. Photocatalysis on titanium dioxide surfaces[D]. USA: University of Pittsburgh, 2006: 3-33.
- [2] Ghiaci M, Aghaei H, Abbaspur A. Size-controlled synthesis of ZrO_2 - TiO_2 nanoparticles prepared via reverse micelle method: Investigation of particle size effect on the catalytic performance in vapor phase beckmann rearrangement[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(5): 1255-1262.
- [3] Palanisamy B, Babu C M, Sundaravel B, *et al.* Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe_2O_3 / TiO_2 photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 252-253: 233-242.
- [4] Pekka I. Coated titanium dioxide pigment and a process for the production of the same, USA: US RE31602 E[P]. 1984.
- [5] Sami M B. Method for surface treatment of titanium dioxide pigment, USA: US20090087556[P]. 2015.
- [6] Comsup N, Panpranot J, Praserttham P. The influence of Si-modified TiO_2 on the activity of Ag/ TiO_2 in CO oxidation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(5): 703-707.
- [7] Kim J Y, Kim C S, Chang H K, *et al.* Effects of ZrO_2 addition on phase stability and photocatalytic activity of ZrO_2 / TiO_2 nanoparticles[J]. *Advanced Powder Technology*, 2010, 21(2): 141-144.
- [8] Zhang Y, Yin H, Wang A, *et al.* Deposition and characterization of binary Al_2O_3 / SiO_2 coating layers on the surfaces of rutile TiO_2 and the pigmentary properties[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(4): 1351-1360.
- [9] Liu Y, Ge C, Ren M, *et al.* Effects of coating parameters on the morphology of SiO_2 -coated TiO_2 and the pigmentary properties[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(9): 2809-2819.

编辑 杨冬梅

攀钢与多家单位联手补国家标准空白

(2021年2月25日)近日, 由成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司、无锡市产品质量监督检验院、上海材料研究所等单位联合起草的国家标准 GB/T 39251—2020《增材制造 金属粉末性能表征方法》正式发布。该标准的发布, 填补了国内增材制造金属粉末性能表征方法的标准空白。

该标准由全国增材制造标准化技术委员会归口上报及执行, 定于2021年6月1日起正式实施。标准规定了增材制造用金属粉末性能检测方法、检测项目及取样方式、检测报告, 适用于各种制备工艺获得的增材制造用金属粉末。其在参考国家标准 GB/T 35351《增材制造 术语》、GB/T 3500《粉末冶金 术语》的同时, 添加了适用于本标准的相关术语定义。研究院作为主要起草单位, 参与了该标准讨论、试验验证、调整、删减、完善、审议及修改的整个过程。

有关专家指出, 该标准的发布, 彰显了攀钢在增材制造领域的全产业链特色、优势及能力, 提升了攀钢在金属增材制造方面的地位, 为攀钢钛及钛合金产品在增材制造领域的应用提供了广阔的市场前景。

摘自 http://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg_jianjie/art_bm_id/101/fl/two/msg_id/2980