



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103013183 A

(43) 申请公布日 2013.04.03

(21) 申请号 201210493973.4 *C09C 3/06* (2006.01)
(22) 申请日 2012.11.28 *C09C 3/04* (2006.01)
(71) 申请人 福建师范大学 *C09D 7/02* (2006.01)
地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇学
园路福建师大旗山校区福建师大科技
处
申请人 福建凯腾工贸有限公司
(72) 发明人 童跃进 肖志红 杨伟华 关怀民
乐兆鸿 颜桂炆
(74) 专利代理机构 福州智理专利代理有限公司
35208
代理人 王义星
(51) Int. Cl.
C09C 1/36 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

粉煤灰空心微珠基复合钛白及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种粉煤灰空心微珠基复合钛白及其制备方法,以粉煤灰空心微珠为内核, TiO_2 晶体为包覆粉体,通过机械力化学作用实现 TiO_2 在粉煤灰表面的包覆,使得复合粉体具备颜料二氧化钛的性质。本发明所涉及的复合粉体具有制造工艺简单、 TiO_2 在粉煤灰空心微珠表面包覆均匀且与之结合牢固、遮盖力强、成本低廉等特点。粉煤灰空心微珠基复合钛白作为白色颜料可部分替代钛白粉应用于涂料、塑料、油墨等领域。此外,复合粉体应用于涂料时,由于粉煤灰空心微珠的中空导热系数小以及 TiO_2 对太阳光的高反射作用,涂料干燥后粉煤灰空心微珠紧密排列形成完整的空心隔离层,从而具有良好的隔热效果。具有颜料性质和隔热保温的作用。

1. 一种粉煤灰空心微珠基复合钛白颜料,其特征是以粉煤灰空心微珠为内核, TiO_2 晶体为表面包覆粉体,所述的粉煤灰空心微珠其表面进行羟基化处理,并洗涤至 pH 控制在 7-9 之间;所述的 TiO_2 与水形成悬浮液,并进行高速搅拌并超声分散;最后通过机械力化学作用,在湿法超细研磨体系中 TiO_2 与粉煤灰空心微珠表面间羟基发生相互作用, TiO_2 在粉煤灰空心微珠表面包覆,得到粉煤灰空心微珠/ TiO_2 复合颜料;所得粉煤灰空心微珠/ TiO_2 复合颜料的遮盖力为 $16-23\text{g}/\text{m}^2$ 、吸油值为 $16-17\text{g}/100\text{g}$ 、白度为 76-80%;被 TiO_2 晶体包覆的粉煤灰空心微珠粒径在 2500 目以上。

2. 根据权利要求 1 所述的粉煤灰空心微珠基复合钛白,其特征在于,所述的 TiO_2 与水形成悬浮液,并进行高速搅拌并超声分散;最后通过机械力化学作用,在湿法超细研磨体系中 TiO_2 与粉煤灰空心微珠表面间羟基发生相互作用。

3. 一种粉煤灰空心微珠基复合钛白颜料的制备方法,包括以下步骤:

1) 粉煤灰空心微珠表面粗糙化和羟基化:将粉煤灰空心微珠加入 0.5-1.5 mol/L 的 NaOH 水溶液中,在 40-80℃ 下磁力搅拌,此过程中将磁力搅拌转子吸附的铁除去,重复 2-8 次;过滤、洗涤至 pH 控制在 7-9 之间,获得滤饼进行干燥;上述处理后的粉煤灰空心微珠与水形成混合物,混合物中的粉煤灰空心微珠固含量为 30-60wt%,并加入占粉煤灰干粉量 0.5-1.5 wt% 的分散剂而形成悬浮液,将形成的悬浮液置于装有研磨介质的搅拌罐内并研磨,研磨介质为磨介球,且磨介球与粉煤灰空心微珠质量比为 2:1-5:1;研磨转速为 1500-2500r/min;研磨时间为 15-60min;

2) TiO_2 晶体的分散处理: TiO_2 晶体加水形成 TiO_2 晶体水混合物, TiO_2 晶体水混合物中的 TiO_2 晶体固含量为 30-60 wt%,然后加入占 TiO_2 晶体干粉量 0.5-1.5 wt% 的分散剂,然后置于搅拌罐内高速搅拌,接着超声处理而得到 TiO_2 晶体的分散产物;

3) 粉煤灰空心微珠与 TiO_2 的湿法复合:将步骤 2) 制得的 TiO_2 晶体的分散产物加入步骤 1) 的装有步骤 1) 获得的粉煤灰空心微珠悬浮液的搅拌罐内进行研磨, $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{粉煤灰})$ 在 40-95 wt% 之间;磨介球与粉煤灰空心微珠和 TiO_2 质量比为 2:1-5:1;复合研磨转速控制在 1000-1600r/min;复合时间为 30-120min;

4) 湿法复合后体系的处理:向步骤 3) 的搅拌罐内加水稀释,以中等转速搅拌使复合悬浮液混合均匀,将复合悬浮液过滤得到滤饼,将得到的滤饼置于 90-120℃ 的烘箱中干燥,用打散机将干燥后的滤饼打散得到粒度均匀的粉煤灰空心微珠与 TiO_2 复合的白色颜料粉末。

4. 根据权利要求 3 所述的粉煤灰空心微珠基复合钛白的制备方法,其特征在于,步骤 1) 中的将粉煤灰空心微珠加入 0.75mol/L 的 NaOH 水溶液中,在 70℃ 下磁力搅拌 1h,此过程中将磁子吸附的铁除去,重复 3-5 次,过滤、洗涤至 pH=8,干燥滤饼;粉煤灰空心微珠的研磨处理是将上述处理后的粉煤灰空心微珠与水混合形成粉煤灰空心微珠水混合物,粉煤灰空心微珠水混合物中的粉煤灰空心微珠固含量为 35%,然后加入占粉煤灰空心微珠干粉量 1.0% 的分散剂,形成的悬浮液置于装有研磨介质的搅拌罐内并研磨;研磨介质为球形氧化锆,且磨介球与粉煤灰空心微珠和 TiO_2 质量比为 3:1;研磨转速 2000r/min;研磨时间为 30min。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的粉煤灰空心微珠基复合钛白的制备方法,其特征在于,研磨介质为其级配比 $\phi 3\text{mm}:\phi 2\text{mm}:\phi 1\text{mm}=5:3:2$ 的球形氧化锆或玻璃球,球料比 3:1。

6. 根据权利要求 3 或 4 所述的粉煤灰空心微珠基复合钛白的制备方法,其特征在于,用

于粉煤灰空心微珠表面包覆的 TiO_2 晶体处理方法是 将 TiO_2 晶体与水形成 TiO_2 晶体水混合物, TiO_2 晶体水混合物中 TiO_2 晶体固含量为 35%, 然后加入占 TiO_2 晶体干粉量 1.0% 的分散剂而形成悬浮液, 然后置此悬浮液于搅拌罐内高速搅拌 20min, 搅拌速度 3000r/min, 接着超声处理 10min。

7. 根据权利要求 3 或 4 所述的粉煤灰空心微珠基复合钛白的制备方法, 其特征在于, 所用分散剂为硅酸钠、硅酸铝或六偏磷酸钠。

8. 根据权利要求 3 或 4 所述的粉煤灰空心微珠基复合钛白的制备方法, 其特征在于, 步骤 3) 中的 $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{粉煤灰}) = 50 \text{ wt}\%$; 磨介球与粉煤灰空心微珠和 TiO_2 质量比 3:1; 复合研磨转速 1200r/min; 复合时间 60min。

粉煤灰空心微珠基复合钛白及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合白色颜料的生产技术领域,具体涉及粉煤灰空心微珠与 TiO_2 复合的白色颜料及其制备方法。

背景技术

[0002] 钛白粉,即二氧化钛颜料,由于其优越的密度、介电常数和折射率而具备高遮盖力、高消色力、高光洁度、高白度和强的耐候性,同时还具有化学惰性、无毒、对人体无害等性能,被认为是目前世界上性能最好的白色颜料之一,而广泛应用于涂料、塑料、造纸、印刷油墨、化纤、橡胶、化妆品等工业。随着世界经济发展、社会进步和人们生活水平的提高,带动了建筑等行业的迅猛发展,钛白粉的需求量与日俱增。由于生产钛白粉的优质钛资源在全球范围内日益短缺,且加工工艺复杂,同时环境保护的要求也越发严格,这些因素导致钛白粉生产成本加大,生产能力和供应量减少。所以研究以廉价的无机粉体为内核,表面包覆钛白制备复合钛白颜料是一个重要的课题。

[0003] 目前文献报道的粉煤灰空心微珠表面包覆 TiO_2 的方法是采用化学沉淀法和溶胶-凝胶法。化学沉淀法是利用钛盐水解生成的偏钛酸沉淀并包覆在粉煤灰颗粒表面,干燥后煅烧使表面偏钛酸转化为二氧化钛晶体,包覆后主要用于隔热填料。此方法存在以下问题,一是水解程度难以控制;二是偏钛酸沉淀通过后续的煅烧生成 TiO_2 ,晶型难以控制;三是钛盐的水解产生大量的酸性废水,对环境造成严重的污染,治理费用高。况且制备出的复合粉体用作隔热涂料的填料起隔热保温的效果,不具备钛白颜料的性质。溶胶-凝胶法是利用钛酸正丁酯通过溶胶-凝胶的方法使钛凝胶沉积在粉煤灰表面,通过煅烧形成 TiO_2 ,所得复合粉体中 TiO_2 主要体现的是其光催化性质,不具备钛白颜料的性质。

[0004] 本发明通过机械力化学作用,利用钛白粉作为表面包裹粒子和粉煤灰空心微珠作为内核制备粉煤灰空心微珠基复合钛白。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种粉煤灰空心微珠表面包覆 TiO_2 颗粒、具有二氧化钛颜料性质和隔热性能且成本低廉的复合白色颜料及其制备方法。

[0006] 本发明的目的是这样实现的,所述的粉煤灰空心微珠基复合钛白颜料,其特征是以粉煤灰空心微珠为内核, TiO_2 晶体为表面包覆粉体,所述的粉煤灰空心微珠其表面进行羟基化处理,并洗涤至 pH 控制在 7-9 之间;所述的 TiO_2 与水形成悬浮液,并进行高速搅拌并超声分散;在湿法超细研磨体系中 TiO_2 与粉煤灰空心微珠表面间羟基发生相互作用, TiO_2 在粉煤灰空心微珠表面包覆,得到粉煤灰空心微珠 / TiO_2 复合颜料;所得粉煤灰空心微珠 / TiO_2 复合颜料的遮盖力为 16-23g/m²、吸油值为 16-17g/100g、白度为 76-80%;被 TiO_2 晶体包覆的粉煤灰空心微珠粒径在 2500 目以上。

[0007] 所述的 TiO_2 与水形成悬浮液,并进行高速搅拌并超声分散;最后通过机械力化学作用,在湿法超细研磨体系中 TiO_2 与粉煤灰空心微珠表面间羟基发生相互作用。

[0008] 具体地说,本发明的目的所采用的技术方案是以粉煤灰空心微珠为内核,晶体 TiO_2 为表面包覆粉体制备复合白色颜料。首先对粉煤灰空心微珠进行表面羟基化处理,并洗涤至 pH=8 左右;其次对 TiO_2 的悬浮液进行高速搅拌并超声分散;最后通过机械力化学作用,在湿法超细研磨体系中 TiO_2 与粉煤灰空心微珠表面之间通过羟基发生相互作用,从而实现 TiO_2 在粉煤灰空心微珠表面的包覆,得到粉煤灰空心微珠/ TiO_2 复合颜料。复合颜料具有 TiO_2 在粉煤灰空心微珠表面包覆均匀且二者之间结合牢固、遮盖力强、制造工艺简单、成本低廉等特点。

[0009] 粉煤灰空心微珠来源于火力发电厂煤炭燃烧的废料,性质稳定、质轻、耐高温,是一种制备复合钛白颜料较为理想的内核材料。此外,粉煤灰空心微珠具有特殊的空心结构,制备的复合粉体还具有隔热的性能。但是粉煤灰空心微珠作为复合钛白的内核存在一定的缺点,主要表现为:一是粉煤灰空心微珠呈球形、表面光滑,使 TiO_2 微粒在其表面包覆困难;二是由于粉煤灰空心微珠具有空心结构且壳壁较薄,在进行机械力研磨的过程中可能被磨碎。为了增强 TiO_2 和粉煤灰空心微珠表面之间的附着力和结合力,采取以下三种方法。一是使粉煤灰空心微珠表面粗糙化;二是进行表面羟基化处理;三是加入特殊的粘合剂。本发明中采用碱处理的方法,侵蚀表面增加粗糙度;在湿法研磨中羟基化;同时加入特殊的添加剂,既起分散作用又可以增强粘结力。为了降低粉煤灰空心微珠在包覆过程中的破碎率,主要是通过控制研磨介质对粉煤灰空心微珠作用力,其解决办法可通过控制适当的研磨转速、选择合适硬度的研磨介质、选择合适粒径的研磨介质、选择合适的球料比(研磨介质与物料的质量比)以及控制合适的研磨时间。本发明通过控制研磨转速,选择硬度相对较低的研磨介质如氧化锆、玻璃球等,选择适当粒径大小的研磨介质和选择合适的球料比,从而达到控制研磨介质对粉煤灰空心微珠的作用力。此外上述添加剂还可以起到保护层的作用,减少破碎。

[0010] 本发明所述的粉煤灰空心微珠基复合钛白颜料的制备方法,包括以下步骤:

1) 粉煤灰空心微珠表面粗糙化和羟基化:将粉煤灰空心微珠加入 0.5-1.5 mol/L 的 NaOH 水溶液中,在 40-80℃ 下磁力搅拌,此过程中将磁力搅拌转子吸附的铁除去,重复 2-8 次;过滤、洗涤至 pH 控制在 7-9 之间,获得滤饼进行干燥;上述处理后的粉煤灰空心微珠与水形成混合物,混合物中的粉煤灰空心微珠固含量为 30-60wt%,并加入占粉煤灰干粉量 0.5-1.5 wt% 的分散剂而形成悬浮液,将形成的悬浮液置于装有研磨介质的搅拌罐内并研磨,研磨介质为磨介球,且球料比(磨介球与粉煤灰空心微珠质量比)为 2:1-5:1;研磨转速为 1500-2500r/min;研磨时间为 15-60min;

2) TiO_2 晶体的分散处理: TiO_2 晶体加水形成 TiO_2 晶体水混合物, TiO_2 晶体水混合物中的 TiO_2 晶体固含量为 30-60 wt%,然后加入占 TiO_2 晶体干粉量 0.5-1.5 wt% 的分散剂,然后置于搅拌罐内高速搅拌,接着超声处理而得到 TiO_2 晶体的分散产物;

3) 粉煤灰空心微珠与 TiO_2 的湿法复合:将步骤 2) 制得的 TiO_2 晶体的分散产物加入步骤 1) 的装有步骤 1) 获得的粉煤灰空心微珠悬浮液的搅拌罐内进行研磨, TiO_2 占复合物料总量的比例即 $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{粉煤灰})$ 在 40-95% (wt) 之间;调整球料比(磨介球与粉煤灰空心微珠和 TiO_2 质量比)为 2:1-5:1;复合研磨转速控制在 1000-1600r/min;复合时间为 30-120min;

4) 湿法复合后体系的处理:向步骤 3) 的搅拌罐内加水稀释,以中等转速搅拌使复合悬

浮液混合均匀,将复合悬浮液过滤得到滤饼,将得到的滤饼置于 90-120℃的烘箱中干燥,用打散机将干燥后的滤饼打散得到粒度均匀的粉煤灰空心微珠与 TiO₂ 复合的白色颜料粉末。

[0011] 所述的研磨介质为其级配比 $\phi 3\text{mm}:\phi 2\text{mm}:\phi 1\text{mm}=5:3:2$ 的球形氧化锆或玻璃球,球料比 3:1。

[0012] 所述的用于粉煤灰空心微珠表面包覆的 TiO₂ 晶体处理方法是先将 TiO₂ 晶体与水形成 TiO₂ 晶体水混合物, TiO₂ 晶体水混合物中 TiO₂ 晶体固含量为 35%,然后加入占 TiO₂ 晶体干粉量 1.0%的分散剂而形成悬浮液,然后置此悬浮液于搅拌罐内高速搅拌 20min,搅拌速度 3000r/min,接着超声处理 10min。

[0013] 所用分散剂为硅酸钠、硅酸铝或六偏磷酸钠。

[0014] 所述的步骤 3) 中的 TiO₂ 占总量的比例即 $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2+\text{粉煤灰})=50\%$ (wt);球料比 3:1;复合研磨转速 1200r/min;复合时间 60min。

[0015] 本发明的特点之处在于,本发明所述的复合白色颜料由火力发电厂的废料粉煤灰空心微珠(作为内核原料)和晶体 TiO₂ (作为表面包覆粉体原料)经湿法超细研磨(机械力化学法)制备而得。复合前先对粉煤灰空心微珠表面进行处理使其表面粗糙及形成丰富的羟基,以增强与 TiO₂ 表面之间的附着力和结合力;再使 TiO₂ 分散均匀;最后通过研磨二者浆料的混合物,实现钛白在粉煤灰表面的包覆,得到 TiO₂ 包覆均匀且与内核结合牢固、遮盖力高的复合粉体。本发明得到的复合颜料粉体的制备工艺简便,遮盖力和白度与钛白粉的相近,例如当钛白粉与粉煤灰空心微珠用量为 1:1 时,其遮盖力可高达纯钛白粉的 95.14%。此外,内核原料粉煤灰空心微珠便宜易得,使得复合颜料成本比单纯钛白粉大幅度降低,同时起到了变废为宝的作用。

[0016] 本发明得到的粉煤灰空心微珠基复合钛白除了可部分代替纯钛白颜料应用于涂料、塑料和油墨等领域外,还能赋予或改善材料的隔热性能。

具体实施方式

[0017] 下面结合实施例对本发明进行详细说明:

本实施例采用的粉煤灰空心微珠选自福建德瑞微珠工贸有限公司。

[0018] 实施例 1:将粉煤灰空心微珠(2500 目)加入 0.75mol/L 的 NaOH 溶液中,在 70℃磁力搅拌 1h,此过程中将磁力搅拌转子取出除去其吸附的铁,重复数次。过滤、洗涤至 pH=8,干燥滤饼。称取固含量为 35 wt%的粉煤灰与水混合,并加入占粉煤灰干粉量 0.5 wt%的硅酸钠,置于装有研磨介质的搅拌罐内搅拌研磨。研磨介质为级配比 ($\phi 3\text{mm}:\phi 2\text{mm}:\phi 1\text{mm}=5:3:2$)的球形氧化锆,且球料比为 3:1(质量比);研磨转速为 2000r/min;研磨时间为 30min。

[0019] 称取固含量为 35 wt%的 TiO₂ 晶体和水的混合物,并加入占干粉量 0.5 wt%的硅酸钠,置于搅拌罐内以 3000r/min 的搅拌速度高速搅拌 20min 并超声处理 10min。

[0020] 将以上分散处理的 TiO₂ 悬浮液加入装有粉煤灰悬浮液的搅拌罐内研磨;调整体系的球料比为 3:1; $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2+\text{粉煤灰})=50\%$ (wt);复合研磨转速为 1200r/min;复合时间为 60min。向搅拌罐内加水稀释,以中等转速搅拌使其混合均匀。将复合悬浮液过滤得到滤饼,置于 105℃的烘箱中干燥 5h,用打散机将干燥后的滤饼打散成粒度均匀的粉末。所得复合粉体的遮盖力为 14.37g/m²、吸油值为 16.45g/100g、白度为 80.24%。

[0021] 实施例 2:将粉煤灰空心微珠(2500 目)加入 0.5mol/L 的 NaOH 溶液中,其它步骤与实施例 1 相同。所得复合粉体的遮盖力为 16.20 g/m²、吸油值为 17.52g/100g、白度为 78.1%;被 TiO₂ 晶体包覆的粉煤灰空心微珠粒径在 2500 目。

[0022] 实施例 3:将粉煤灰空心微珠(2500 目)加入 1.0mol/L 的 NaOH 溶液中,其它步骤与实施例 1 相同。所得复合粉体的遮盖力为 16.06g/m²、吸油值为 17.13g/100g、白度为 78.12%;被 TiO₂ 晶体包覆的粉煤灰空心微珠粒径在 2600 目。

[0023] 实施例 4:粉煤灰空心微珠未经 NaOH 溶液处理,其他步骤与实施例 1 相同。所得复合粉体的遮盖力为 17.20g/m²、吸油值为 16.13g/100g、白度为 78.10%。通过扫描电镜观察所得产物,其包覆效果较差。

[0024] 实施例 5:采用 1500 目的粉煤灰空心微珠作为内核原料,其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体中粉煤灰大部分被磨碎。

[0025] 实施例 6:采用 2000 目的粉煤灰空心微珠作为内核原料,其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体中粉煤灰有一部分被磨碎。

[0026] 实施例 7:调节复合研磨转速为 1000 r/min,其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体的遮盖力为 16.32g/m²、吸油值为 17.70g/100g、白度为 77.77%。

[0027] 实施例 8:调节复合研磨转速为 1400 r/min,其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体的遮盖力为 16.32g/m²、吸油值为 17.30g/100g、白度为 78.08%。粉煤灰有一部分破碎。

[0028] 实施例 9:调节复合研磨转速为 1600 r/min,其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体的遮盖力为 23.50g/m²、吸油值为 17.50g/100g、白度为 76.63%。粉煤灰破碎比较严重。

[0029] 实施例 10:复合研磨时间固定在 30min,其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体的遮盖力为 14.77g/m²、吸油值为 16.50g/100g、白度为 78.16%。

[0030] 实施例 11:复合研磨时间固定在 90min,其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体的遮盖力为 14.76g/m²、吸油值为 16.75g/100g、白度为 80.75%。

[0031] 实施例 12:复合研磨时间固定在 120min,其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体的遮盖力为 17.66g/m²、吸油值为 16.75g/100g、白度为 76.98%。

[0032] 实施例 13:调节球料比为 2:1,其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体的遮盖力为 16.28g/m²、吸油值为 17.56g/100g、白度为 77.39%。

[0033] 实施例 14:调节球料比为 4:1,其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体的遮盖力为 17.59g/m²、吸油值为 17.24g/100g、白度为 77.39%。

[0034] 实施例 15:调节球料比为 5:1,其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体的遮盖力为 16.12g/m²、吸油值为 16.59g/100g、白度为 77.37%。

[0035] 实施例 16:不使用硅酸钠、硅酸铝等添加剂,其他条件与实施例 1 一致。所得复合粉体中粉煤灰有一部分被磨碎。同时将该复合产物与实施例 1 的产物经过超声处理,扫描电镜下观察二者钛白粉的脱落情况,实施例 1 中钛白的脱落比较少,说明结合更牢固。

[0036] 实施例 17:将实施例 1 中的研磨介质改为氧化铝球(硬度较氧化锆球大),其它条件与实施例 1 一致。所得复合粉体中粉煤灰的破碎率较实施例 1 中的大很多。

[0037] 实施例 18:将实施例 1 中的研磨介质改成 ϕ 3mm 的氧化锆球,其他条件与实施例 1

一致。所得复合粉体的遮盖力为 18.10g/m²、吸油值为 17.13g/100g、白度为 77.10%。

[0038] 实施例 19 :将实施例 1 中的研磨介质改成 ϕ 1mm 的氧化锆球,其他条件与实施例 1 一致。所得复合粉体中粉煤灰的破碎率较大。

[0039] 实施例 20 :将实施例 1 中制备的复合粉体用于外墙涂料中,当添加量为涂料总量的 20%时,涂料对太阳光的平均光反射率为 80%;涂料对比率为 90.18%、白度为 70.50%。