

用中空纤维膜分散技术制备纳米颗粒

马广亮 丁忠伟* 刘丽英 杨祖荣
(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用中空纤维膜为分散介质,以制备纳米 BaSO_4 为例,探索膜分散制备纳米颗粒技术。实验以 Na_2SO_4 溶液为连续相,将 BaCl_2 溶液通过中空纤维膜均匀分散到 Na_2SO_4 溶液中,在透过膜的微小液滴形成的微环境中实现两种溶液的微观混合,并反应生成 BaSO_4 颗粒。实验研究了膜组件构型、反应物浓度、分散剂、膜孔径大小等因素对 BaSO_4 颗粒形貌、大小和粒度分布的影响。结果表明:采用膜截留分子量为 10000 的中空纤维膜制成的浸没式膜组件,反应物 Na_2SO_4 和 BaCl_2 溶液浓度均为 0.02 mol/L ,加入分散剂聚乙二醇(PEG)制得了平均粒径在 $10 \sim 30 \text{ nm}$ 、球形度好、单分散性好的纳米 BaSO_4 颗粒。

关键词: 中空纤维膜组件;膜分散;纳米颗粒;浸没式;硫酸钡

中图分类号: TQ125.1

引言

纳米材料具有优异的性能,其制备技术和相关的理论问题是近年来材料学领域的研究热点。纳米粉体材料常见的制备方法分为3类:固相法、液相法和气相法^[1],其中,液相法由于工艺简单,粒度易控等优点而倍受广泛关注。

膜分散技术以微孔膜或微滤膜为分散介质,在压力差作用下,液滴透过膜被分散到另一相中。膜分散对液滴进行膜孔尺度水平的分散,有利于实现在微米分散尺度上的平移对称性^[2],强化相际传质过程。与传统直接沉淀法相比,膜分散能够较好地解决沉淀反应体系饱和度和控制问题,有利于提高整个体系均匀度,为爆炸性成核创造有利条件,能制备出高性能的纳米颗粒^[3]。采用平板膜和管壳式中空纤维膜组件已经制备出了纳米材料^[4-7]。但在相同体积下,平板膜膜面积小于中空纤维膜。流体在管壳式中空纤维膜组件壳程流动时存在严重的沟流效应,即流体在流道内分布是严重不均匀的,这会使透过膜的众多微滴又被不均匀地分配到另一相中。

本文尝试采用浸没式膜组件可以解决以上问题。利用液体磁力搅拌,使透过膜的液滴迅速扩散

至另一相中,分散相液滴直径减小、传质效率高,两相混合更加均匀。因此,这种方法从理论上可以制得粒度更小,分布更好的纳米颗粒。

1 实验部分

1.1 原料

Na_2SO_4 ,化学纯,北京玻璃店化工厂; BaCl_2 ,分析纯、PEG200 和 4000,化学纯,北京益利精细化学品有限公司;无水乙醇,分析纯,北京化工厂。

1.2 仪器

B700-600M 蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司;TGL-16C 台式离心机,上海安亭科学仪器厂;KQ-100DE 超声波清洗器,昆山超声仪器有限公司;ARD110 电子天平,奥豪斯中国分公司;SP250 mk 3 扫描电子显微镜,规格:50 埃,Hitachi 公司。

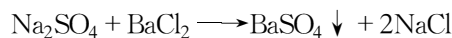
1.3 装置

浸没式中空纤维膜组件制备纳米 BaSO_4 颗粒实验装置如图 1 所示。

浸没式中空纤维膜组件如图 2 所示,膜组件由 16 根长 7 cm 的中空纤维膜丝组成,膜丝一端用密封胶封闭,另一端连通料液导管。

1.4 BaSO_4 颗粒的制备

实验中 BaCl_2 溶液作为分散相通过蠕动泵输送到浸没式中空纤维膜组件管程,在膜两侧压力差作用下,溶液透过膜分散到连续相 Na_2SO_4 溶液中并发生微混合反应,生成 BaSO_4 沉淀,反应方程式为



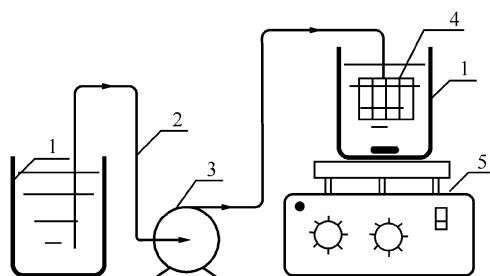
收稿日期: 2008-04-11

基金项目: 国家“973”计划(2003CD61570)

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: dingzw@mail.buct.edu.cn



1—烧杯;2—导管;3—蠕动泵;4—中空纤维膜组件;
5—磁力搅拌器

图 1 浸没式中空纤维膜组件实验装置流程图

Fig.1 Experimental setup for the submerged hollow fiber membrane model

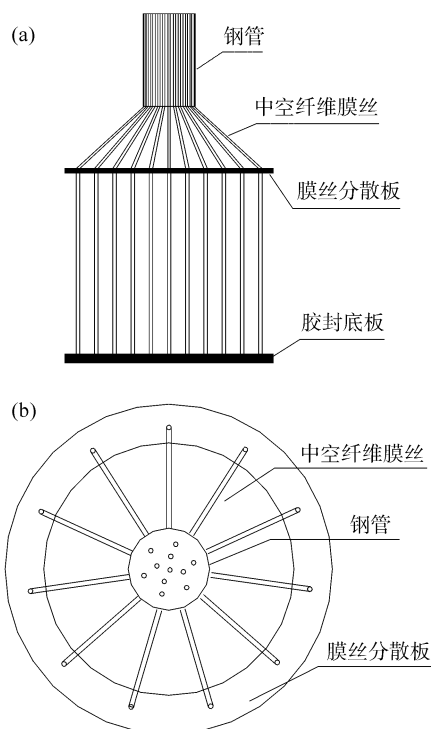


图 2 中空纤维膜组件主(a)、俯(b)视图

Fig.2 Side (a) and plan (b) view of the hollow fiber membrane model

反应完成后, BaSO_4 悬浊液用离心机在 7000 r/min 下离心分离, 在超声作用下, 用去离子水洗涤 3 次, 无水乙醇洗涤 1 次, 离心分离得到白色沉淀。在干燥器中保持 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 8 h, 得到产品 BaSO_4 颗粒。实验中分别采用了膜孔径为 0.2 μm 和膜截留分子量为 10000 的中空纤维膜, 有效膜面积分别为 $2.11 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 和 $4.52 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 。为证实浸没式膜组件的优越性, 还采用了管壳式膜组件进行对比实验。

通过扫描电子显微镜 SEM 照片分析产品 BaSO_4 颗粒的形貌、粒径大小及分布。

2 结果与讨论

2.1 膜组件构型对 BaSO_4 颗粒的影响

在相同的反应物浓度 (Na_2SO_4 浓度为 0.02 mol/L, BaCl_2 浓度为 0.02 mol/L), BaCl_2 溶液流量均为 10 mL/min, 反应器内磁子转速均为 800 r/min 条件下, 图 3 为浸没式和管壳式膜组件制得的颗粒 SEM 图, 经统计颗粒后, 颗粒粒径分别为浸没式 10~30 nm, 管壳式 50~100 nm。

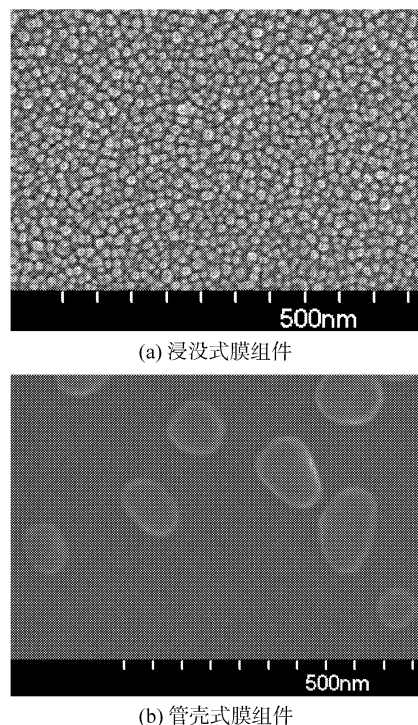


图 3 不同构型膜组件制得颗粒的 SEM 图

Fig.3 SEM images of particles prepared using different membrane models

由图 3(a)、(b)比较可知: 浸没式膜组件制得的颗粒粒径明显小于管壳式膜组件, 另外在相同的实验条件下, 经多次反复实验, 利用浸没式膜组件制得的颗粒平均粒径大小和粒径分布效果均优于管壳式膜组件制得的颗粒。这是由于: (1) 浸没式膜组件可以有效防止沟流返混现象, 并辅以定转速搅拌, 透过膜的液滴大小更加均匀, 混合效果好, 在均匀微环境中反应形成的颗粒分布更好; (2) 浸没式膜组件在搅拌器定转速搅拌作用下, 透过膜的分散相液滴受到更大的剪切力作用, 相比管壳式膜组件, 透过膜的分散相液滴仅受连续相壳程流动剪切力控制, 所形成

的液滴直径更小,更加强化了混合传质,因此制得颗粒粒度较小。

2.2 不同反应物浓度对 BaSO_4 颗粒的影响

采用浸没式中空纤维膜组件,在 BaCl_2 溶液流

量均为 10 mL/min ,反应器内磁子转速均为 800 r/min 条件下,图 4 为反应物 Na_2SO_4 和 BaCl_2 不同浓度时制得的颗粒 SEM 图;图 5 为反应物浓度对颗粒粒径(d)影响曲线。

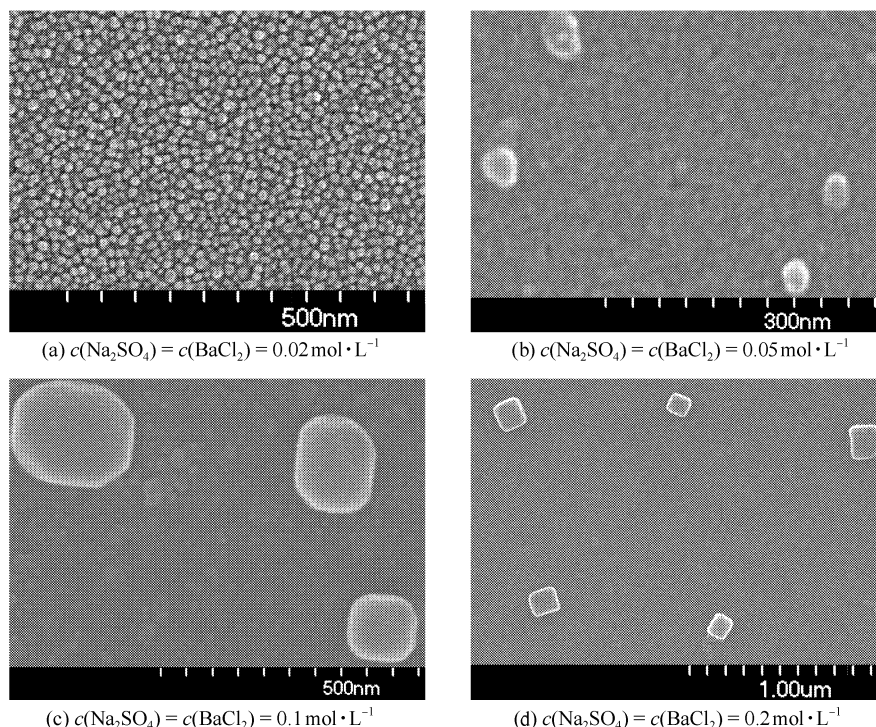


图 4 不同反应物浓度时制得颗粒 SEM 图

Fig. 4 SEM images of particles prepared with different reactant concentrations

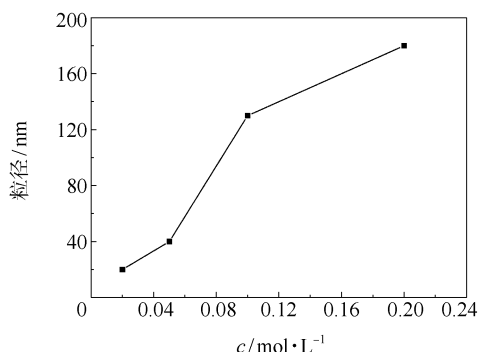


图 5 反应物浓度对颗粒粒径的影响

Fig. 5 The influence of reactant concentrations on the particle size

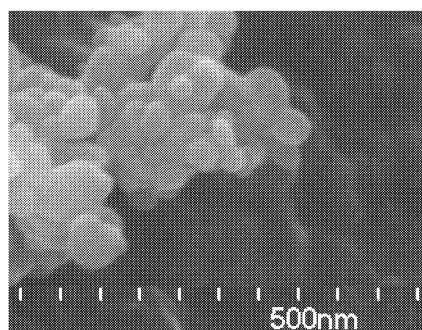
由图 4(a)~(d) 的比较以及图 5 可知:随反应物浓度增加, BaSO_4 颗粒的粒径增大,形貌也逐渐由圆球形转变为立方形。根据传统快速成核理论,浓度越高成核速率越快,形成的颗粒越小,但在纳米尺度下,反应物浓度越高,离子强度越大,颗粒之间作用力相对越大,微液滴之间越容易发生聚并,使得分散液相微团尺度增大;同时,反应物浓度越高,越容

易造成浓度、饱和度相对不均匀,从而生成的颗粒粒径增大,形貌不规则。

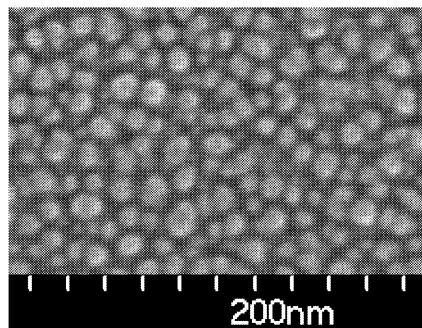
2.3 有无分散剂对 BaSO_4 颗粒的影响

周洪兆^[8]等研究了在直接沉淀法中 PEG 对超细 BaSO_4 颗粒制备的影响,最佳加入量为 BaSO_4 理论产量的 4%,PEG200 和 PEG4000 的配比为 5:1,实验采用此用量与配比研究了在浸没式中空纤维膜组件制备纳米 BaSO_4 实验中分散剂对产品的影响。图 6 为有无分散剂时浸没式中空纤维膜组件制得的 BaSO_4 颗粒 SEM 图。

由图 6(a)、(b) 比较可知:不加分散剂时制得颗粒粒度较大,团聚严重,加入分散剂抑制了颗粒团聚,有利于阻止颗粒长大。由结晶化学^[9]知道,任何一个晶体均具有一定的化学组成和构造,而原子和离子是组成晶体结构的基本单位,它们的有效半径影响晶粒大小。分散剂对粒子建立的平衡有影响,产生极化,从而缩短了粒子间的距离,可以有效地缩小晶粒尺寸,因此制得颗粒粒度比较均匀,分散性好。



(a) 无分散剂



(b) 加入 PEG

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = c(\text{BaCl}_2) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

图 6 有无分散剂时制得颗粒的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of particles prepared with and without dispersant

2.4 不同膜孔径对 BaSO₄ 颗粒的影响

在相同的反应物浓度 (Na_2SO_4 浓度为 0.02 mol/L , BaCl_2 浓度为 0.02 mol/L), 相同操作条件以及相同后处理过程条件下, 图 7 为不同膜孔径中空纤维膜制得的颗粒 SEM 图, 经统计颗粒后, 膜孔径为 $0.2 \mu\text{m}$ 时, 颗粒粒径 $40 \sim 80 \text{ nm}$, 膜截留分子量是 10000 时, 颗粒粒径 $10 \sim 30 \text{ nm}$ 。膜孔径与膜截留分子量关系为:

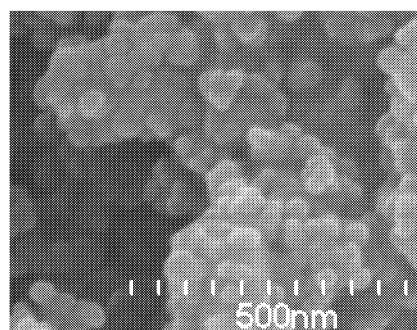
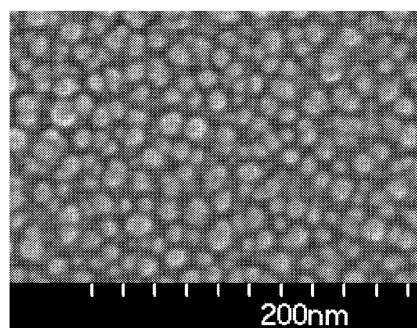
$$r = 0.220 \times M^{0.47} \quad (1)$$

式中, r 为膜孔径 nm , M 为膜截留分子量, 计算得膜孔径约为 $0.017 \mu\text{m}$ 。图 8 是两种不同膜孔径的膜组件制得颗粒粒度分布图。从图 8(a)、(b) 可以看出, 浸没式中空纤维膜组件制得的颗粒粒度分布较窄。

由图 7(a)、(b) 比较可知: 膜孔越小, 制得的颗粒粒径越小, 分散性越好, 因为在膜两侧一定的压力差下, 膜孔越小, 透过膜孔形成的液滴越小, 反应时微环境越小, 混合传质效率越高, 越均匀, 则生成的颗粒越小。

3 结论

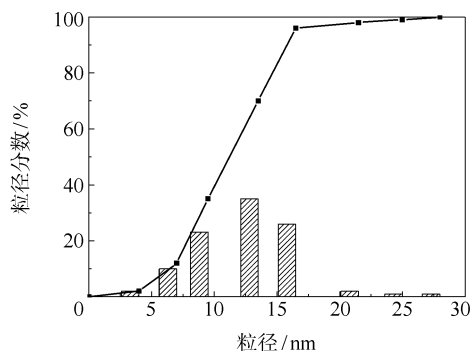
以制备纳米硫酸钡为例, 实验研究了中空纤维

(a) 膜孔径 $0.2 \mu\text{m}$ 

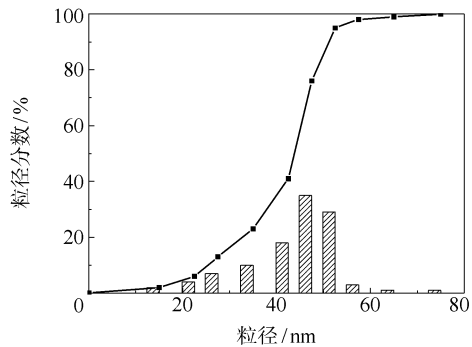
(b) 膜截留分子量 10000

图 7 不同膜孔径时制得颗粒的 SEM 图片

Fig. 7 SEM images of particles prepared with different membrane pore sizes



(a) 膜截留分子量 10000

(b) 膜孔径 $0.2 \mu\text{m}$ 图 8 不同膜孔径制得 BaSO₄ 颗粒粒度分布Fig. 8 Size distribution of BaSO₄ particles prepared using different membrane pore sizes

膜分散技术制备纳米颗粒技术。结果表明:所设计的浸没式膜组件比传统的管壳式膜组件具有更好的膜分散性能。采用这类组件制得了平均粒径为 10~30 nm 之间、粒度分布窄、球形度好、单分散性好的硫酸钡颗粒,且颗粒平均直径随反应物浓度和膜孔径减小而减小。

参考文献:

- [1] 刘有智,李军平,员汝胜,等. 硫酸钡纳米粒子制备方法研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2001, 9(2): 141-145.
- [2] 徐建鸿,骆广生,陈桂光,等. 液-液微尺度混合体系的传质模型[J]. 化工学报, 2005, 56(3): 435-440.
- [3] 骆广生,陈桂光,徐建鸿,等. 微混合技术——颗粒材料制备的关键技术之一[J]. 现代化工, 2004, 24(7): 17-19.
- [4] Chen G G, Luo G S, Xu J H, et al. Membrane dispersion precipitation method to prepare nanoparticles[J]. Powder Technology, 2004, 139(2): 180-185.
- [5] 李少伟,陈桂光,骆广生. 膜分散小型反应器制备 ZrO_2 纳米颗粒的实验研究[J]. 过程工程学报, 2004, 4(增刊): 408-412.
- [6] Jia Z Q, Liu Z Z, He F. Synthesis of nanosized BaSO_4 and CaCO_3 particles with a membrane reactor: effects of additives on particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 266(2): 322-327.
- [7] Jia Z Q, Liu Z Z. Synthesis of nanosized BaSO_4 particles with a membrane reactor: effects of operating parameters on particles[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 209(1): 153-161.
- [8] 周洪兆,朱慎林. 分散剂对超细硫酸钡粉体制备的影响[J]. 机械工程材料, 2005, 29(4): 17-19.
- [9] 邱关明. 结晶化学[M]. 武汉:华中工学院出版社, 1986.

Preparation of nanoparticles using hollow fiber membrane dispersion technology

MA GuangLiang DING ZhongWei LIU LiYing YANG ZuRong

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The use of membrane dispersion technology for the preparation of barium sulfate nanoparticles has been investigated using hollow fiber membranes as the dispersion medium. Sodium sulfate solution was used as the continuous phase and barium chloride solution was dispersed into the sodium sulfate solution through the hollow fiber membrane. Microcosmic mixing of the two solutions resulted in the formation of barium sulfate particles. The influence of membrane model, reactant concentrations, dispersant, and membrane pore size on particle morphology, particle size and size distribution were investigated. The results showed that spherical barium sulfate particles with a narrow size distribution could be prepared using a submerged membrane model, with the average particle size being in the range 10-30 nm.

Key words: hollow fiber membrane model; membrane dispersion; nanoparticles; submerged; barium sulfate