

超重力法制备超细二氧化硅及影响因素的研究

何清玉 郭 锴* 赵柄国 冷继斌

(北京化工大学 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 以水玻璃和硫酸为原料, 在超重力反应器中采用沉淀法合成了超细二氧化硅粉体。探讨了反应 pH 值、陈化作用、旋转床转速等因素对二氧化硅性能的影响规律。研究结果表明: 超重力环境不仅可以使沉淀反应时间大大缩短, 而且有利于生成粒径小、比表面积大的超细二氧化硅产品; 确定了最佳制备工艺条件为反应终点 pH 值 2~3、陈化时间 60~90 min、旋转床转速 800~1000 r/min。

关键词: 纳米二氧化硅; 超重力反应器; 影响因素; 制备

中图分类号: TQ127.2

引 言

超细 SiO_2 作为一种性能优良的无机粉体材料, 在橡胶、塑料、涂料、陶瓷等领域有着重要的应用价值。按生产方法分类, 主要有气相法二氧化硅和沉淀法二氧化硅。沉淀法生产二氧化硅, 多以水玻璃和硫酸为原料, 以搅拌槽为反应器。此工艺具有原材料成本低、生产工艺简单的特点, 是工业生产二氧化硅的常用方法。但是, 这种方法对工艺条件要求十分严格, 反应过程中微小的操作条件变化都会引起产品质量的较大波动, 甚至出现废品或发生凝胶现象影响生产进行, 同时存在着诸如反应时间太长、产品粒度较粗、生产效率低、能量消耗大等问题^[1-2]。

本文以水玻璃为硅源, 浓硫酸为酸化剂, 采用超重力技术制备沉淀法二氧化硅, 能够有效地克服传统生产工艺的这些缺陷。

超重力反应器(旋转填充床), 是一种利用比地球重力场大数百倍至千倍的超重力环境, 使微观混合和传质过程得到极大强化的新型反应器。在制备超细粉体方面, 超重力反应器具有: (1) 增加均相成核的可控性; (2) 物质组成达到分子、原子尺度的均匀化; (3) 制备成本低, 能实现规模生产, 颗粒粒度分

均匀; (4) 工程放大较易, 适应性强等特点^[3]。

1 实验

1.1 实验原料

水玻璃 北京红星泡花碱厂生产, 模数 3.1~3.4, 密度 1.3835 g/cm^3 , SiO_2 质量分数 26%;
浓硫酸 分析纯, 天津化学试剂一厂生产;
絮凝剂 分析纯, 天津风帆化学试剂科技有限公司生产。

1.2 分析方法及仪器

产品颗粒大小及形貌分析 采用日本日立公司 H-800 型透射电子显微镜(TEM)观察。

产品比表面积和微孔特征测试 采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2010A 型比表面与微孔分布物理吸附仪。采用氮气吸附容量法测定比表面积和孔结构。

1.3 实验流程

工艺流程如图 1 所示, 大致分为料液配置、沉淀反应、后处理三部分。

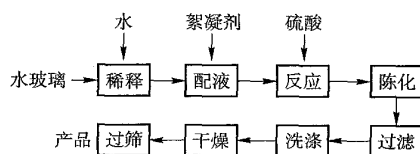


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Process for preparing nano silica

1.3.1 料液配制 原料水玻璃用水稀释至硅浓度 0.75 mol/L 。在稀释后的水玻璃中按 0.2561 mol/L 的浓度加入絮凝剂, 待混合均匀后加入反应器的持

收稿日期: 2005-04-26

第一作者: 女, 1974 年生, 硕士生

*通讯联系人

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

液釜,并开启旋转床搅拌持液釜中的料液,使其保持混合均匀。

1.3.2 沉淀反应 温度达到反应温度(90)后,向反应器中缓慢加入浓硫酸,其与由喷头喷入的循环料液在旋转填料中形成并流混合进行沉淀反应。当反应完毕后,从放料口排出反应产物(即反应后的二氧化硅浆料)。

1.3.3 后处理 将反应产物置于陈化容器中,保持温度在规定范围内,同时加搅拌,进行陈化处理。待陈化一定时间后,将料液进行真空抽滤和反复洗涤,直至料液中的各种杂质和 Cl^- , SO_4^{2-} 等各种离子洗涤干净(滤液由硝酸银指示剂检测不出 Cl^-)。然后将最后抽滤得到的滤饼在烘箱中以一定温度烘干,控制产品中的水份,使其加热减量符合国标要求。将干燥后的滤饼粉碎过筛,得到最终的二氧化硅产品。

2 结果与讨论

2.1 反应时间

由于超重力环境可使成核过程在微观均匀的环境中进行,从而使成核过程可控,粒度分布窄化^[3]。所以本实验没有采用传统的制备晶种和分段加酸法,而采用了连续一次性加酸反应。反应过程中料液 pH 值及体系温度随反应时间的变化如图 2 所示。

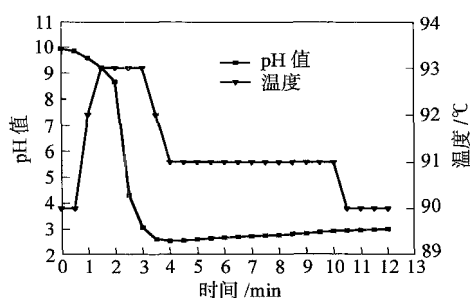
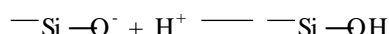


图 2 料液 pH 值及体系温度变化曲线

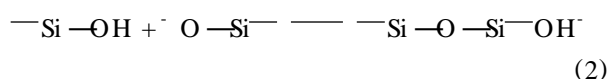
Fig. 2 Reaction time versus pH and temperature

从图 2 中可以看出,采用超重力旋转填充床作为反应器可使硫酸沉淀法制备二氧化硅的反应时间大大缩短,5 min 可完成(而在搅拌槽反应器内至少需要 2 h^[2])。

硅酸的缩聚过程为



(1)



(2)



(3)

本实验是在水玻璃溶液中加入浓硫酸强酸酸化剂,并且反应过程大部分是在反应速率较快的最大值点附近进行。硅酸缩聚反应速率的最大值一般处于 pH 值 6.8~9.1 之间^[4],此点附近为扩散控制反应^[5],凝胶时间仅为几秒甚至更短^[6]。由于有超重力技术的强传质和瞬时微观混合作保证,加酸速率可大大加快,从而使缩聚反应在几分钟内就可完成。并且没有凝胶现象发生。

2.2 影响因素

2.2.1 反应 pH 值影响 硫酸加入量对产品性能的影响的曲线如图 3 所示,反应终点 pH 值及产品

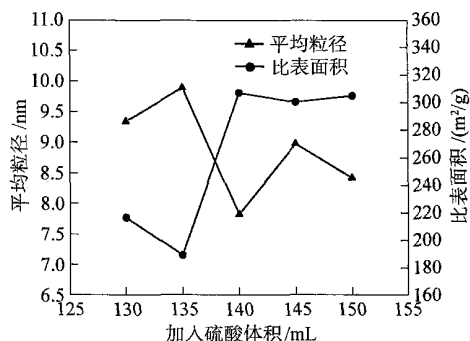


图 3 不同硫酸加入量水平下产品的平均粒径与比表面积

Fig. 3 Sulfuric acid amount added versus mean size and specific area of SiO_2

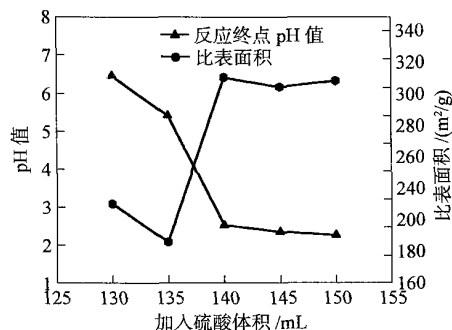


图 4 不同硫酸加入量水平下终点的 pH 值与产品比表面积

Fig. 4 Sulfuric acid amount added versus pH of the reaction end and specific area of SiO_2

性能与硫酸加入量的关系如图 4 所示。可以看出最终影响产品性能的是反应的 pH 值而不是硫酸的加入量,因为当硫酸加入量对反应 pH 值影响不大时,

产品质量的变化也不大。在 pH 值 2~3 附近硫酸加入量的少量变化不至于引起产品质量的大幅波动,有一定操作弹性,是可以作为工业应用的点。

戴安邦等^[4]认为在整个沉淀反应过程中硅酸分子带有负电荷,硅酸缩聚反应速率 $\frac{d[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}]}{dt}$

$k[\text{Si}-\text{O}^-][\text{Si}-\text{OH}]$ 在 $[\text{Si}-\text{OH}]$ 与 $[\text{Si}-\text{O}^-]$ 浓度相等时达到最大值。但是仅从浓度的影响并不能充分解释硅酸缩聚速率的巨大差异:在硅酸的等电点(pH 值 2~3)附近,聚合速度最慢,凝胶时间长达几十天;而在近中性区(pH 值 6~9),聚合最快,凝胶时间仅为几秒。硅酸分子间的静电斥力也应该是一个不容忽视的重要因素。由于多硅酸大分子表面存在着多个 $\text{Si}-\text{OH}$ 和 $\text{Si}-\text{O}^-$ 基团,在溶液碱性很强时, $\text{Si}-\text{O}^-$ 含量高,而 $\text{Si}-\text{OH}$ 含量较少。分子间的库仑斥力大,阻碍了碰撞聚合的发生。酸的加入使

$\text{Si}-\text{O}^-$ 含量不断减少,降低了这种斥力作用,可以促进反应速率提高。但是当溶液中 H^+ 浓度很大时,多硅酸分子周围就会大量吸附水合氢离子,阻碍了硅酸分子或粒子间的碰撞,影响了缩聚反应的进行。

可见,pH 值是影响硅酸聚合反应的一个关键性因素。不仅对缩聚反应过程有着强烈的作用,而且对生成 SiO_2 性能也有较大的影响。本实验将反应终点 pH 值控制在 2~3 之间,不仅可以防止生成的 SiO_2 粒子间的聚并长大,而且在此 pH 值进行陈化处理,可以保障粒径分布的窄化。若在陈化处理中聚并作用强烈陈化过程将起不到作用。

2.2.2 陈化作用的影响 根据 Oswald 陈化理论,在一个多分散的溶胶系统里,小粒子溶解度大而大粒子溶解度小些。由于表面能的差异, SiO_2 在小粒子的凸面上更易溶解,而优先沉聚在大粒子比较小的凹面处。小粒子溶解提高溶液浓度使大粒子进一步长大,从而使粒子趋于均匀,并使粒子表面更加光滑。也就是说陈化作用就是使系统里的溶胶粒子均匀化,而且平均粒径变大。

图 5 给出了二氧化硅的平均粒径随陈化时间的变化。陈化时间短,粒度分布不均;但当陈化时间超过 90 min 后粒度不再有明显变化。因而可以控制陈化时间在 60~90 min 之间。

图 6 显示了未经陈化和经过 60 min 陈化作用的 SiO_2 的 TEM 电镜照片。可以看出经过陈化处理

后的二氧化硅粒子更加均匀。

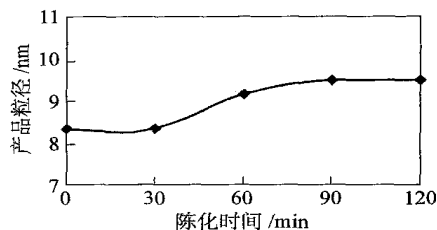


图 5 陈化时间对粒径的影响

Fig. 5 Relation between ripening time and mean particle size of nanometer silica

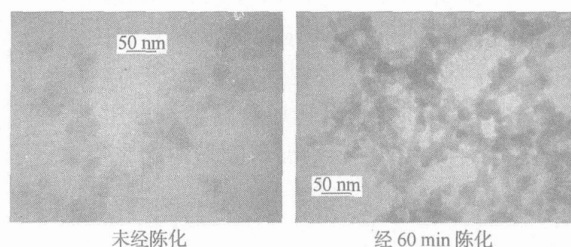


图 6 未经陈化和经 60 min 陈化 SiO_2 的 TEM 电镜照片

Fig. 6 Contrast between the TEM picture of SiO_2 not aging and aging 60 min

2.2.3 旋转床转速对产品粒径的影响 根据以往的实验经验,高的旋转床转速有利于得到粒径微细的产品,但当转速大于 1 000 r/min 时,转速的增加对粒径的减小没有明显的促进作用。

图 7 显示了旋转床转速对二氧化硅粒径的影响。由图 7 可以看出,旋转床转速过大时反而会造

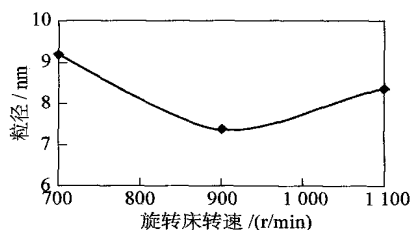


图 7 旋转床转速对二氧化硅粒径的影响

Fig. 7 Rotating speed versus particle size of nanometer SiO_2

成产品粒径变大。这是因为转速过大时旋转床和持液釜中心会形成较高的负压区,从而有空气从加料口吸入并混到反应料液中。此时转子流量计波动剧烈,流量不稳,旋转床转速再增大会使物料循环泵因大量吸入气体而无法正常工作。气体的混入大大影响了液相反应的分散和传质,使产品粒径增大,而且不均匀。所以旋转床的转速控制在 800~1 000 r/

min 的范围内为佳。

3 结论

(1) 在超重力反应器中进行硫酸沉淀法制备超细二氧化硅,反应时间较在搅拌槽式反应器中大大缩短,而且可以使产品品质得到很大改善。

(2) 本实验制备的超细二氧化硅具有粒径较小(小于 20 nm),粒度分布范围窄,比表面积大等特点。

(3) 确定了制备超细 SiO_2 的几个适宜反应条件:反应终点 pH 值 2~3,陈化时间 60~90 min,旋转床转速 800~1 000 r/min。

(4) 此工艺过程不需要进行晶种的制备或分段加酸,直接向旋转床中加入浓硫酸进行反应,工艺过程简单,操作方便,易于工业化。

参 考 文 献

- [1] 金卓仁,黄光胜. 硫酸法生产白炭黑的技术改造[J]. 现代化工,2000,20(5):21-23.
- [2] 黄永炎. 沉淀法白炭黑的制法、特性和性能鉴定[J]. 广州化工,1997,25(2):33-38.
- [3] 陈建峰,邹海魁,刘润静,等. 超重力反应沉淀法合成纳米材料及其应用[J]. 现代化工,2001,21(9):9-12.
- [4] 戴安邦. 硅酸聚合作用的一个理论[J]. 南京大学学报,1963(1):1-7.
- [5] Knoblich B, Th. Gerber. Aggregation in SiO_2 sols from sodium silicate solutions[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 283: 109-113.
- [6] MunozAguado M J, Gregorkiewitz M. Sol-gel synthesis of microporous amorphous silica from purely inorganic precursors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 185: 459-465.

Preparation of ultrafine silicon dioxide by high-gravity technical and its influential factors

HE Qing-yu GUO Kai ZHAO Bing-guo LENG Ji-bin

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ultrafine silica powder was prepared in a rotating packed bed (RPB) reactor using water glass and sulfuric acid as raw materials. The effects of experimental conditions such as pH of reaction, time of ripening, and rotating speed of RPB on the preparation of ultrafine SiO_2 particles were investigated. The results revealed that the high gravity environment reduced reaction time enormously and favored the synthesis of ultrafine silica with a well-distributed particle size and a high specific surface area. The suitable conditions for the preparation are pH of the reaction end of 2~3, ripening time of 60~90 min, rotating speed of RPB of 800~1 000 r/min.

Key words: ultrafine silica; rotated packed bed; influential factors; preparation