

超重力硫酸法制备白炭黑工业中试放大研究

江小波 罗会娟 宋俊男 郭 锴*

(北京化工大学 化学工程学院 教育部超重力工程中心, 北京 100029)

摘要:以水玻璃和硫酸为原料,在实验室小试的基础上将超重力制备流程放大40倍,重新设计了一套超重力中试化装置进行白炭黑制备。分别研究了反应温度、旋转床转速、老化时间等参数对样品性能的影响,最终确定实验最优条件为:旋转床转速1100~1200 r/min,反应温度控制在85℃,老化温度80℃,老化时间60 min,洗涤时间180 min。该条件下所得白炭黑粉体平均粒径在20 nm左右,同时样品的各项性能参数均可达到行业相关标准。

关键词:旋转床;白炭黑;沉淀法;硫酸;中试放大

中图分类号: TQ127.2

引言

白炭黑作为一种相当重要的无机化工产品,在造纸、塑料、橡胶等各方面已得到广泛应用^[1-2]。在工业生产中,白炭黑的制备方法主要有沉淀法和气相法^[3]。而超重力法是近年来出现的一项新兴的制备白炭黑的技术,其中超重力反应器作为一种强化传质反应器,在反应过程当中可以使反应体系中的体积传质系数大幅增加^[4],从而大幅降低制备的白炭黑能耗。

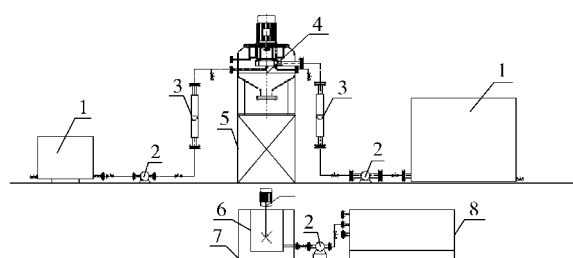
关于超重力法制备白炭黑,前人在实验室小试阶段已经做了不少相关研究^[5-7]。研究者们针对超重力法制备白炭黑实验室小试阶段的间歇制备与连续化制备,考察了操作参数对样品性能影响,得出了相应的最优操作参数。但该工艺的放大试验尚未见报道,鉴于此本文在前人实验室小试的基础上将反应流程放大40倍,以水玻璃和硫酸为原料进行中试实验,以期找到中试工艺的最优操作参数。

1 实验部分

1.1 实验流程

中试实验过程如图1所示,盛装在物料桶1中的水玻璃和硫酸分别在泵2的作用下通入到超重力机4当中,在指定的反应条件下在进行反应。反应

得到的物料通过泵从老化槽6中通入到板框8内进行压滤,打浆干燥即得中试样品。



1—原料槽;2—物料泵;3—流量计;4—超重力机;5—物料桶;
6—老化槽;7—保温层;8—板框压滤机

图1 超重力中试制备实验流程

Fig. 1 Pilot scale high gravity apparatus

1.2 超重力法制备白炭黑中试实验

将指定浓度的物料分别通入到盛料桶当中备用,开启蒸汽加热管达到实验指定温度。之后开启旋转床,待其运行稳定之后通料液,碱液的流量为8~12 m³/h。其流量稳定后通入硫酸,反应出料pH值控制在2~3,反应所得物料用氨水将pH值调节至8~9,恒温老化后用酸调pH值到4左右。板框压滤洗涤,直至洗涤出液的pH值和可溶性盐含量均达到国家标准即止。打浆干燥所得即为中试样品,利用透射电镜(TEM)观察粒子的微观形貌及其粒径大小,同时对样品的DBP吸油值和BET比表面积也进行相应的表征。

1.3 样品表征

采用美国 Nicolet 公司 Nicolet60-SXB 型 FT-IR 光谱仪测定所得颗粒的物质组成。采用日本日立 H-800 型透射电子显微镜,测定白炭黑形貌、粒径大小及颗粒分散情况。采用美国 Micromeritics 公司

收稿日期: 2013-03-27

第一作者: 男,1987年生,硕士生

* 通讯联系人

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

ASAP2010 型比表面测定仪, 100 °C 下动态氮气吸附容量法测定实验制备样品的 BET 比表面积。DBP (邻苯二甲酸二丁脂) 吸油值按照国标 GB10528—89 的方法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 样品定性以及形貌分析

图 2 为中试样品的傅里叶红外光谱谱图, 与标准谱图对比可以得出如下结论: 在 802.6 cm^{-1} 、 1099.8 cm^{-1} 、 469.9 cm^{-1} 附近出现的吸收峰是二氧化硅的特征峰, 分别代表 Si—O—Si 的对称伸缩振动、反对称伸缩振动和弯曲振动, 1636.3 cm^{-1} 附近的吸收峰是代表 H—OH 的伸缩振动和弯曲振动, 与游离水有关; 3432.2 cm^{-1} 附近的吸收峰是代表水分子中的 O—H 的伸缩振动, 与结构水和游离水有关; 965.6 cm^{-1} 附近的吸收峰则是由 Si—OH 当中的伸缩振动引起^[6]。

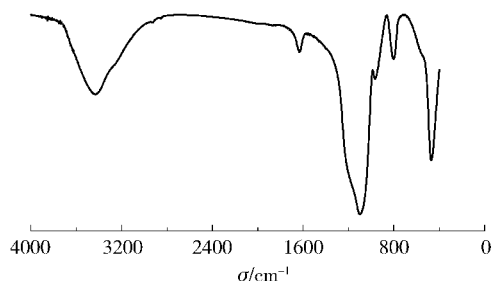


图 2 样品的傅里叶红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of precipitated amorphous silica

如图 3 所示为不同的转速条件下所得实验样品的 TEM 电镜图, 两种转速条件下样品的粒子粒径分布较为均匀, 其粒子粒径大小为 20 nm 左右, 且转速为 1100 r/min 时因混合更为均匀使所得颗粒分布较好。白炭黑粉体的空间结构主要以网状形式分布, 且粒子之间以接枝的形式相互连接, 其中小部分粒子由于孔道的坍塌形成一定程度的堆积。粉体的孔隙结构由粒子之间的相互连接方式决定, 制备所得样品的大小及其空间孔隙结构分布决定。而孔隙结构及孔径的大小决定了样品与橡胶之间的混合情况, 最终决定了样品的补强性能, 从而决定了白炭黑样品的运用范围及其使用价值。

2.2 工艺参数对样品性能的影响

2.2.1 反应温度

在实验过程当中, 通过单一参数变换, 其他条件参数一定的情况下, 只考虑反应温度作为单一影响

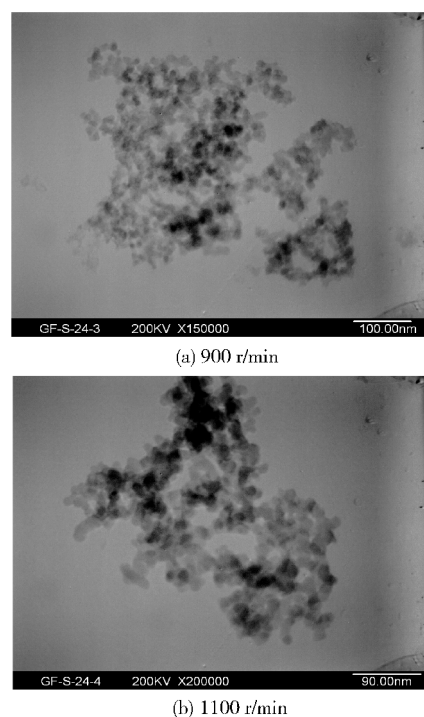


图 3 不同转速条件下样品的 TEM 电镜图

Fig. 3 TEM micrographs of the precipitated amorphous silica obtained at different rotation speeds

因素, 将制备出来的样品进行分析, 所得样品的吸油值以及比表面积的变化趋势如图 4 所示。

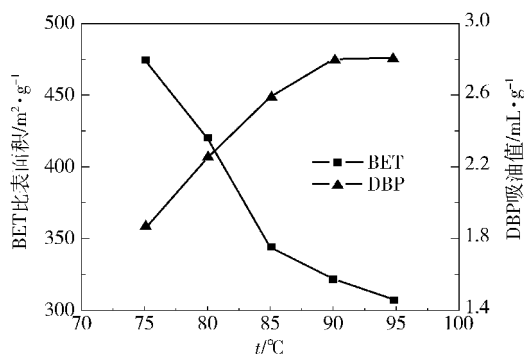


图 4 样品的 BET 比表面积、吸油值与反应温度的关系曲线

Fig. 4 The effects of varying the reaction temperature on the specific area and oil-absorption value of amorphous silica

在反应过程当中随着反应温度的上升, 样品的 DBP 吸油值呈现出上升的趋势, 当温度增大到 90 °C 左右时, 吸油值变化趋于稳定, 温度对其影响已不明显, 同时这个过程当中样品的 BET 比表面积则呈下降的趋势。根据白炭黑的制备过程可以得知白炭黑的吸油值以及比表面积与其粒子的自身孔道结构和一次粒子堆积情况紧密相关, 样品当中大孔和中孔

所占比例越高,则样品的吸油值就会越高。BET 比表面积与粒子的表面结构和一次粒子的堆积密切相关,粒子越大,同时孔道结构分布越好则样品的 BET 比表面积越小,反之越大。在反应过程当中随着反应温度的逐步上升,由反应动力学和布朗定律可知,温度上升使反应速率常数增大,使得酸碱之间的反应速率增加。与此同时,反应物粒子之间的布朗运动加剧,粒子之间的碰撞频率增加,使得沉淀反应所得的硅酸的聚合速度加快,沉淀的生成时间也进一步缩短,形成的一次粒子的粒径增大,所得样品比表面积减小。同理,一次粒子粒径的增大,使得在形成二次粒子时粒子之间的孔道也相应的增大,大孔与中孔在孔道当中的分布比例也逐步上升,从而使样品的 DBP 吸油值呈逐渐上升趋势, BET 比表面积则呈下降趋势。

2.2.2 旋转床转速

如图 5 所示为所得样品的 BET 比表面积、DBP 吸油值与旋转床转速变化之间的关系曲线。由图 5 可知,在 900 ~ 1300 r/min 转速变化范围内,随着旋转床转速的增加,样品的 BET 比表面积变化趋势呈先减小后增大趋势,而样品的 DBP 吸油值则先增大后减小。通过对图 5 的数据进行分析可知,在 1100 r/min 与 1200 r/min 之间存在一个值,物料混合均匀,样品的比表面积较小,同时 DBP 吸油值处于较优水平。这是由于超重力填料旋转床的特殊结构造成的,当转子的转速增加时,进入转子的原料液被丝网填料分散切割、破碎形成极大的、不断更新的液液接触表面,从而使得反应体系的混合更加均匀,反应体系在该条件下,旋转床反应器为硅酸的缩聚创造了极好的微观混合条件。混合均匀的物料形成的一

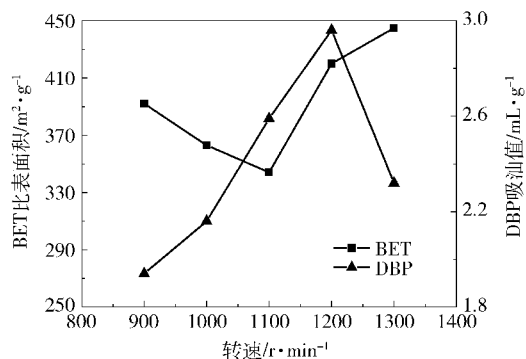


图 5 样品的比表面积、吸油值与旋转床转速的关系曲线
Fig. 5 The relationship of the rotational speed of RPB with the specific area and oil-absorption value of amorphous silica

次粒子在形成聚合物时分布均匀,样品的形貌特征也较好,从而使得样品的 BET 比表面积逐渐下降,同时 DBP 吸油值逐渐上升。当转速逐渐增加,达到一定的转速,旋转床中心会形成较高的负压区,会导致空气进入加料口并混到反应料液中,从而使得流量不稳定,一定程度上影响了液相反应的分散和传质。同时填料转子高速旋转时,由于填料丝网与物料液之间的剧烈触碰,使得物料液产生一定程度上的飞溅。而白炭黑的制备与反应过程当中 pH 值密切相关,局部混合不均时产生一定程度的凝胶,凝胶附在填料上会影响其对物料混合作用,从而导致平均比表面积升高。吸油值也呈现下降趋势。

2.2.3 老化时间

图 6 为中试样品的比表面积、吸油值与老化时间的关系曲线。由图 6 可知,随着老化时间的增加,样品的比表面积呈下降的趋势,而 DBP 吸油值则呈现趋于稳定的状态。一定的老化时间之后,在实验误差允许范围内可以看出老化时间对吸油值的影响可以忽略,比表面积则呈下降的趋势,只是在实际工业化生产当中,达到一定的老化程度之后可以尽可能的缩短老化时间这一步。因为在反应过程当中,一次粒子的形成主要是在物料相互接触的时候发生反应,从而逐步形成二次粒子。但是当达到一定时间之后,二次粒子的形成逐渐趋于稳定,上一步超重力反应器当中未能反应完全而在老化槽当中继续进行的沉淀反应也差不多完成,二次粒子也基本成型,导致其变化不太明显,所以样品表现出来 DBP 吸油值变化不大。

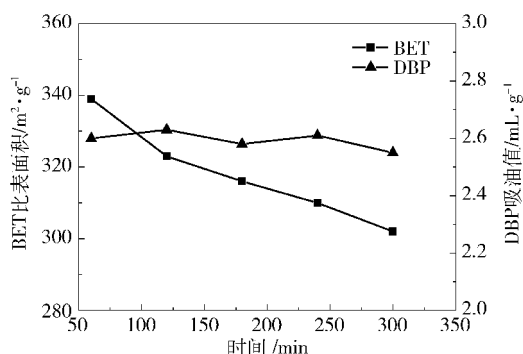


图 6 样品的比表面积、吸油值与老化时间的关系曲线
Fig. 6 The relationship of the aging time with the specific area and oil-absorption value of amorphous silica

2.2.4 洗涤时间

在中试实验过程中,样品的洗涤不同于实验室小试。在实验室小试过程中是将滤饼置于烧杯当

中,加入一定量的去离子水,搅拌,将滤饼打碎使其与水充分接触,然后将所得混合流体进行抽滤,如此反复几次。而在中试试验过程中,利用的是板框压滤机,完全模仿了工业化过程当中滤饼的获取以及洗涤形式,反应所得物料在老化槽中老化完全之后,物料通入板框当中压滤,滤饼全都停留在板框中,当进行洗涤操作时,洗涤时间与洗涤水用量可以严格控制。图7为中试样品的比表面积、吸油值与洗涤时间的关系曲线。

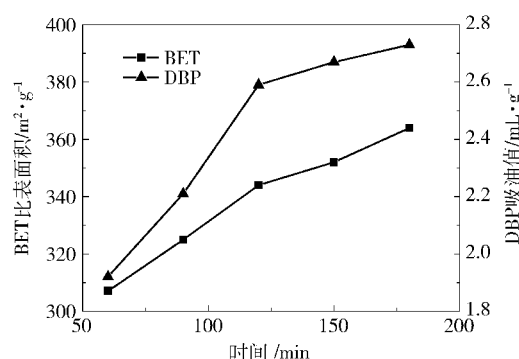


图7 样品的比表面积、吸油值与洗涤时间之间的关系

Fig.7 The relationship of the watering time with the specific area and oil-absorption value of amorphous silica

由图7可知,板框中滤饼随着洗涤时间的增加,样品的吸油值和比表面积都呈现上升的趋势。通过测定干燥样品水溶液当中的可溶性盐含量得知,当洗涤时间只有60 min时,其中的可溶性盐质量分数大于3%,超过了行业当中2.5%的标准。随着洗涤时间的增加,其中可溶性盐含量逐步降低,经过分析可以得知,在洗涤滤饼的过程当中,随着洗涤时间的增加,分布在滤饼当中的可溶性盐也逐步减少。随着洗涤过程的进行,其中可溶性盐随着洗涤水流出,对于同样质量的样品,硫酸盐含量的降低,其中二氧化硅的含量必然上升。同时由于洗涤水带走的可溶性盐在样品当中留下的孔道被水分子占据,干燥之后水分汽化而空出孔道,样品当中孔道也随之增加,所以样品的比表面积和吸油值也相应的增加。但是在工业化生产当中,洗涤作为一个耗时较长的过程同时洗涤水消耗量较大的一个过程,应当选取一个合理的洗涤时间。在该条件下,洗涤水用量较少,可溶性盐含量需降达到行业标准,同时样品的吸油值和比表面积液都达到行业的相关标准。

2.3 不同制备方法所得样品的性能比较

实验过程当中,中试与小试分别在相应的最优化条件下进行,将所得样品对比,结果如表1所示。

与小试实验相比,在中试实验过程当中,所得样品的吸油值得到较大幅度的提升,同时样品的比表面积也出现一定程度的下降。在中试过程当中,部分实验条件的变化以及设备的放大,使样品表现出不同的性能参数。中试过程当中,一方面设备的放大,使得在同样转速条件下转子的线速度增加,剪切强度增大,从而使得混合更为均匀;另一方面,在滤饼的获取与干燥过程中,中试过程与工业化过程类似,采用的是板框压滤以及离心喷雾干燥,得到含固量更高的滤饼,以及由于更优的干燥方式使得最终样品的性能更优。最终将中试所得样品进行表征,所得样品的各项性能参数在吸油值、比表面积、二氧化硅含量以及加热减量和灼烧减量均上可以达到行业标准当中的各项性能参数。同时能量消耗相应降低,具备了工业化的一些条件,为接下来的工业化过程提供了有效的实验基础。因为反应条件对样品性能影响较大,所以在工业化过程中应控制好各项操作参数,使反应在稳定的条件下进行。

表1 中试与小试样品对比

Table 1 Comparison of samples prepared on different scales

制备方式	DBP吸油值/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	BET比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
小试连续法	1.63	420
中试连续法	2.61	342

3 结论

(1) 旋转床转速在1100~1200 r/min之间存在一个最优转速,该转速条件下,物料混合效果达到最佳。而对于不同制备过程,分别在最优实验条件下,中试过程所得样品的性能较小试过程更优。

(2) 中试过程最优实验条件为转子转速1100~1200 r/min,反应温度控制在85℃,老化温度80℃,老化时间60 min,洗涤时间180 min。该条件下所得样品平均粒径在20 nm左右,性能参数均可达到行业相关标准,说明超重力中试化实验制备白炭黑实验过程切实可行。

参考文献:

- [1] 吴雪文,张海波,韩团辉,等.传统沉淀法制白炭黑的研究进展[J].无机盐工业,2006,38(4):9-10.
Wu X W, Zhang H B, Han T H, et al. The research progress of preparation of white carbon by traditional chemical precipitation method[J]. Inorganic Chemicals Indus-

- try, 2006, 38(4): 9–10. (in Chinese)
- [2] Hartlen K D, Athanasopoulos A P T, Kitaev V. Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to >200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays [J]. *Langmuir*, 2008, 24(5): 1714–1720.
- [3] 谭鑫, 钟宏. 白炭黑的制备研究进展[J]. *化工技术与开发*, 2010, 39(7): 25–31.
- Tan X, Zhong H. Research progress and preparation of amorphous silica [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2010, 39(7): 25–31. (in Chinese)
- [4] 陈建峰, 贾志谦, 王玉红, 等. 超重力场中合成立方形纳米 CaCO_3 颗粒与表征[J]. *化学物理学报*, 1997, 10(5): 457–460.
- Chen J F, Jia Z Q, Wang Y H, et al. Synthesis and characterization of cube-shaped CaCO_3 nanometer particles in high gravity field [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 1997, 10(5): 457–460. (in Chinese)
- [5] 何清玉, 郭锴, 赵柄国, 等. 超重力法制备超细二氧化硅及影响因素的研究[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2006, 33(1): 16–19.
- He Q Y, Guo K, Zhao B G, et al. Preparation of ultra-fine silicon dioxide by high-gravity technical and its influential factors [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science*, 2006, 33(1): 16–19. (in Chinese)
- [6] 赵光磊, 郭锴, 王宝玉, 等. 超重力硫酸沉淀法白炭黑的连续化生产研究[J]. *无机盐工业*, 2009, 41(9): 34–36.
- Zhao G L, Guo K, Wang B Y, et al. Study on continuous production of silica by hypergravity sulfuric acid precipitation method [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2009, 41(9): 34–36. (in Chinese)
- [7] 赵柄国, 郭锴, 谢小平. 白炭黑制备工艺对比表面积和吸油值的影响[J]. *无机盐工业*, 2006, 38(5): 23–26.
- Zhao B G, Guo K, Xie X P. Influence of preparing technology on specific surface area and oil absorption value in the preparation of precipitated silica [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2006, 38(5): 23–26. (in Chinese)

The preparation of amorphous silica using high gravity technology on a pilot scale

JIANG XiaoBo LUO HuiJuan SONG JunNan GUO Kai

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

Abstract: A new pilot scale high gravity plant has been obtained by a 40-fold scale up of an existing laboratory apparatus. The plant was used to prepare amorphous silica with water glass and sulfuric acid as raw materials. The effects of varying the experimental conditions such as reaction temperature, rotation speed and aging time were investigated. By studying the properties of the amorphous silica products, the optimal experimental conditions were found to be: a rotation speed of 1100–1200 r/min, a reaction temperature of 85 °C, an aging temperature of 80 °C, an aging time of 60 min, and a washing time of 180 min. Under these conditions the average particle diameter of the amorphous silica was about 20 nm. The resulting product meets all national and industrial standards.

Key words: rotating packed bed; amorphous silica; precipitation method; sulfur acid; pilot scale experiment