

超重力碳化法二氧化硅的干燥及应用研究

陈智涛 王琳 郭锴*

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心,北京 100029)

摘要: 采用超重力碳化法制备超细二氧化硅,经过不同的方法干燥,得到不同干燥产品,其性能有较大的差异。通过各种手段的表征,研究白炭黑干燥过程的脱水行为,讨论了不同干燥方法对颗粒团聚控制的影响,简单探讨各种干燥方法的脱水机理。并将所得干粉作为硅橡胶补强剂,讨论其补强机理及不同干燥产品对其补强性能的影响。

关键词: 超重力技术;超细粉体;白炭黑;干燥;团聚控制;硅橡胶

中图分类号: TQ051

引言

湿法制备超细无机粒子,因其技术成熟、操作简单、成本低廉、易于实现工业化,在工业上的应用相当广泛,对其的研究也很普遍。但在干燥脱水过程中,由于水具有较大的表面张力,且粒子越小,表面能越大,粒子有自动结合以降低表面能而达到较稳定状态的趋势,使得超细颗粒极易产生交联而发生团聚,影响最终产品的各种性能,因此,干燥方式以及干燥工艺条件的选择,对于得到性能优异的干燥产品至关重要。目前常见的除直接烘干干燥外,有恒沸干燥^[1]、溶剂置换干燥、超临界干燥^[2]以及冷冻干燥^[3],还有喷雾干燥和旋转闪蒸干燥等。

超细二氧化硅又名白炭黑,是一种重要的精细无机化工产品,因其卓越的补强性、增稠性、消光性等性质,广泛地用于橡胶、塑料、涂料、油漆、油墨、造纸、医药、农药、日用化学用品等许多领域。其制备方法主要有气相法和液相法。气相法使用卤化硅为原料,产品直接由气相得到,不存在干燥问题,因此产品性能极好,粉体颗粒微细,不含盐类。但消耗能源大,技术复杂,产品价格昂贵。而液相法尽管成本低廉,但产品质量较差。北京化工大学教育部超重力工程研究中心运用超重力技术,开发出湿法制备超细白炭黑的新工艺所得的产品较原湿法制品在质

量上有很大提高,并获取了相关专利^[4]。

本文对超重力反应沉淀法制得的超细白炭黑产品,采用各种不同的干燥方法,研究不同工艺条件对其团聚控制的影响,并通过多项性能指标测试,讨论各种干燥方法的不同特点;并将所得干燥粉体作为补强剂,应用于硅橡胶中,通过对混炼胶的各种物理机械性能的测试,进一步说明干燥方法的优劣,对今后工业设备选型以及工艺条件选择具有一定指导意义。

1 实验部分

1.1 粉体制备

参照文献[5]所述的方法制备白炭黑,将经过酸化、陈化、过滤、洗涤而得到的湿滤饼,分别进行以下几种干燥实验:(1)直接烘干干燥。将湿滤饼置于干燥箱中,于 105℃ 下烘干约 2 h,滤饼失去大部分水,取出碾碎较大团块,继续在该温度下烘 4 h,得到的干粉经研磨后,过 0.038 5 mm 筛,筛下产品为样品 A。(2)恒沸干燥。将湿滤饼用文献[6]所述方法进行恒沸干燥,过滤、烘干、过 0.038 5 mm 筛后为样品 B。(3)溶剂置换干燥。取一定量的湿滤饼,用无水乙醇多次充分洗涤过滤,如样品 A 所示方法进行烘干、研磨、过筛得到样品 C。(4)超临界干燥。使用超临界干燥装置(自组装)对 C 中所得醇洗后滤饼进行超临界干燥,过 0.038 5 mm 筛为样品 D。(5)冷冻干燥。用 CHRIS Alpha 1-2LD 型冷冻干燥机对所得湿滤饼干燥,体系真空度为 6 Pa,此时冷冻池温度为 -60℃,可以得到干燥产品,再经研磨过 0.038 5 mm 筛为样品 E。(6)喷雾干燥。取一定量

收稿日期:2004-01-05

第一作者:男,1976年生,硕士生

*通讯联系人

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

湿滤饼加水配制成固态质量分数 15% 的浆料,用 QP3 型喷雾干燥机进行喷雾干燥,其进风温度为 160,排风温度为 60,干燥后经旋风分离,收集于集料瓶中,将所得产品研磨,过 0.038 5 mm 筛,产品作为样品 F。

1.2 样品表征

用日立 H-800 型透射电子显微镜,分别对湿滤饼和各种干燥产品作透射电镜(TEM)分析,用 AS-AP2010 型比表面仪测量所得各样品的比表面积,按照国标 GB 10528-89 对所得样品做吸油值测试,按照国标 GB 10521-89 对所得样品作加热减量测试,用 IBAS / 图像分析仪对所得干粉进行图像分析,考察其粒度分布,用 OLYMPUS 51 型光学显微镜对干燥粉体直接观察其形貌。

1.3 硅橡胶中的应用及测试

硅橡胶是指分子主链为 $-\text{Si}-\text{O}-$ 无机结构,侧基为有机基团(主要为甲基)的一类弹性体,属于半无机的饱和、杂链、非极性弹性体。其耐高温和低温性能很好,表面张力低,具有良好的疏水性、透气性、绝缘性能和优异的耐老化性能。由于硅橡胶纯胶拉伸强度只有约 0.3 MPa,因此必须用补强剂进行补强。最常用的硅橡胶补强剂就是白炭黑。现以硅橡胶、白炭黑、双二五的质量比为 100:40:2.5 的配方,对硅橡胶进行补强实验,并对混炼胶进行机械力学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 透射电镜(TEM)分析

图 1 是超重力法制备得到的未经干燥处理的超细白炭黑凝胶的 TEM 电镜照片。从图 1 中可以看出,未经干燥的白炭黑是以一种葡萄串状的二次结构存在的,其一次粒子粒径小于 20 nm,这与前人所得到的结论^[5]是一致的,说明超重力碳化沉淀法制备超细白炭黑具有稳定性高,可重复性好的特点,能够为将来本研究的工业化应用提供有力的证据。

在直接烘干干燥过程中,水分逐渐失去,颗粒表面部分裸露出来,处于颗粒之间的剩余水分在孔道中形成毛细管现象,存在有毛细管力。鉴于水的特点,液面弯曲向下,毛细管所产生的附加压力指向空气,导致毛细管孔壁向内收缩,使相邻粒子相互拉近而紧紧地压在一起。同时白炭黑表面存在 $-\text{SiOH}$ 结构,在干燥过程中,相邻粒子之间能够发生脱水缩合的化学反应(如式 1),形成以化学键结合的硬团

聚,使得粒子表观直径变大,正如图 2 中颜色较深部分即是发生了较为严重的团聚现象。

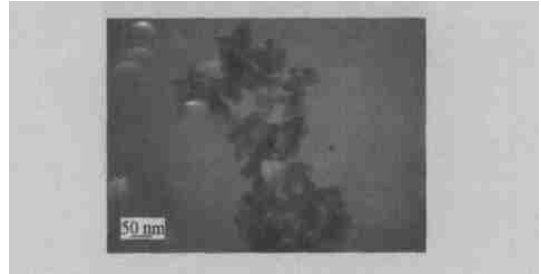


图 1 未经处理的凝胶

Fig. 1 Raw gel

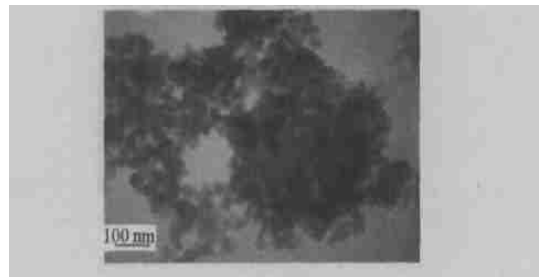
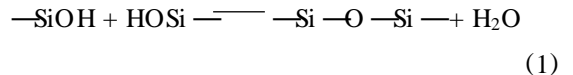


图 2 直接烘干干燥干粉

Fig. 2 Powder dried by stove heating



在溶剂置换干燥过程中,用表面张力较小的乙醇置换出水分后,所受毛细管力相应减小,也降低了形成化学键的可能,团聚程度明显改观,(图 3)。而恒沸干燥时,使用正丁醇作为恒沸剂,利用恒沸蒸馏技术,将滤饼中的水分以正丁醇-水恒沸物的形式脱除,最终滤饼是二氧化硅和正丁醇的混合物,正丁醇的表面张力比水小得多,减小了由于表面张力作用产生的颗粒团聚。而且,恒沸过程中的泡腾作用,颗粒处于不断运动状态中,发生团聚长大的几率大大减弱。此外,在恒沸操作条件下,正丁醇能够取代颗粒表面的羟基而直接与粒子结合。这种结合能够削弱后续脱醇过程的表面张力作用,较大的正丁醇还有空间位阻作用,阻止相邻粒子间的相互靠近,同时,正丁醇的醇羟基和正丁基也存在一定的改性作用。对比恒沸处理烘干前后 TEM 照片图 4,5 可知:

- 1) 恒沸处理前后并没有改变粒子之间的聚集状态,二次结构不发生变化;
- 2) 进行恒沸干燥处理后的产品,硬团聚较轻,基本上保持着原来的形貌不变。

仇海波^[7]等人的研究也说明恒沸干燥是一种

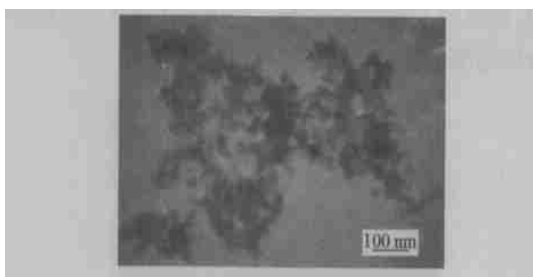


图 3 溶剂置换干燥干粉

Fig. 3 Powder processed by alcohol

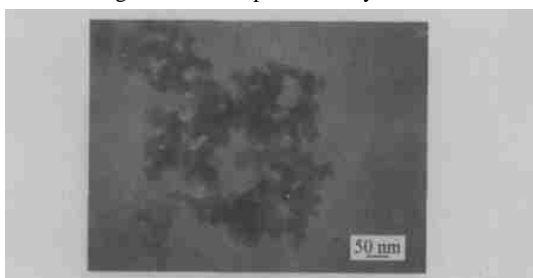


图 4 恒沸处理的凝胶

Fig. 4 Gel by azeotropic dehydration

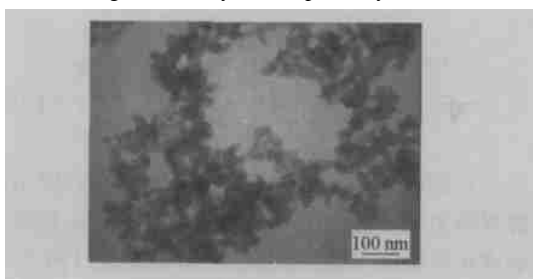


图 5 恒沸干燥干粉

Fig. 5 Powder processed by azeotropic dehydration

有效的控制硬团聚的干燥方法。

超临界干燥技术是使用超临界流体,使干燥过程处于超临界状态,气液之间没有相界面,消除表面张力的作用,使得粒子之间的结合、粒子之间孔隙所形成的网络结构的收缩、塌陷现象大大降低,因此必然能够很好地控制团聚的发生(如图 6)。冷冻干燥过程首先使水在低温下冷冻成为固态的冰,由于冰的密度小于水的密度,在水转化成为冰的过程中,体积必然膨胀,使得原来交联在一起的二次结构的粒子相互远离。由于原生粒子为纳米级,这样的膨胀使粒子距离加大的效果非常明显。最后通过抽真空使水分直接从固态向气态升华脱除,不经过液相,大大降低了团聚程度,效果较好(图 7)。

喷雾干燥是将悬浮物分散成细小的雾滴,同时进行瞬间干燥,白炭黑二次结构内部的水分蒸发速度很快,缩小了毛细管力的作用时间和程度,减小了

团聚的程度。理想状况是:由喷嘴喷出的雾滴迅速汽化,只在液滴内形成颗粒,两液滴之间不会发生交联或是化学键合的团聚现象。可以推断该过程产品粒径大小取决于雾化的程度,雾化程度越高,粒径越小,粒度分布越窄(见图 8)。

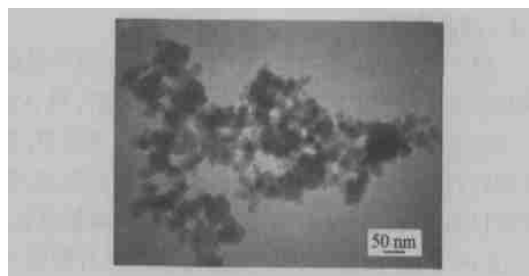


图 6 超临界干燥干粉

Fig. 6 Powder processed by supercritical drying

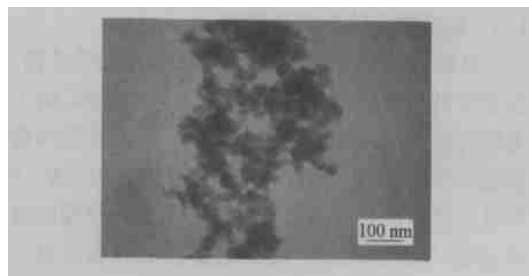


图 7 冷凝干燥干粉

Fig. 7 Powder processed by cryodesiccation

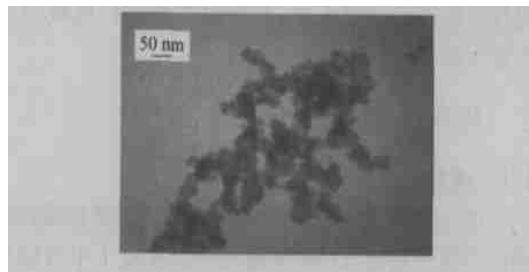


图 8 喷雾干燥干粉

Fig. 8 Powder processed by spray drying

2.2 不同干燥方法对白炭黑粉体性能的影响

如表 1 所示,直接烘干干燥过程中,随着水分的脱除,粒子之间的相对位置并不发生变化,水分脱除后留下了大量的孔道,这样不仅有颗粒的外表面,还存在有微孔结构的内表面,使得比表面积较大,其他种类干燥方法在脱水过程中,颗粒结构发生破碎,粒径减小,表面积略有下降。加热减量基本上符合国标小于 7% 的要求,只是由于冷冻干燥过程中,残留在孔道中的水分由于毛细管力,蒸汽压降低,真空泵所能提供的负压,不足以使其完全脱去,所以加热减量有所偏高。吸油值是粉体支链发达程度的一个指

标,作为补强剂的白炭黑要求有一定的吸油值,直接烘干的干粉由于发生了较为严重的团聚现象,支链必然减少,从而使得吸油值降低,其它各种干燥方法,能很好的控制硬团聚的发生,较好的保存了原有的支链结构,因此所得到的产品吸油值都有较大的提高,其中尤以恒沸干燥的产品较直接烘干的提高了 2 倍。

表 1 不同干燥方法处理的白炭黑粉体性能
Table 1 Physical properties of samples processed by different drying ways

样品	BET 比表面积/ (m ² /g)	DBP 吸油值/ (cm ³ /g)	加热减量/ %	表观直径 平均值/ μm	众值/ μm	标准偏差/ μm
A	107.68	1.85	6.5	19.71	17.33	4.55
B	95.75	3.70	3.9	3.90	2.19	3.90
C	92.14	3.05	6.0	6.16	5.60	3.97
D	90.95	2.94	6.9	7.57	7.33	3.66
E	98.19	3.18	8.7	7.65	7.93	3.77
F	112.31	3.17	6.8	8.96	9.08	1.26

图 9 为干粉的粒度分布图(以喷雾干燥为例,其它各种干燥方法得到的曲线均类似)。图 10 是其光学显微镜观察图像,由图 9 可以看出,颗粒的粒径分布很好的符合正态分布,且较为集中,标准偏差较直接烘干的小 3.6 倍,图 9 所示的结果表明,分布在 8~10μm 的粒子占总量的 78%,说明由碳化沉淀法得到的产品,不仅原生粒子粒径较小,干燥后的产品粒径分布也较窄,较窄的粒径分布也是其性能优劣的一个表现。尤其以恒沸干燥的产品,其表观直径粒径众值为 2.19μm,仅是直接烘干产品的八分之一,说明采用更好的干燥方法,能够显著降低产品粒子的表观直径。

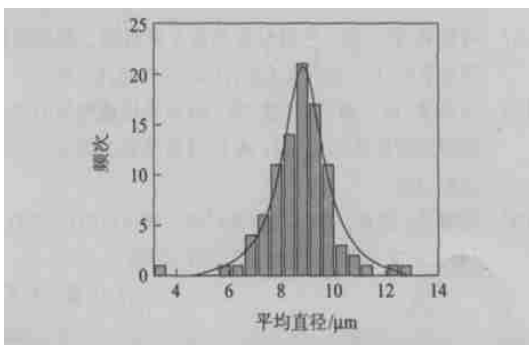


图 9 干燥粉体粒度分布

Fig. 9 Particle size distribution of powder

图 11 是不同原料配比条件下,所得产品比表面积。从图 11 中可以看出:(1)使用较稀的原料配比时,比表面积较高;(2)经恒燥处理过的产品,比表面积略有降低。反应料液浓度高时,过饱和度大,原生粒子易长大,产品的粒径增大,导致比表面积降低。经过恒沸处理后的产品,刘海弟^[8]的研究结果表明,在干燥脱水过程中,所产生的附加压力导致粒子网络结构的孔壁被压碎,产生更为细小的孔道,微孔变成介孔,产品的比表面积有所降低。粒度分布结果亦说明粒子粒径降低。

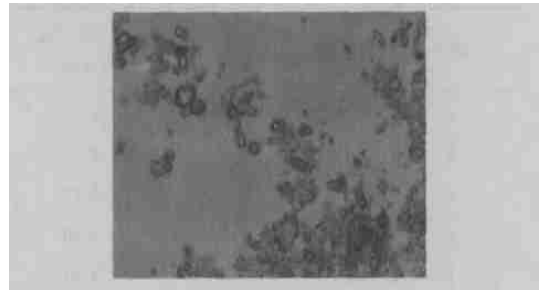


图 10 光学显微镜观察结果(放大 200 倍)

Fig. 10 Result viewed by microscope

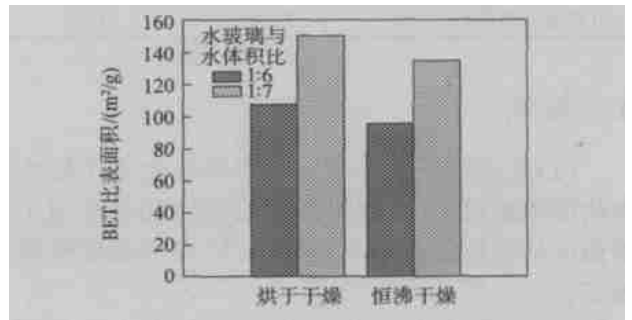


图 11 不同原料配比下产品的比表面积

Fig. 11 Specific surface areas of different concentrations

2.3 硅橡胶应用数据分析

白炭黑应用于硅橡胶中起到补强作用,补强性能的好坏主要表现在拉伸强度和撕裂强度上。从表 2 中混炼胶的物理机械性能测试数据来看,均能满足 HG 1-125-64 标准。直接烘干的白炭黑补强性能最差。其他各种干燥方法在这两项指标上,均较直接烘干干燥产品的效果有较大提高,冷冻干燥后白炭黑粉体中的微孔结构能够在胶料混炼的过程中,受到混炼的高剪切力而发生破坏,形成更小的粒子,提高了补强性能,同时微孔中的部分未完全脱除的水分,有利于颗粒与胶料的结合,也对提高补强性能有利;超临界干燥的粉体很好的保存了原有的粒子的形貌及结构,粒径小,补强性能优越;直接烘干干

燥不仅发生了严重的硬团聚现象而导致粒子长大,同时由于缺少了表面活性基团,没有了表面羟基的作用,因而补强性能最差。恒沸干燥大大的减弱了颗粒的硬团聚,所得到的粉体非常疏松,粒径也较小,微观结构发达,易于在胶料中分散,且经过恒沸处理的白炭黑,其表面吸附有正丁醇,少量的正丁醇和白炭黑表面的活性位置发生作用,增强了其亲油性,有利于无机粒子与有机胶料的混合,也能提高补

强性能。其拉伸强度较直接烘干提高 41%,撕裂强度提高 46%,已经达到或超过市售气相法产品的补强性能。使用恒沸干燥、超临界干燥和冷冻干燥处理的白炭黑的补强性能均优于烘干干燥的,部分数据已经达到了气相法白炭黑的补强水平。使用喷雾干燥的白炭黑,其补强性能也较市售的沉淀法白炭黑好,这对于实现工业化具有现实意义。

表 2 不同干燥方法处理的白炭黑粉体对硅橡胶补强性能的比较

Table 2 Mechanical properties of silicon rubbers reinforced by varies samples

样品	硬度	100%定伸应力/ MPa	200%定伸应 力/MPa	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ (kN/m)	扯断伸长 率/%	拉伸永久变 形率/%
A	58	1.90	4.0	5.95	13.3	256	4
B	54	1.6	4.1	8.4	19.4	320	4
C	58	1.80	4.27	6.72	17.39	278	4
D	49	1.38	3.90	8.18	14.7	356	4
E	59	1.95	4.97	8.20	16.55	283	4
F	52	2.0	5.5	7.8	17.7	276	2
S1(市售沉淀法)	74	2.04	5.23	6.91	14.81	340	2
S2(市售气相法)	58	1.96	4.89	8.04	15.6	300	4

3 结论

(1) 直接烘干干燥的白炭黑粉体发生了较为严重的硬团聚现象,对白炭黑的物理性能及应用于硅橡胶的补强性能产生不利影响,因此有必要改进干燥工艺。

(2) 恒沸干燥过程所得到的产品,不仅从表观直径上较直接烘干的产品大大降低,且作为补强剂,添加到硅橡胶中的补强性能,其拉伸强度及撕裂强度大大提高,其性能已与气相法生产的白炭黑相当,因此从追求性能的优异的角度计,该干燥方法最优。

(3) 考虑到经济核算和工业化要求,喷雾干燥设备投资较小,操作简单灵活,产品性能能满足一般工业要求,是一种经济上可行干燥方法。

参 考 文 献

[1] Luan W L, Gao L, Guo J K. Study on drying stage of nanoscale powder preparation[J]. NanoStructured Materials, 1998, 10(7): 1119 - 1125

- [2] Nicola H, Fritz S, Wolfgang T, *et al.* Influence of supercritical drying fluid on structure and properties of organically modified silica aerogels[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1995, 186(6): 37 - 43
- [3] Weyl C, Lacour C. Structure and microstructure in nanocrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ powder [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997, 122: 606 - 609
- [4] 陈建峰,郭 锴,郭 奋,等. 制备二氧化硅的方法[P]. 中国专利,ZL00132275.3. 2001-03-28
- [5] 刘海弟,贾 宏,郭 奋,等. 超重力反应沉淀法制备白炭黑的研究[J]. 无机盐工业,2003, 35(1): 13 - 15
- [6] 刘海弟,郭 锴. 利用恒沸蒸馏干燥超细二氧化硅凝胶的研究[J]. 无机盐工业,2002, 34(6): 1 - 3
- [7] 仇海波,高 濂,冯楚德,等. 纳米氧化锆粉体的共沸蒸馏法制备及研究[J]. 无机材料学报,1994, 9(3): 365 - 370
- [8] 刘海弟. 超重力液相法制备超细二氧化硅的研究[D]. [学位论文]. 北京:北京化工大学,2002

(下转第 44 页)

- 429 - 436
- [3] Pistorius P C, Burstein G T. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate[J]. Corros Sci, 1992, 33(12): 1885 - 1897
- [4] Pistorius P C, Burstein G T. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel[J]. Corros Sci, 1994, 36(2): 255
- [5] Pistorius P C, Burstein G T. Surface roughness and the metastable pitting of stainless steel in chloride solution [J]. Corros, 1995, 51(5): 380 - 385
- [6] 左禹, 符适. 非晶态镍合金表面亚稳态蚀孔生长的动力学特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(3): 161 - 165
- [7] Zuo Y, Wang H T, Xiong J P. The aspect ratio of surface grooves and metastable pitting of stainless steel[J]. Corros Sci, 2002, 44(1): 25 - 35

Metastable pitting and related morphology of pure iron in $\text{NaNO}_2 + \text{NaCl}$ solution

Wang Hu Zuo Yu Mao Jian-peng

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

Abstract: The current fluctuation features of pure iron in $\text{NaNO}_2 + \text{NaCl}$ solutions were studied by a potentiodynamic polarization method, and the effects of recycled polarization on the metastable pitting behavior were investigated. It was observed that the pits on the sample surface were composed of many smaller pits which was the results of nucleation, growth and repassivation of metastable pits. The small pits were nucleated following the surface grooves left by polishing. Recycled polarization on the same sample resulted in decrease in the nucleation frequency and peak current of the metastable pits, and increase in E_m and E_b values. While during each potentiodynamic polarization process the nucleation frequency of metastable pits increased with potential. Good relationship was observed between the number and the electric quantities of the current fluctuations measured and the number and the sizes of the pits observed, which indicates that it is possible to predict the extent of corrosion according to the measured current fluctuations.

Key words: metastable pitting; current fluctuations; pure iron

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 40 页)

Drying behaviors of carbonization silicas prepared by hige and its reinforcing properties in silicon rubber

Chen Zhi-tao Wang Lin Guo Kai

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

Abstract: Different drying processes were adopted for different products. The influences of the processes on agglomeration control were discussed via several kinds of ways. And the mechanisms of dehydration are concerned in this article. The products prepared were applied to silicon rubber as a reinforcing agent, while the reinforcing mechanisms and the effects of it were investigated.

Key words: high gravitech; superfine powder; silicas; drying; agglomeration control; silicon rubber

(责任编辑 云志学)