

文章编号:1674-2869(2015)07-0001-04

撞击流反应器法纳米白炭黑的制备

周玉新^{1,2}, 魏新宇^{1,2}, 刘朝霞^{1,2}, 郭 嘉^{1,2}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

摘 要:在浸没循环撞击流反应器中,以九水硅酸钠和硫酸为原料,以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为分散剂,采用反应-沉淀法制备纳米白炭黑. 确定了制备纳米白炭黑的适宜工艺条件:硅酸钠浓度为 0.3 mol/L,硫酸的质量浓度为 20%,反应终点 pH 为 5,螺旋桨转速为 800 r/min,反应时间 70 min,CTAB 添加量为 0.4g/L. 采用 T 透射电子显微镜对产品进行表征,纳米白炭黑近似球型,粒径为 11 nm 左右且分散性较好,纯度高,收率达到 98%以上. 实验所制得纳米白炭黑产品达到 2010 版中国药典的医药级标准.

关键词:撞击流反应器;反应-沉淀法;纳米白炭黑

中图分类号:TB383

文献标识码:A

doi:10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 07. 001

0 引 言

白炭黑它是一种无毒的无机硅化合物. 为无定型的白色粉末,具有多孔性、分散性高、质量轻、化学稳定性好、耐高温、不燃烧、绝缘性良好等特性,在塑料、橡胶、造纸、涂料、油墨及医药等领域的应用较为广泛^[1-3]. 制备白炭黑的方法主要有:气相法,沉淀法,溶胶-凝胶法以及反相胶束微乳法^[4-6]. 其中,沉淀法由于其工艺简单,能耗低,投资少,所以被广泛应用. 其中以硫酸沉淀法尤为突出,其原料成本低,产品质量好,工艺比较成熟^[6-7]. 但普通方法制备的白炭黑产品只能达到微米级,达不到医药所需的纳米级,而本研究运用新颖的浸没循环式撞击流反应器(SCISR),同时采用新的工艺条件,以九水硅酸钠和硫酸为主要原料,以表面活性剂 CTAB 为分散剂制备出达到 2010 版中国药典的医药级标准的纳米级白炭黑.

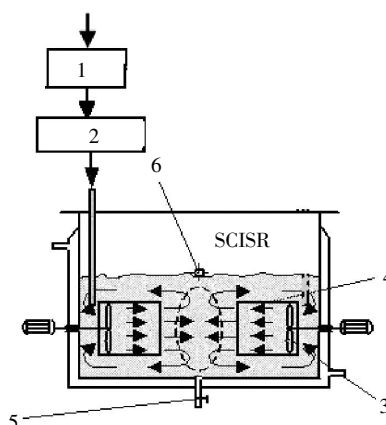
1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验试剂:九水硅酸钠 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CP), KOH (CP), 硫酸 (AR), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) (CP), 无水乙醇 (AR); 实验仪器:自制卧式浸没循环撞击流反应器 (SCISR), 真空干燥箱, DZF-6020 型电子恒速搅拌器, GS12-B 型循环水

多用真空泵, ACG-013 型超级恒温水浴槽. TEM 透射电镜. SEM 扫描电镜.

1.2.1 实验装置 实验用 SCISR 反应装置图如图 1. 本研究运用了本实验室所开发出来的浸没循环式 SCISR^[8], 该反应器在多项实验研究中均显示出了其相对于一般反应器所具备的诸多优越性. 实验表明:相比于搅拌槽,它在反应——沉淀法制备超微细粉体方面具备明显的优势,因为该反应器有着特殊的流动结构和撞击区,利用两相向流体在撞击区强烈撞击,使分子尺度上的微观混合良好,从而可以保证在一定的控制条件下,撞击区达到很高



注:1-硫酸溶液槽;2-输液泵;3-螺旋桨;4-导流筒;5-卸料口;6-溢流口

图 1 实验装置示意图

Fig.1 Installation diagram of experiment

收稿日期:2015-05-15

基金项目:国家自然科学基金项目(21076165)

作者简介:周玉新(1957-),男,湖北武汉人,教授. 研究方向:化学工程与工艺.

且均匀的过饱和度,有大量晶核产生;采用循环流动结构,相当于具有全混流-无混合流串联循环的特殊结构,有利于抑制晶核长大和表面钝化.以上特点可保证在 SCISR 中制备出粒径更小,粒度分布更窄的产品.

1.2.2 实验工艺流程 SCISR 中制备纳米白炭黑的实验工艺流程示意图见图 2. 用一定浓度乙醇为溶剂,配置一定浓度的硅酸钠溶液,加入适量的表面活性剂 CTAB,陈化 1 h,将其加热到接近反应温度,即得到配置好的硅酸钠溶液;将该溶液加入到 SCISR 中,加热至反应温度. 调节输液泵,以一定速度滴加质量分数 20% 的硫酸溶液,开始反应;用 pH 计测量溶液 pH 变化,当到一定的 pH 值后,停止滴加,陈化 6 h 后卸出反应料浆;加入蒸馏水多次洗涤,用高速离心机离心分离,直至滤液中无 SO_4^{2-} 的存在;将洗涤后的产品加正丁醇,进行共沸蒸馏至产物中的水被完全脱除,再保持该温度的条件下继续回流,蒸出正丁醇,正丁醇可回收利用;将蒸馏后的产品取出放入真空干燥箱中 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h;在马弗炉中于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,煅烧 90 min,即为产品.

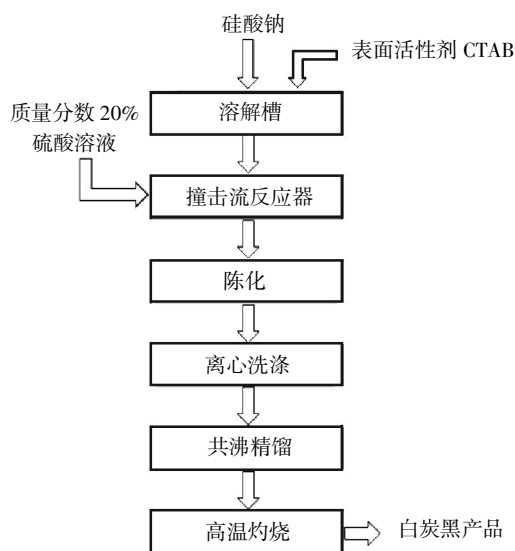


图 2 SCISR 中制备白炭黑流程示意图
Fig.2 Flow chart of preparing nano silicon

2 结果与讨论

本实验以硫酸和硅酸钠为原料在 SCISR 中采用正交设计方法进行. 固定反应温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表面活性剂 CTAB 添加量为 0.4 g/L , 选取反应时间、硅酸钠浓度、终点 pH 值及螺旋桨转速四个因子, 每个因子取三水平. 以白炭黑粒径作为工艺指标,

采用 $L_9(3^4)$ 正交表安排实验, 实验具体安排及结果如表 1 所示.

(1) 直观比较: 直接比较这 9 组实验结果, 就产品粒径而言, 第 6 组实验 $A_2B_1C_3D_2$ 最好, 粒径为 12.5 nm .

(2) 计算比较. 各列的极差 R 比较: $RA=7.2$, $RB=13.8$, $RC=4.0$, $RD=1.9$. 可见 B 因素(硅酸钠的浓度)对产物的粒径占主导作用. 由各因子水平对白炭黑粒径的影响由图 3 可见, 反应时间 A 以 A_2 粒径最小, 同理 B_1, C_2, D_2 最小, 所以最优实验条件为 $A_2B_1C_2D_2$. 而 $A_2B_1C_2D_2$ 并不在 9 组实验中, 故在此实验后另做第 10, 11 组平行的 $A_2B_1C_2D_2$ 验证实验, 实验结果见表 2.

2.1 适宜工艺条件的确定

本实验各产品的收率均高于 98%, 且分散性皆良好, 因而以产品粒径作为选择适宜工艺条件的主要判据, 确定适宜工艺条件为 $A_2B_1C_2D_2$, 即反应时间 70 min, 硅酸钠浓度 0.3 mol/L , 终点 $\text{pH}=5$, 表面活性剂 CTAB 添加量为 0.4 g/L , 螺旋桨转速 800 r/min .

2.2 产品的 TEM 和 EDS 表征

第 10, 11 组反应产物经透射电镜 TEM 检测所得产品 TEM 照片见图 3, 图 4. 由两组 TEM 照片可看出, 两组纳米白炭黑的分散性均良好, 所得产品粒径在 11 nm 左右. 该纳米白炭黑 EDS 谱图见图 5. 由图 5 可知仅存在 Si 和 O 的特征谱线 ($d=2.145, d=0.407$), 而不存在其他单质, 说明纯度很高.

纳米白炭黑产品的检测结果: 以 2010 版药典为标准对所得产品进行检测, 其结果见表 3, 故在 SCISR 中以质量分数 20% 的硫酸和硅酸钠为原料, 以 CTAB 为表面活性剂所得到的产品一次粒径完全符合要求. 制备出的纳米级白炭黑达到 2010 版中国药典的医药级标准.

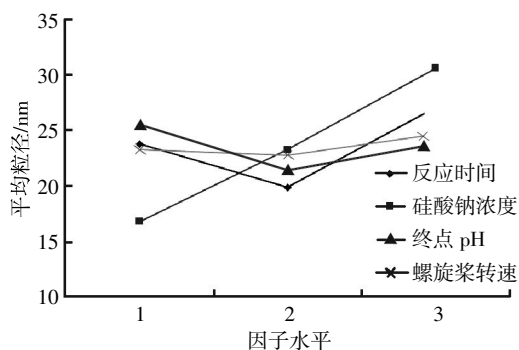


图 3 因子水平对平均粒径的影响
Fig.3 Factor level influence on average particle size

表 1 正交实验条件和结果
Table 1 Conditions and result of orthogonal test

| 编号 | A 反应时间/min | B 硅酸钠浓度/(mol/L) | C 终点 pH 值 | D 螺旋桨转速/(r/min) | 粒径/nm |
|---------|---------------|--------------------|--------------|--------------------|-------|
| 1 | 40 | 0.3 | 4 | 600 | 18.6 |
| 2 | 40 | 0.5 | 5 | 800 | 20.6 |
| 3 | 40 | 0.7 | 6 | 1000 | 32.1 |
| 4 | 70 | 0.5 | 4 | 1000 | 22.7 |
| 5 | 70 | 0.7 | 5 | 600 | 24.6 |
| 6 | 70 | 0.3 | 6 | 800 | 12.5 |
| 7 | 100 | 0.7 | 4 | 800 | 35.2 |
| 8 | 100 | 0.3 | 5 | 1000 | 19.3 |
| 9 | 100 | 0.5 | 6 | 600 | 26.7 |
| k_1 | 71.3 | 50.4 | 76.5 | 69.9 | — |
| k_2 | 59.8 | 70 | 64.5 | 68.3 | — |
| k_3 | 81.2 | 91.9 | 71.3 | 74.1 | — |
| $k_1/3$ | 23.8 | 16.8 | 25.5 | 23.3 | — |
| $k_2/3$ | 19.9 | 23.3 | 21.5 | 22.8 | — |
| $k_3/3$ | 27.1 | 30.6 | 23.8 | 24.7 | — |
| R | 7.2 | 13.8 | 4.0 | 1.9 | — |

表 2 验证实验数据
Table2 Confirmatory experiment result

| 因素序号 | A 反应时间/min | B 硅酸钠浓度/(mol/L) | C 终点 pH 值 | D 螺旋桨转速/(r/min) | 平均粒径/nm |
|------|---------------|--------------------|--------------|--------------------|---------|
| 10 | 70 | 0.3 | 5 | 800 | 10.2 |
| 11 | 70 | 0.3 | 5 | 800 | 10.8 |

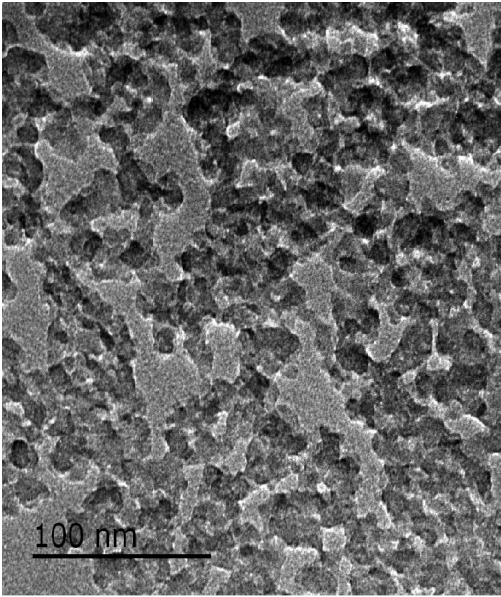


图 4 第 10 组 TEM 照片
Fig.4 TEM images of 10

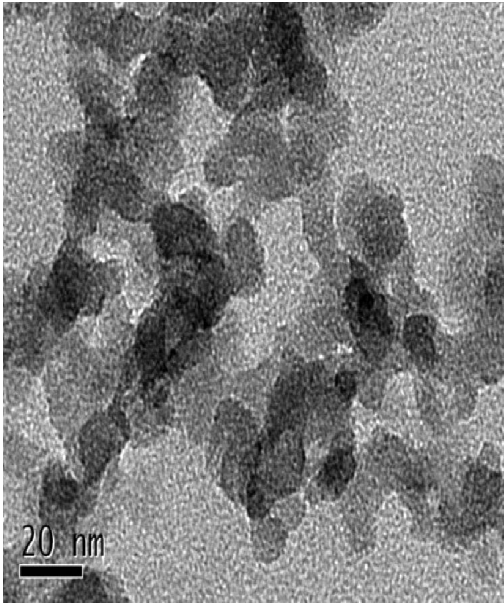


图 5 白炭黑产品的 EDS 图谱
Fig.5 EDS diagram of silica product

表 3 检测结果
Table 3 Test result

| 序号 | 药典要求测试项目 | 标准指标 | 检测结果 |
|----|------------|--------------|------------------------|
| 1 | 性状 | 色疏松的粉末,无臭、无味 | 满足指标条件,判为合格 |
| 2 | 鉴别 | 测试后反应液深黄色 | 反应液深黄色,故判为合格 |
| 3 | 酸碱度 | 5.0~7.5 | 6.4 |
| 4 | 氯化物 | <0.1% | 颜色浅于 0.1%对照液,故判为合格 |
| 5 | 硫酸盐 | <0.5% | 颜色浅于 0.5%对照液,故判为合格 |
| 6 | 铁盐 | ≤0.015% | 颜色浅于 0.015%对照液,故判为合格 |
| 7 | 重金属(以铅计) | <0.003% | 颜色浅于 0.003%对照液,故判为合格 |
| 8 | 砷盐 | <0.000 3% | 颜色浅于 0.000 3%对照液,故判为合格 |
| 9 | 干燥减量 | ≤5% | 1.33%,合格 |
| 10 | 灼烧减量(以干基计) | ≤8.5% | 3.05%,合格 |
| 11 | 二氧化硅含量 | ≥99% | 99.7%,合格 |
| 12 | 过筛率/% | ≥85 | 87.1,合格 |

3 结 语

在浸没循环撞击流反应器中,以九水硅酸钠和硫酸为原料,以表面活性剂 CTAB 为分散剂,采用反应-沉淀法制备纳米白炭黑.得出如下结论:

a. 初步确定了制备纳米白炭黑较适宜的工艺条件为:硅酸钠浓度 0.3 mol/L,硫酸的质量分数 20%,反应终点 pH 5,螺旋桨转速 800 r/min,反应时间 70 min,表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)添加量为 0.4g/L.

b.EDS 分析表明,产品纯度高;TEM 分析表明,产品呈近似球型,所制备出的白炭黑经检测粒径可以达到 11 nm 左右且分散性较好.

以 2010 版药典为标准对所得产品进行检测,结果证明白炭黑产品符合 2010 版药典标准的要求.

参考文献:

- [1] 梁建军.大有可为的白炭黑[J].化学教育,2007(8):23-28.
LIANG Jian-jun. A promising material:silica white[J]. Chemical Education,2007(8):23-28.(in Chinese)
- [2] 瞿其曙,何友昭,淦五二,等.超细二氧化硅制备及研究进展[J].硅酸盐通报,2000(1):2-4.
QU Qi-shu, HE You-zhao, GAN Wu-er, et al. Synthesis of ultrafine SiO₂ and its research progress [J]. Bulletin of the chinese ceramic society,2000 (1)2-4.

(in Chinese)

- [3] 朱静.纳米材料和器件[M].1版.北京:清华大学出版社,2003:4.
ZHU Jin. Nano Material And Devices[M]. 1st ed. Beijing: Tsinghua university press,2003:4.(in Chinese)
- [4] ZHENG Dian-mo,ZHU Sheng-gan. Study on the new preparation technology of ultrafine silica from rice husk [J]. Journal of Nanchang University: Engineering & Technology, 2009(2):5-17.(in Chinese)
- [5] 张培萍.白炭黑的应用与制备方法 [J].世界地质,2006(1):34-75.
ZHANG Pei-ping. Application and preparation methods of silica[J]. Global Geology,2006(1):34-75.(in Chinese)
- [6] 李素英,钱海燕.白炭黑的制备与应用现状[J].无机盐工业,2008(3):2-18.
LI Su-ying,QIAN Hai-yan. Preparation methods and application actuality of silica white[J]. Inorganic Chemicals Industry,2008(3):2-18.(in Chinese)
- [7] 刘福来,郑水林,李杨.超细二氧化硅的制备与应用[J].中国非金属矿工业导刊,2003(3):5-19.
LIU Fu-lai,ZHENG Shui-lin,LI Yang. The preparation of ultrafine silicon dioxide and application[J]. China Non-metallic Mining Industry Herald,2003(3):5-19.(in Chinese)
- [8] WU Yuan,XIAO Yang,ZHOU Yuxin.Micromixing in the submerged circulative impinging stream reactor[J]. Chinese of Chem Eng,2003 (4):420-425.

(下转第 15 页)