



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103213992 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 24

(21) 申请号 201310128878. 9

(22) 申请日 2013. 04. 15

(71) 申请人 沈阳理工大学

地址 110159 辽宁省沈阳市浑南新区南屏中
路6号

(72) 发明人 姜玉芝 王利华

(74) 专利代理机构 沈阳利泰专利商标代理有限
公司 21209

代理人 李枢

(51) Int. Cl.

C01B 33/12 (2006. 01)

B82Y 30/00 (2011. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种以硅灰石为原料制备纳米白炭黑的方法

(57) 摘要

一种以硅灰石为原料制备纳米白炭黑的方法。其特征在于需要首先制备硅灰石粉体,并以其为原料制备硅酸溶胶,在此过程中要尽可能的除去钙离子,得到纯度高活性可控的硅酸溶胶,再以高纯度的硅酸溶胶为原料通过沉淀反应法制备纳米白炭黑。所得到的纳米白炭黑形貌近似球形,粒径为 100nm 以下,可作为高分子聚合物、橡胶等增强耐磨等用途使用。

1. 一种以硅灰石为原料制备纳米白炭黑的方法,该方法使用的原料包括硅灰石、硫酸和氢氧化钠,其特征在于具体方法如下:

(1) 选用二氧化硅含量达到 $\geq 47\%$ 以上的硅灰石为原料,粉磨至粒度为 $\leq 74\mu\text{m}$ 的硅灰石粉体原料;

(2) 将硅灰石粉体原料放入蒸馏水中,经电动搅拌器以 $500\sim 800\text{r}/\text{min}$ 搅拌强度搅拌混合,制备成一定质量浓度的硅灰石悬浮液,升温至 $70\sim 95^\circ\text{C}$,然后将浓度为 $2.0\sim 8.0\text{mol}/\text{L}$ 的硫酸溶液以 $6.0\sim 15.0\text{ml}/\text{min}$ 的速度滴加到硅灰石悬浮液中,硫酸 H_2SO_4 与硅酸钙 CaSiO_3 摩尔之比为 $1\sim 2.5:1$,同时加入十二烷基苯磺酸钠,十二烷基苯磺酸钠的加入量为硅灰石质量分数的 $0.5\sim 4\%$,待硫酸溶液加入完毕后继续反应 $20\sim 60\text{min}$ 停止搅拌,在空气中静止陈化 $20\sim 60\text{min}$,过滤、蒸馏水洗涤,得到硫酸钙副产品和硅酸溶胶;

(3) 以获得的硅酸溶胶为原料,将其装入新容器中加热至一定温度,加入浓度为 $5\sim 10\text{mol}/\text{L}$ 氢氧化钠 NaOH 水溶液,以 $200\sim 300\text{r}/\text{min}$ 速度充分搅拌混合,使溶液的 pH 值达到 $8.0\sim 10.5$,然后控制搅拌转速为 $500\sim 800\text{r}/\text{min}$,经 $20\sim 60\text{min}$ 白炭黑充分沉淀后停止,对反应产物进行过滤、干燥得到纳米白炭黑粉体。

2. 根据权利要求1所述的一种以硅灰石为原料制备纳米白炭黑的方法,其特征在于方法中所述的用水配制成一定浓度的硅灰石悬浮液的一定浓度为 $3.0\sim 8.0\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种以硅灰石为原料制备纳米白炭黑的方法,其特征在于方法所述的以获得的硅酸溶胶为原料,将其装入新容器中加热到 $70\sim 95^\circ\text{C}$ 温度范围。

4. 根据权利要求1所述的一种以硅灰石为原料制备纳米白炭黑的方法,其特征在于方法所述加入硫酸溶液同时加入十二烷基苯磺酸钠,十二烷基苯磺酸钠的加入量为硅灰石质量分数的 $0.5\sim 4\%$ 。

一种以硅灰石为原料制备纳米白炭黑的方法

技术领域

[0001] 本项发明属于无机非金属粉体材料制备技术领域，具体为一种以硅灰石为原料制备纳米白炭黑的方法。

背景技术

[0002] 纳米二氧化硅是一种重要的无机非金属超微细新材料，其粒径均在 100nm 以下，比表面积大，表面吸附力强，化学纯度高，分散性能好，其热阻、电阻等方面具有特异的性能，被广泛用于高级日用化妆品、医药、环保、饲料工业、肥料工业、化学工业、微电子工业、航空航天工业、国防工业、大规模集成电路、光纤光缆等等各种领域，因此在国内外受到很大关注。

[0003] 常用的纳米白炭黑制备方法有三种。第一种是以四氯化硅为原料的气相法。把四氯化硅气体在氢气、氧气流中于高温条件下水解制得烟雾状的二氧化硅，再使其凝结成絮状，然后分离、脱酸即得产品，气相法制得的产品纯度高、分散度高、粒子小，表面羟基少，因而具有优异的补强性能，一般用于精细填料。但该方法对设备条件要求较高，原料价格高、反应流程长、生产过程能耗大，技术也相对复杂，从而导致产物价格较高，限制了其更广泛的应用。

[0004] 第二种是溶胶—凝胶法。该方法以金属醇盐或无机盐为初始原料，利用金属醇盐和无机盐的水解或沉淀反应制备出金属氧化物或金属非氧化物的均匀溶胶。然后再进行溶胶—凝胶转化过程，形成有机聚合物网络或无机网络，凝胶化后，再经过陈化、干燥和热处理得到产物。由于凝胶干燥过程中，溶剂、水分的挥发导致材料收缩，必须进行后处理才能得到纳米粒子，且所用原料大多为化学试剂。

[0005] 第三种是反相胶束微乳液法。该法是液相化学制备法中最新颖的一种，微乳液通常由表面活性剂、助表面活性剂、油、水组成，首先形成乳液，剂量小的溶剂被包裹在剂量大的溶剂中形成一个个微泡，微泡表面由表面活性剂组成，尺寸大小在 5-100nm 之间。反应物大多是金属或金属氧化物，反应物与醇在低温下反应制得醇盐。当醇盐透过胶团界面膜进入水核中时，醇盐发生水解生成金属氧化物。该方法大多用化学试剂等为原料，工艺过程比较复杂。

[0006] 在国外发达国家纳米白炭黑已经得到广泛应用，美国卡博特公司白炭黑的生产技术、产品品种和质量均居世界领先水平。目前我国同类产品在生产规模、生产技术、自动化程度以及产品牌号等方面远不及国外大公司，占总需求量 80% 以上的产品需要从国外进口。鉴于我国已成为世界最大的轮胎市场，对炭黑尤其是汽车轮胎用高质量橡胶用纳米白炭黑需求的快速增长，以天然的矿物为原料，研究纳米白炭黑的制备方法，降低产品成本，保护环境具有重要的现实意义。

[0007] 本项发明采用硅灰石为原料，这是因为硅灰石是一种储量比较丰富的矿物，其主要成分是硅酸钙 (CaSiO_3)，采用合理工艺制备纳米白炭黑。经过反复试验，最终发明了工艺简单、成本低、粒径为纳米的白炭黑制备方法，用本方法制备出的产物纯度高、分散性好且

粒度 ≤ 100 纳米。

发明内容

[0008] 本项发明以硅灰石为原料,以硫酸溶液为溶剂,在常压下经过湿化学沉淀法制备纳米白炭黑新材料。产品制备过程中主要包括原料准备,硅灰石破碎,除去钙离子和控制反应体系的反应速率等主要工序制备纳米白炭黑。

[0009] 采用的技术方案:

1. 硅灰石破碎粉磨。选用二氧化硅含量达到 $\geq 47\%$ 以上的硅灰石为原料,利用破碎粉磨设备将硅灰石原料粉磨至粒度为 $\leq 74\mu\text{m}$,获得制备纳米白炭黑的硅灰石粉体原料;

2. 硅酸溶胶的制备。以破碎粉磨所得到的硅灰石粉体为原料,放入蒸馏水中,经电动搅拌器以 $500\sim 800\text{r}/\text{min}$ 搅拌强度搅拌混合,使硅灰石粉体充分分散均匀,制得质量浓度为 $3.0\%\sim 8.0\%$ 的硅灰石悬浮液,将硅灰石悬浮液升温到 $70\sim 95^\circ\text{C}$ 温度,然后将浓度为 $2.0\sim 8.0\text{mol}/\text{L}$ 的硫酸溶液以 $6.0\sim 15.0\text{ml}/\text{min}$ 的速度滴加到硅灰石悬浮液中,硫酸 H_2SO_4 与硅酸钙 CaSiO_3 摩尔之比为 $1\sim 2.5:1$,同时加入十二烷基苯磺酸钠,十二烷基苯磺酸钠的加入量为硅灰石质量分数的 $0.5\sim 4.0\%$,待硫酸溶液加入完毕后继续反应 $20\sim 60\text{min}$ 停止搅拌,在空气中静止陈化 $20\sim 60\text{min}$,过滤、蒸馏水洗涤,得到硫酸钙副产品和硅酸溶胶。

[0010] 制备纳米白炭黑。以前道工序获得的硅酸溶胶为原料,将其装入新容器中加热至 $70\sim 95^\circ\text{C}$,加入浓度为 $5.0\sim 10.0\text{mol}/\text{L}$ 氢氧化钠 NaOH 水溶液,用搅拌器以 $200\sim 300\text{r}/\text{min}$ 速度充分搅拌混合,以此调节溶液的酸碱度,使 pH 值达到 $8.0\sim 10.5$,然后再控制搅拌转速为 $500\sim 800\text{r}/\text{min}$,经过 $20\sim 60\text{min}$ 反应时间,白炭黑充分沉淀后停止搅拌,对反应产物进行过滤、干燥,得到纳米白炭黑粉体。

[0011] 利用激光粒度仪测试产物粒度,其粒径分布在 $50\sim 100\text{nm}$ 范围内。

[0012] 在实施本项发明制备纳米白炭黑过程中,发明者经反复实验,觉得影响产物白炭黑质量的主要条件包括硅灰石悬浮液的初始反应浓度、搅拌强度、反应温度、反应时间、助剂种类及用量等因素,对此,研究人员进行了认真反复摸索,得到以下变化规律,其中:

(1) 悬浮液浓度。硅灰石悬浮液的初始反应浓度如果偏低会影响产率,过高将影响产物粒径。为了使硫酸溶液与硅灰石悬浮液混合均匀,使其反应充分进行,本发明采用的硅灰石悬浮液的初始质量浓度范围为 $3.0\%\sim 8.0\%$,其中质量浓度确定为 4.0% 时可以得到较为理想的效果。

[0013] (2) 搅拌强度。为了使白炭黑沉淀反应能够均匀的进行,反应过程中要始终对于装入容器中的硅酸溶胶和氢氧化钠 NaOH 水溶液的混合溶液进行搅拌,搅拌强度为 $500\sim 800\text{r}/\text{min}$ 。其中搅拌强度为 $600\text{r}/\text{min}$ 时,可以制备出纳米粒径的白炭黑产物。

[0014] 不同搅拌强度下所合成的产物经过X-射线衍射仪物相结构分析,其结果表明,搅拌强度对合成产物的化学成分影响不大,说明沉淀反应进行的比较完全。

[0015] (3) 反应温度。在制备纳米白炭黑过程中,其反应温度对于产物粒度影响较大,其中温度范围控制在 $75\sim 95^\circ\text{C}$ 时,产物的粒径变化不大;合成产物的纯度随反应温度的升高变化不大。其中 78°C 时所获得的白炭黑粒径比较理想,平均粒径为 70nm ,且粒径分布较窄。在 78°C 基础上再提高 10°C ,在相同反应时间条件下,合成白炭黑的粒径有所增大,平均粒径达到 90nm ,并且造成能源的浪费。

[0016] (4) 反应时间。硅酸溶胶为原料制备纳米白炭黑时的反应时间对合成产物白炭黑的粒径和物相结构均有直接影响。在 20 ~ 60min 的反应时间内,随着反应时间延长,合成的纳米白炭黑产物的粒径逐渐变小,达到最小值后,进一步延长反应时间,合成产物的粒径反而逐渐增加;合成产物的物相结构几乎相同。在 78℃ 下,当反应时间达到 30min 时,纳米白炭黑粒径较理想,平均粒径为 70nm。利用 X 射线衍射仪对合成产物进行物相结构分析,结果表明,其合成产物的 X 射线衍射峰值与纳米白炭黑的全部对应,为无定形峰形,无杂质峰存在,说明沉淀反应产物全部为无定形的白炭黑产品。

[0017] 采用 SSX-550 扫描电子显微镜观察沉淀反应产物形貌及粒径,形貌为近似球形,粒径为 100nm 以内。

[0018] 与以往的制备白炭黑的技术方法相比,本项发明具有如下优点:

(1) 原料来源广泛。我国是优质硅灰石储量较多的国家之一。以其为原料,可明显降低纳米白炭黑的生产成本。

[0019] (2) 工艺简单。整个工艺过程分为 3 大工序,每一工序需要控制的相关参数比较少,容易操作。

[0020] (3) 生产设备比较单一。恒温水浴、反应容器和干燥设备是整个制备工艺中的三大主体设备,其余为耐酸碱的大型料槽、混合和搅拌设备等,且整个制备过程均在常压下进行,因此投资省,产业化见效快,且主体设备容易实现自动控制。

[0021] (4) 利用本方法生产的纳米白炭黑填补国内生产空白,添加到橡胶、塑料等高分子聚合物中一可减少橡胶、塑料的用量,降低成本,二可显著提高材料的力学性能,增加耐磨性能,替代进口纳米白炭黑,取得较好的经济和社会效益。

[0022] 实施实例 1

以辽宁某地所产的硅灰石为原料,制备纳米白炭黑。

[0023] 硅灰石化学成份如下表所示。

[0024] 硅灰石化学成份表

组 分	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	烧失量	白度	粒度 μm
质量分数%	≥ 47.00	≥ 46.00	≤ 0.30	≤ 0.25	≤ 3.0	≥ 90	≤ 74

利用颚式破碎机、双辊破碎机和滚筒式球磨机等,将硅灰石破碎粉磨至粒度为 ≤ 74 μm。

[0025] 以破碎粉磨所得到的硅灰石粉体为原料,用蒸馏水配制成浓度为 6.0% 的硅灰石悬浮液,将反应容器置入恒温水浴中,经搅拌使其悬浮液充分分散后,当反应体系温度达到 85℃ 时,将 8.0mol/L 硫酸溶液按硫酸 / 硅灰石粉体(摩尔比)2:1 的加入量加入到硅灰石悬浮液中,加入速度为 7.0ml/min,同时加入硅灰石质量 1% 的十二烷基苯磺酸钠,充分搅拌形成均匀反应体系,硫酸加完后,继续搅拌反应 30min,静止陈化 40min,过滤得到硅酸溶胶。

[0026] 以硅酸溶胶为原料,以氢氧化钠为调整剂,制备纳米白炭黑。将制得的硅酸溶胶转入反应容器中,置入恒温水浴中,用搅拌器以 300r/min 速度充分搅拌混合,当反应体系温度达到 78℃ 时,加入 6.0 mol /L 氢氧化钠 NaOH 水溶液,控制搅拌转速为 500r/min,调节 pH 值为 8.0。充分反应 30min 后停止,过滤、干燥,得到纳米白炭黑粉体。

[0027] 利用激光粒度仪测试产物的平均粒径为 70nm。

[0028] 本项研究所获沉淀反应产物的 XRD 谱图、SEM 及激光粒度仪测试及表明:合成产物为无定形的二氧化硅,峰形与白炭黑的一一对应,无杂质峰存在;形貌近似球形;粒度为纳

米级,平均粒径为 70nm。