

干燥方式对白炭黑性能的影响

陈鹏宇, 程 娜, 宓淑莹, 周梅芳, 姜海波, 李春忠

(华东理工大学 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要 利用冷冻、喷雾、真空、烘箱干燥等 4 种干燥方式对对湿法研磨后的白炭黑浆料进行处理, 研究干燥方式对白炭黑粒径、吸油值、比表面积和微观形貌等理化性能的影响。结果表明 研磨干燥后的白炭黑, 中位径 d_{50} 由 $9.6\ \mu\text{m}$ 减小到 $110\ \text{nm}$ 以下, 吸油值 (DBP) 与比表面积 (BET) 均小于研磨前 冷冻干燥样品的中位径 d_{50} 减小为 $73\ \text{nm}$, 吸油值 ($2.15\ \text{mL/g}$) 以及比表面积 ($144\ \text{m}^2/\text{g}$) 与原样最为接近。

关键词 白炭黑; 湿法研磨; 干燥方式; 粒径

中图分类号 TQ330.38 **文献标志码** A

文章编号 1008-5548 (2017) 03-0030-04

silica after freeze drying drops to $73\ \text{nm}$, while its DBP value ($2.15\ \text{mL/g}$) and BET value ($144\ \text{m}^2/\text{g}$) are nearest to pristine silica.

Keywords: silica; wet grinding; drying methods; particle diameter

白炭黑作为工业中一种重要的无机硅化合物, 其化学组成为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 是一种白色无定形的微细状粉末, 具有多孔性、高比表面积、无毒、质轻、化学稳定性好等特点^[1-2]。白炭黑应用领域广泛, 随着绿色轮胎的发展, 白炭黑已经成为轮胎橡胶重要的补强填料^[3]。白炭黑因为表面存在的羟基, 极易形成自聚, 其分散性也因此受到影响, 而湿法研磨不但能够使白炭黑在水溶液获得良好的分散性, 而且能够减小白炭黑的粒径, 是提高白炭黑分散性的有效方法之一^[4], 但白炭黑浆料在后续的干燥过程中, 干燥方式的差异使得解聚开的白炭黑颗粒在干燥过程中会产生不同程度的结合, 从而影响白炭黑在干燥后的分散性能, 因此选择合适的干燥方式对白炭黑的应用性能具有重要意义。

在目前干燥方式对白炭黑性能影响的研究中, 已有厢式、喷雾、烘箱、微波干燥等干燥方式应用于白炭黑的干燥过程中^[5-8], 但上述研究对象均为白炭黑制备过程得到的凝胶, 鲜有对白炭黑浆料干燥的研究, 而白炭黑在制备过程中形成的凝胶与白炭黑经过机械分散解聚得到的浆料在理化性质上差异明显, 现有对白炭黑凝胶干燥所得到的规律无法适用于白炭黑浆料的干燥, 因此有必要对白炭黑研磨后得到的浆料干燥进行研究。

本文中对白炭黑进行湿法研磨得到浆料, 随后采用冷冻干燥、喷雾干燥、真空干燥、烘箱干燥等 4 种干燥方式对白炭黑浆料进行干燥, 研究了不同干燥方式对白炭黑粒径、吸油值 (DBP)、比表面积 (BET) 等理化性能以及白炭黑微观形貌的影响。

1 实验

1.1 原料与仪器设备

沉淀法白炭黑, 牌号 165GR, 无锡确成硅化学股份有限公司。

Influence of drying methods on properties of silica

CHEN Pengyu, CHENG Na, MI Shuying,
ZHOU Meifang, JIANG Haibo, LI Chunzhong

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: Silica slurry obtained by wet grinding was dried by four drying methods such as freeze drying, spray drying, vacuum drying and oven drying. The influence of drying methods on the physical and chemical properties of silica after grinding was studied by the test of particle diameter, oil absorption value (DBP value), specific surface area (BET value) and microstructure. The results show that silica's median particle diameter (d_{50}) drops from $9.6\ \mu\text{m}$ to $110\ \text{nm}$ and its DBP value and BET value are lower than the pristine silica. The median particle diameter of

收稿日期 2016-12-28, 修回日期 2017-03-25。

基金项目 国家自然科学基金项目, 编号 91534202 91534122 上海市基础重点研究项目, 编号 15JC1401300 国家国际科技合作专项项目, 编号: 2015DFA51220。

第一作者简介 陈鹏宇 (1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向为白炭黑的分散改性及其在轮胎橡胶中的应用。E-mail: chenpengyuchn@163.com。

通信作者简介 姜海波 (1972—) 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为无机纳米粉体的制备、纳米合金制备、 TiO_2 光催化等。E-mail: jianghaibo@ecust.edu.cn 李春忠 (1972—) 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为新型纳米材料合成、结构调控与过程放大等。E-mail: jianghaibo@ecust.edu.cn。

SDF1100 高速搅拌机(芜湖和泰化工有限公司); DHG-9023A 鼓风烘箱、DZF-6020 真空烘箱(上海精宏实验设备有限公司); Coolsafe 55-4 冷冻干燥机(丹麦 Labogene 公司); SP-1500 喷雾干燥机(上海顺仪实验设备有限公司); LS-230 粒度分析仪(美国贝克曼库尔特公司); ASAP-2480 比表面积测定仪(美国麦克仪器公司); JEM-1400 透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社)。

1.2 浆料制备与干燥

向搅拌容器中加入 20 g 白炭黑, 360 g 直径为 0.9 mm 的二氧化锆磨球以及 140 g 去离子水, 高速搅拌机转速设定为 5 000 r/min, 研磨时间为 80 min。研磨结束后取出白炭黑浆料, 以用于后续的干燥处理。

采用 4 种干燥方式对白炭黑的浆料进行干燥。

1) 冷冻干燥 将 25 mL 白炭黑浆料预先在 -5°C 下冷冻 1 h, 随后放入冷冻干燥机进行干燥。

2) 喷雾干燥: 设定喷雾干燥机的进口温度为 200°C , 蠕动泵的进料速度为 5 mL/min, 随后将 25 mL 白炭黑浆料喷雾干燥处理。

3) 真空烘干 烧杯取 25 mL 白炭黑浆料于真空烘箱内, 将真空烘箱温度设定为 105°C , 加热至样品恒重。

4) 烘箱干燥 烧杯取 25 mL 白炭黑浆料于鼓风烘箱中, 设定干燥温度为 105°C , 加热直至样品恒重。

将研磨前白炭黑样品记为 S-P (pristine), 冷冻干燥得到样品记为 S-F (freeze drying), 喷雾干燥得到的样品记为 S-S (spray drying), 真空干燥得到的样品记为 S-V (vacuum drying), 烘箱干燥得到样品记为 S-O (oven drying)。

1.3 测试与表征

采用粒度分析仪测试白炭黑干燥前后的粒径分布。根据行业标准 HG 3072—2008, 利用邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 测试白炭黑样品的吸油值, 每个样品测试 3 次, 取其平均值。采用比表面积测试仪分析白炭黑的比表面积。采用透射电子显微镜观察白炭黑的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 干燥方式对白炭黑粒径影响

图 1、2 分别是白炭黑样品的粒径分布图以及粒径的累积分布图。

从图 1 中可以看到, 原料所用白炭黑初始中位径 d_{50} 为 $9.6\text{ }\mu\text{m}$, 且粒径呈正态分布。经过湿法研磨后, 4 种干燥方式处理后的白炭黑中位径均减小 110 nm 以下。虽然研磨后白炭黑粒径减小, 但是粒径不再呈现正态分布, 而在 65、210、600 nm 以及 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 等处均出现分布。由图还可以看出, 相比其他 3 个粒径段, 4 份样品在 65 nm 的粒径处均有最大的体积分数。而对

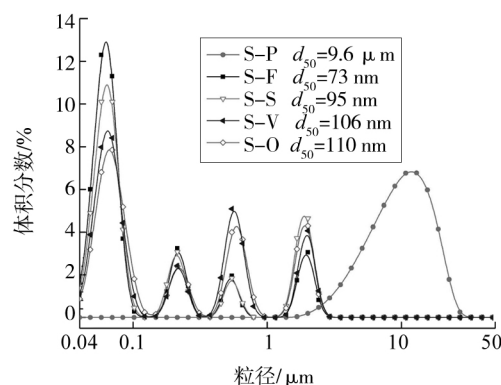


图 1 白炭黑的粒径分布

Fig. 1 Diameter distribution of silica

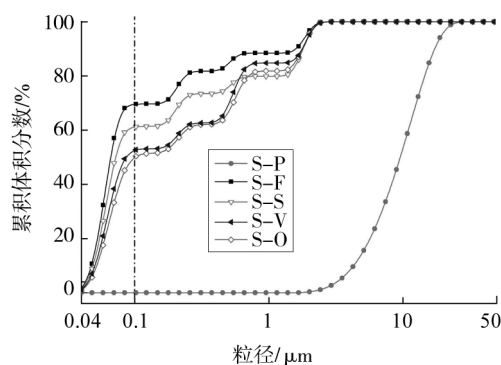


图 2 白炭黑粒径的累积分布

Fig. 2 Particle diameter cumulative distribution of silica

比可以发现, 冷冻干燥样品体积分数最大, 其次分别是喷雾干燥、真空干燥以及烘箱干燥, 而真空干燥结果与烘箱干燥结果相近。

从图 2 的累积分布图中也可以发现类似规律, 粒径在 100 nm 以下时, 冷冻干燥样品拥有最大的累积体积分数, 其次依次为喷雾干燥, 真空干燥以及烘箱干燥。最终, 冷冻干燥样品中位径为 73 nm, 随后是喷雾干燥样品, 中位径为 95 nm, 最后是真空干燥与烘箱干燥得到的白炭黑样品, 中位径分别为 106、110 nm。这是因为样品在冷冻干燥过程中, 样品中的水分以升华的方式脱离白炭黑, 其间白炭黑颗粒不受表面张力作用, 颗粒间难以移动, 相互团聚作用较弱, 有效避免了白炭黑颗粒之间的硬团聚^[9]。而在真空干燥与烘箱干燥这两种干燥过程中, 浆料中水分的快速蒸发使得白炭黑颗粒间吸附严重, 导致颗粒粒径偏大, 同时也表明干燥过程中的真空条件对白炭黑的粒径没有明显的影响。相比于以上 2 种干燥方式, 喷雾干燥过程虽然也是水分的蒸发过程, 但是在喷雾干燥过程中, 白炭黑浆料被雾化成微小液滴, 颗粒间吸附过程受到限制, 所以样品中位径小于真空干燥与烘箱干燥后的样品, 但略大于冷冻干燥样品。

2.2 干燥方式对白炭黑吸油值的影响

图 3 为不同干燥方式下白炭黑的吸油值。

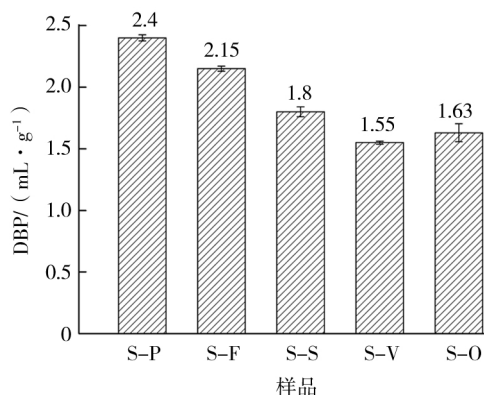


图 3 干燥方式对白炭黑吸油值的影响

Fig. 3 Influence of drying methods on DBP value of silica

沉淀白炭黑粒子之间的聚集程度对白炭黑的使用特性有一定影响,聚集的空隙取决于粒子之间的聚集体积,这种空隙容积可以通过测定白炭黑所吸收的 DBP 的体积来得到,所以通过白炭黑对 DBP 的吸收值可以判断白炭黑的聚集程度。吸油值越大,说明白炭黑三维网络的键枝结构越发达^[10-11]。

从图 3 中可以看到,白炭黑样品初始的吸油值为 2.4 mL/g,经过机械研磨后白炭黑的吸油值均有所减小。其中减小幅度最大的为真空干燥的样品,吸油值减小至 1.55 mL/g,较原样减小了 0.85 mL/g。其次是烘箱烘干的样品,吸油值为 1.63 mL/g,接近真空干燥样品。喷雾干燥样品的吸油值虽大于前 2 者,为 1.8 mL/g,但仍小于 2 mL/g。只有冷冻干燥样品的吸油值超过了 2 mL/g,为 2.15 mL/g,较白炭黑原样仅减小了 0.25 mL/g,与原样最为接近。

以上结果表明白炭黑的空间结构在经过机械研磨后受到了一定的破坏,干燥方式的不同对白炭黑三维网络的键枝结构的维持影响差别较大。冷冻干燥能够最大程度保持白炭黑在研磨前的键枝结构,所以干燥后的样品吸油值最大。其次是喷雾干燥以及烘箱干燥。而真空干燥过程中,真空的环境增加了白炭黑键枝结构的保持难度,所以处理后的样品吸油值最小。

2.3 干燥方式对白炭黑比表面积的影响

图 4 为不同干燥方式下白炭黑的比表面积。在制备白炭黑时,一次粒子经过团聚形成团聚体的过程会形成毛细孔道,加上白炭黑自身的三维网状结构,给白炭黑带来了丰富的微孔结构和超高的比表面积。这种丰富的微孔结构让白炭黑具有很强的吸附性能,因此白炭黑拥有较强的吸水性^[12-13]。

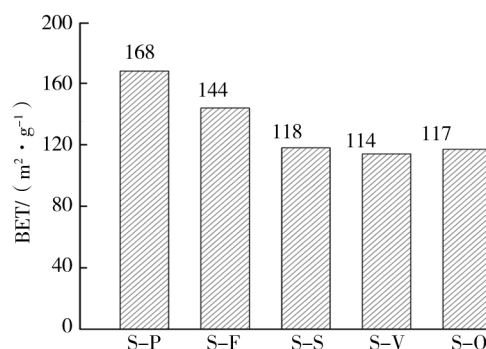


图 4 干燥方式对白炭黑比表面积的影响

Fig. 4 Influence of drying methods on BET value of silica

从图中可以看到,湿法研磨后,同吸油值结果相似,白炭黑的比表面积也均小于原样。说明湿法研磨过程中,白炭黑的微孔结构均受到了不同程度的影响,且这种结构经过干燥均无法恢复到研磨前的状态,从而导致了白炭黑比表面积的减小,但是对比不同的干燥方式,冷冻干燥后的样品比表面积为 144 m²/g,较研磨前的 168 m²/g 减小了 24 m²/g,而真空干燥、烘箱干燥和喷雾干燥得到的样品的比表面积分别为 114、117、118 m²/g,较原样均减小 50 m²/g 左右,减小程度明显大于冷冻干燥。说明只有在冷冻干燥过程中,白炭黑的微孔结构得到了最大程度保留,而剩余 3 种干燥方式对白炭黑微观结构的维持作用均不及冷冻干燥。说明干燥过程的高温并不利于白炭黑微孔结构的重构,反而导致了愈加紧密的空间结构的形成,所以最终白炭黑比表面积显著减小。最终可以得出结论,较其他 3 种干燥方式,冷冻干燥更利于白炭黑微孔结构的保持,干燥后的白炭黑拥有更大的比表面积。

2.4 干燥方式对白炭黑微观形貌的影响

图 5 是 4 种干燥方式下白炭黑的 TEM 图像。从图中可以直观看到,白炭黑的一次粒子粒径约为 20~30 nm。而由于白炭黑颗粒自身的相互吸附,图中白炭黑粒子呈现出不同程度的团聚。图 5a 中,冷冻干燥处理后的白炭黑聚集体主要以支链状结构分布,白炭黑颗粒间分散均匀,且只有较小比例的大块团聚体存在。图 5b 和 5c 中,喷雾干燥与真空干燥后的白炭黑仅有少量链状结构的团聚体分布,高团聚度的团聚体比例相比冷冻干燥样品明显增加,白炭黑分散性能明显下降。在图 5d 中,烘箱干燥处理后的样品分散性状况最差,图中的白炭黑颗粒基本全部相互团聚在一起。结果与前面分析得到的吸油值与比表面积值规律相吻合,说明冷冻干燥最有利于白炭黑分散性能的保持,能有效减弱白炭黑在干燥过程中的再团聚,最大程度保留住白炭黑的网状结构。

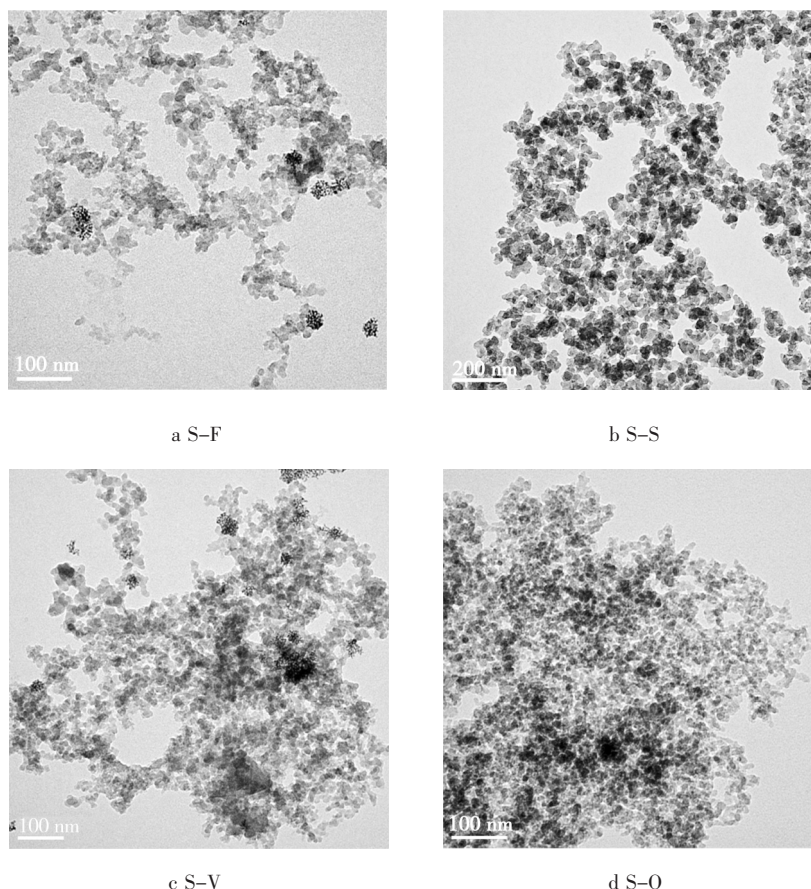


图5 不同干燥方式下白炭黑的 TEM 图像
Fig. 5 TEM images of silica after different drying methods

3 结论

1) 白炭黑经过湿法研磨,中位径由研磨前的 $9.6\ \mu\text{m}$ 减小至 $110\ \text{nm}$ 以下,分散状况得到明显改善。

2) 冷冻干燥、喷雾干燥、真空干燥以及烘箱干燥所得样品的吸油值较原样分别减小了 0.25 、 0.6 、 0.85 、 $0.77\ \text{mL/g}$,比表面积较原样分别减小了 24 、 50 、 54 、 $51\ \text{m}^2/\text{g}$ 。研磨后的样品理化指标均小于原样,干燥方式的差异带了研磨后样品性能的差异。

3) 4 种干燥方式中,冷冻干燥处理得到的样品性能最佳,能够最大程度维持白炭黑在研磨前的微孔结构,其次是喷雾干燥,最后是烘箱干燥与真空干燥 2 种干燥方式,并且真空干燥与烘箱干燥得到的样品的性能差别较小。最终冷冻干燥得到样品中位径最小,达到 $73\ \text{nm}$,吸油值与比表面积分别为 $2.15\ \text{mL/g}$ 与 $144\ \text{m}^2/\text{g}$,与原样最为接近,呈现出来的微观形貌支链结构最为丰富。

参考文献 (References) :

- [1] 张庆军,莫文玲,王占乐. 沉淀法制备纳米白炭黑的结构及性质的研究[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24 (4) :118-121.
- [2] 瞿其曙,何友昭. 超细二氧化硅的制备及研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2000, 19 (5) :57-63.
- [3] 辛晓晶. 白炭黑在轮胎中的应用及其研究进展[J]. 广东化工, 2012, 11 (39) :133-134.
- [4] LI X, ZHI C, ZHANG Z, et al. Surface-modification in situ of nano- SiO_2 , and its structure and tribological properties[J]. Applied Surface Science, 2006, 252 (22) :7856-7861.
- [5] 郝书峰,郑治祥,范卫青,等. 干燥方式对沉淀白炭黑性能的影响[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2011, 34 (11) :1636-1639.
- [6] 郭宏伟,范铭. 白炭黑干燥方法的研究[J]. 能源研究与利用, 1996 (2) :11-12.
- [7] 张伟,郭安强,张忠杰,等. 白炭黑干燥工艺介绍[J]. 无机盐工业, 1999 (4) :7-10.
- [8] IDRIS A, KHALID K, OMAR W. Drying of silica sludge using microwave heating[J]. Applied Thermal Engineering, 2004, 24 (5/6) :905-918.
- [9] 童培云,席晓丽,蒋亚宝,等. 冷冻干燥技术制备超微粉体的研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2007, 17 (2) :45-50.
- [10] 马慧斌,宁延生,朱春雨,等. 沉淀法白炭黑化学指标与胶料物理性能的关系[J]. 无机盐工业, 2004, 36 (6) :46-48.
- [11] 李启坤,张琪,李莉,等. 浅谈如何提高白炭黑性能指标的稳定性[J]. 山东化工, 2015, 44 (21) :61-62.
- [12] 刘建路,张启林,梁金龙,等. 基于微观结构的白炭黑性能分析[J]. 中国粉体技术, 2012, 18 (4) :39-44.
- [13] 陈俊涛,郑水林,贾凤梅,等. 制备工艺条件对沉淀二氧化硅比表面积影响的研究[J]. 非金属矿, 2007, 30 (3) :4-5.