

文章编号: 1000-324X(2006)05-1079-06

撞击流微反应器制备超细硫酸钡研究

吴国华, 周洪兆, 朱慎林

(清华大学化学工程联合国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用撞击流微反应器制备超细硫酸钡粉体, 并用 XRD、TEM、BET 对粉体的性质进行了表征. 实验表明, 采用撞击流微反应器, 提高了微混合性能, 使得反应体系获得均匀的过饱和度, 得到了平均粒径约 100nm, 比表面积约 $60\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的超细硫酸钡粉体. 考察了撞击速度和撞击角度等因素的影响, 确定了优化的实验条件.

关 键 词: 撞击流; 微反应器; 超细硫酸钡

中图分类号: TQ027, TF12 **文献标识码:** A

1 引言

硫酸钡 (俗称重晶石) 是一种重要的无机化工产品, 具有高比重 ($4.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、对 X 射线的不透明、惰性及纯白、无毒等特性, 在涂料和塑料中可以作为填充剂和添加剂, 也可用作医学表征^[1]; 硫酸钡耐高温、耐酸、耐碱, 作为添加剂可以改善材料的抗冲击、防腐蚀、抗高温、空间稳定等性能^[2]. 超细硫酸钡粉体粒径控制在 $0.1\mu\text{m}$ 左右, 约是普通精细硫酸钡的二百分之一. 由于尺寸小、比表面大及量子尺寸效应, 使之具有常规粗晶材料不具备的特殊性能, 其突出特点是: (1) 优越的光学性能; (2) 良好的分散性; (3) 较好的吸附性; (4) 性能稳定、抗老化性强. 从而能显著改善制品的热稳定性、耐磨性、隔音性、抗辐射性, 提高制品的强度、韧性及光泽度^[3].

国内外生产硫酸钡的工艺技术大致可分为物理法和化学法. 物理法主要为机械粉碎, 化学法则主要为液相沉淀法. 物理粉碎法可以获得微米级的颗粒, 但是产品粒度分布不均, 纯度不高^[4]; 而液相法制备过程中粉末的团聚比较严重, 使得颗粒的粒度和分布难以控制. 为了抑制颗粒制备和分离过程中团聚的发生, 出现了多种不同的工艺方法, 如微乳液法^[5]、膜分散法^[6]、均匀沉淀法^[7]、超重力法^[8]等, 从原理上来看, 各种工艺方法无非达到两个效果, 其一为反应体系提供一个微小的反应空间, 如微乳液法, 通过水核的大小控制反应空间的容积和晶核的生长; 或者提供一个均匀的过饱和度环境, 使得反应体系均匀成核, 如膜分散沉淀法、均匀沉淀法和超重力法.

撞击流基本构思是两股或多股均相或非均相流体相向流动撞击, 由于惯性作用, 一侧流体穿过撞击面渗入相向流体, 产生高度湍流区, 达到非常好的微观混合效果^[9]. 近几年来, 人们开始将这一特性用于化学反应制取超细粉体, 已显示出巨大的应用潜力. 通过反应沉淀制取超细粉体需要提供很高而且均匀的过饱和度环境, 由于撞击流具有促进微观混合的特性, 可以创造上述条件, 近十多年来备受重视. 本文采用自行设计的撞击流微反应器制备超细硫酸钡粉体, 考察了撞击速度、角度等因素的影响, 得到了性能优良的硫酸钡

收稿日期: 2005-9-19, 收到修改稿日期: 2005-12-23

作者简介: 吴国华 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 朱慎林. E-mail: zhushl@tsinghua.edu.cn

粉体. 为了抑制颗粒制备过程中的团聚, 根据前期实验, 选择了自制的聚丙烯酸铵作为分散剂^[10].

2 实验

2.1 试剂

硫酸钠, 分析纯, 天津市大港亿中化工厂; 氯化钡, 分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司; 聚丙烯酸, 化学纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 氨水, 分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司; 丙酮, 分析纯, 阿托兹精细化工有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 阿托兹精细化工有限公司.

2.2 分析仪器与样品表征

采用 X 射线衍射仪 (Rigaku D/max-RB 型, $\text{CuK}\alpha$ 射线, $6^\circ/\text{min}$, 40kV, 120mA) 分析粉体的晶型; 采用透射电镜 (Philips CM120 型) 观察颗粒的形貌和粒径; 利用图像处理软件根据比例尺对粒径进行测定; 采用全自动物理 / 化学吸附分析仪 (Autosorb-1-c 型) 测定颗粒的比表面积.

2.3 超细 BaSO_4 的制备

实验所用的撞击流微反应器如图 1 所示. 喷射管内径为 1.6mm, 流量由平流泵精密控制. 两股流体经泵抽取后, 从喷管中射出, 以一定的速度和角度撞击, 在两股流体相交处形成剧烈的湍动区, 流体经接触后发生反应汇集在下方的容器中. 由于生成硫酸钡的反应速度非常快, 撞击流能够提供较好的微混合条件, 撞击后即形成比较均匀的过饱和度.

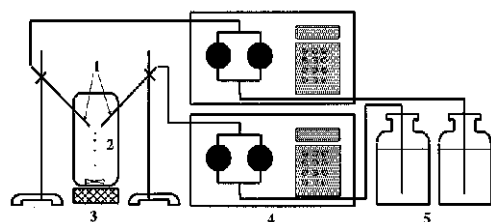


图 1 撞击流反应器示意图

Fig. 1 Sketch of the impinging streams reactor

1. Nozzles; 2. Reactor within a stirring seed; 3. Magnetic stirrer; 4. Pulseless pumps; 5. Reactant containers

按照前期工作的方法配制一定浓度的聚丙烯酸铵溶液^[10]. 在两个广口瓶中分别放置 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BaCl_2 溶液和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液, 并在 Na_2SO_4 溶液中加入相当于 BaSO_4 理论产量 10%(质量分数) 的 PAANH_4 溶液作为分散剂. 打开泵的开关, 设定好流速和对撞管的角度, 即可开始制备超细 BaSO_4 粉体. 撞击后流体汇集到下方容器中并磁力搅拌. 撞击 1min 后停止, 继续搅拌浆液 1min, 在 $4000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 10min, 取出沉淀, 用水和丙酮分别洗涤 3 次. 在 80°C 下烘干 30min 经过研磨后得到了超细 BaSO_4 粉体.

3 结果和讨论

3.1 硫酸钡粉体的 XRD 检测结果与分析

图 2 为不同工艺制得的硫酸钡的 XRD 图谱. 可以看到, 直接沉淀法 (DP) 和撞击流方法 (IS) 制备的硫酸钡的 XRD 图谱和标准谱图 24-1035 吻合的很好, 即得到的是比较纯的硫酸钡晶体. 根据谢乐公式^[11], 从图中的半高宽可以看出撞击流方法得到粉体的晶粒度低于直接沉淀法得到的粉体.

3.2 硫酸钡粉体的性质表征与分析

取少许用上述技术制备的硫酸钡粉体在乙醇中超声分散, 滴在镀有碳膜的铜网上, 干燥后在透射电镜下观测. 图 3 是经过优化后的条件下制备的颗粒的 TEM 照片. 从照片中可

以看到, 硫酸钡颗粒粒度均匀, 形貌为椭球型. PAANH_4 吸附在硫酸钡籽晶表面, 对各面生长速度的影响不同. 由 XRD 可知相对促进了 (121) 和 (212) 面的生长速率, 而抑制了另外一些方向, 最终形成的晶体具有类似橄榄球的形貌. 经过统计, 其粒度为 94.1nm.

表 1 不同条件下制备的硫酸钡粉体的比表面积

Table 1 Specific surface area of BaSO_4

Methods	Specific surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Direct precipitation	11
Impinging streams	60

对硫酸钡粉体进行比表面积分析. 表 1 给出了不同工艺方法得到的硫酸钡粉体的比表面积数据, 撞击流优化条件下制备的硫酸钡粉体的比表面积在 $60\text{m}^2/\text{g}$ 左右, 直接沉淀法制备的硫酸钡粉体的比表面积为 $11\text{m}^2/\text{g}$. 可以看到, 撞击流制备很好地改善了粉体的分散性, 使比表面积增大.

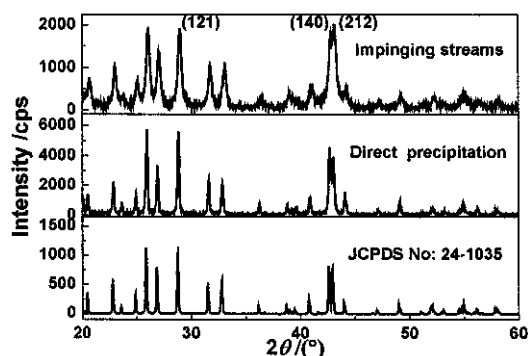


图 2 硫酸钡的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns for BaSO_4

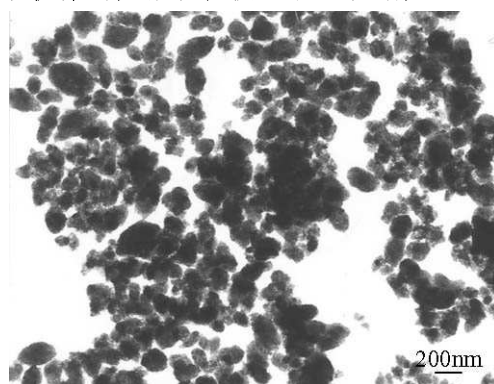


图 3 超细硫酸钡的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photograph of ultrafine BaSO_4

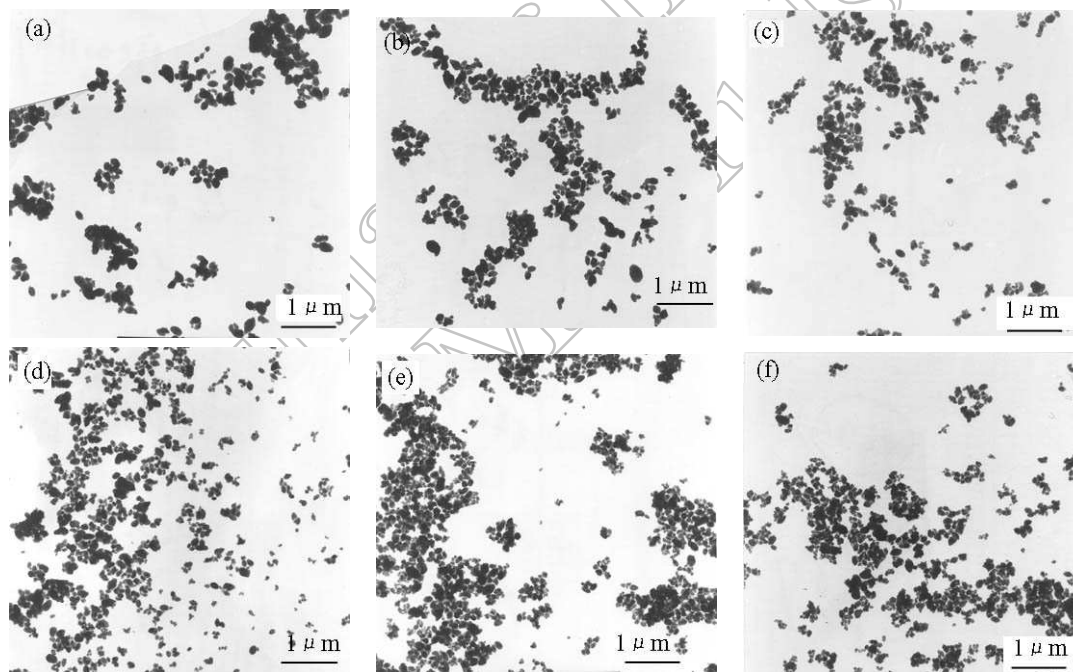


图 4 不同速度下制备的超细硫酸钡的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photographs of BaSO_4 prepared at different velocities

(a) $0.25\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) $0.33\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (c) $0.41\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (d) $0.50\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (e) $0.58\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (f) $0.66\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

3.3 撞击流微反应器制备过程影响因素的研究

撞击的速度和角度是影响湍动程度,进而影响混合效果的主要因素.在实验中观察到,撞击区域的形状随着速度和角度的不同而发生变化,表明湍动程度随射流条件的不同会产生差异,当湍动程度较小时,在流体汇集区域形成的是“Y”字形流体,即两股流体经过充分混合后叠加流入容器中;而随着湍动的增加,在图 1 汇集点会形成垂直于纸面方向的椭圆形超薄液面,如果进一步增大速度或者角度,激烈的撞击会在中心形成一团雾状液滴.

3.3.1 撞击速度的影响

在喷射管内径不变的情况下,通过平流泵改变液体的流量来实现速度的控制,采用长径比 >80 的喷射管以保证流速均匀.在撞击角度为 90° ,不同速度下撞击制备硫酸钡.使用 TEM 对制备得到的粉体的形貌和比表面积进行了表征,如图 4 所示.随着撞击速度的增大,颗粒粒径逐渐变小.另外图 5 也给出了粒径分布与撞击速度的关系.

从表 2 可以看到,在 $>0.4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时具有更大的比表面积,说明此时颗粒的分散性较好,比表面积较大.在试验中观察到,速度达到 $0.4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 后,即会形成垂直于纸面方向的椭圆形平面,随着速度的进一步增加,粒径和比表面积变化程度降低,说明在此速度范围内,撞击的湍动程度没有发生质的改变.

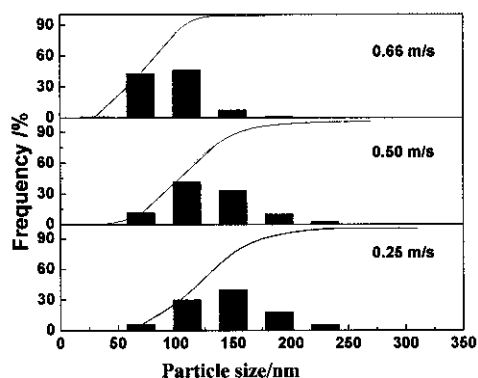


图 5 超细硫酸钡的粒径分布与撞击速度关系
Fig. 5 Relations between the impinging velocity and the particle size distribution of BaSO_4

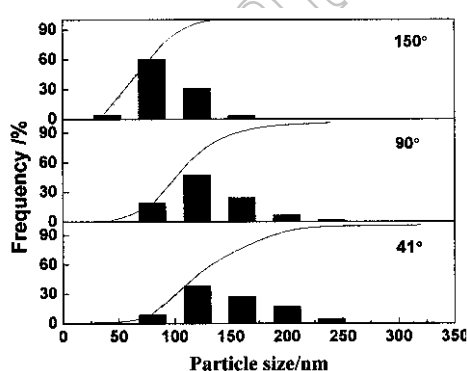


图 6 超细硫酸钡的粒径分布与撞击角度关系
Fig. 6 Relations between the impinging angle and the particle size distribution of BaSO_4

表 2 撞击速度对硫酸钡颗粒的影响

Table 2 Effect of the impinging velocity on barium sulfate particles						
Velocity/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.25	0.33	0.41	0.50	0.58	0.66
Specific surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	53.31	58.03	70.05	65.42	66.47	63.36
Mean particle size/nm	146.2	142.8	123.4	106.2	97.5	90.1

表 3 撞击角度对硫酸钡颗粒的影响

Table 3 Effect of the impinging angle on barium sulfate particles					
Angle/ $^\circ$	41	66	90	120	150
Specific surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	56.72	61.21	65.42	61.71	63.19
Mean particle size/nm	149.4	128.0	106.2	104.7	94.6

3.3.2 撞击角度的影响

考察了在 $0.5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度下,不同角度撞击时的制备效果.撞击角度较小时,撞击区的

湍动程度较小, 液流以 "Y" 形流下, 随着角度的增大, 对撞明显加强, 在中心形成椭圆形液面. 图 7 是不同角度撞击得到粉体的 TEM 照片, 而图 6 则给出粉体的尺寸分布.

从表 3 的数据中可以看到, 当撞击角度在 90° 以后, 粉体的粒径 $<110\text{nm}$, 且粒径减小程度降低, 说明撞击角度对湍动程度有一定的影响. 如果要获得较好的撞击效果, 需要使撞击角度达到一定的数值, 一般采用 90° 的角度.

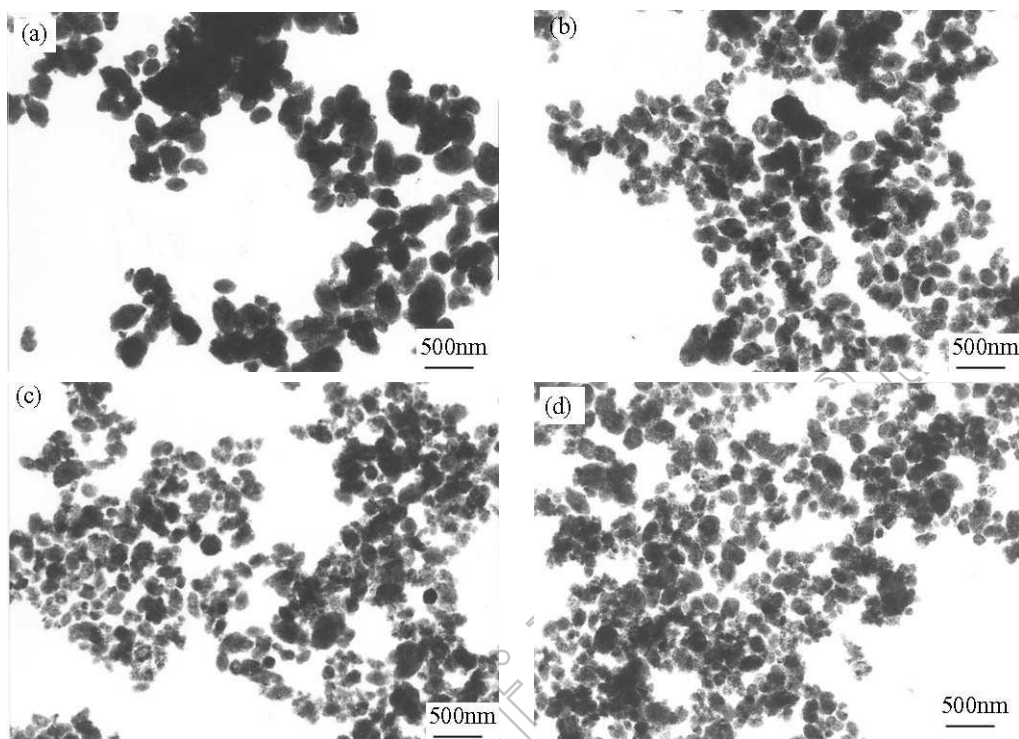


图 7 不同角度下制备的超细硫酸钡的 TEM 照片

Fig. 7 TEM photographs of BaSO_4 prepared at different angles

(a) 41° ; (b) 66° ; (c) 120° ; (d) 148°

3.4 撞击流反应器制备超细粉体机理分析

超细粒子从液相中析出并形成是由两个过程构成的, 一是核的形成过程; 二是核的长大过程. 当成核速率大于生长速率时, 有利于超细粒子的形成; 当成核速率小于生长速率时, 有利于生成大而少的粗粒子, 因此, 为了获得超细粒子, 必须保证成核速率大于生长速率^[12]. 过饱和度对成核速率和生长速率均有影响, 随着过饱和度的增大, 成核速率与生长速率均呈增大趋势, 但成核速率增大更快; 随过饱和度的增大, 析出晶粒半径变小. 所以, 过饱和度大且均匀的反应体系有利于形成超细粒子.

可以看到, 撞击流微反应器通过在撞击区域的激烈撞击, 具有两个作用, 其一提供充分的微观混合效果, 使得反应体系在瞬间达到均匀的过饱和度; 其二通过形成超薄液面或者雾状液滴, 可以提供微小的反应环境, 从而有利于形成细小均匀的颗粒. 对比前期实验, 撞击流微反应器制备得到的硫酸钡粉体的性质优于添加了分散剂的直接沉淀法制备得到的粉体的性质^[10,13].

4 结论

1. 使用撞击流微反应器制备得到了平均粒径 90~110nm, 粒度分布比较均匀的超细硫酸钡颗粒. 颗粒的形貌为椭球型, 颗粒之间的边界比较清晰, 在乙醇中的分散性能良好.

2. 撞击流的速度和角度对撞击后的混合效果有一定的影响, 湍动的程度直接影响反应制备的粉体的性质. 采用 $>0.5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度, 撞击角度 $>90^\circ$ 时, 具有比较好的混合效果, 粉体平均粒径约 100nm, 比表面积约 $60\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

参考文献

- [1] Qi L M, Ma J M, *et al.* *Colloids and Surfaces*, 1996, **108**: 117–126.
- [2] Gan L M, Zhang L H, *et al.* *Material Chemistry and Physics*, 1995, **40**: 94–98.
- [3] 周鸿顺, 杨荣榛 (ZHOU Hong-shun, *et al.*). 陕西师范大学学报 (自然科学版) (Journal of Shanxi Normal University(Natural Science Edition)), 1998, **26(3)**: 71–73.
- [4] 王晓辉, 蒋斌波, 陈纪忠 (WANG Xiao-hui, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20(4)**: 801–807.
- [5] Mark S, Julian E, Sean D. *Langmuir*, 2002, **18(12)**: 5023–5026.
- [6] Chen G G, Luo G S. *Powder Technology*, 2004, **139**: 180–185.
- [7] UCHIDA M, SUE A. *Journal of Mater. Sci. Lett.*, 2002, **15**: 1373–1374.
- [8] Chen J F, Shen Z G, Liu F T. *Scripta Materialia*, 2003, **49(6)**: 509–514.
- [9] Wang S J, Devahastin S, Mujumdar A S. *Applied Thermal Engineering*, 2005, **25**: 253–269.
- [10] Zhou H Z, Wu G H, Zhu S L. 2nd Chinese National Chemical and Biochemical Engineering Annual Meeting, Peking, China, 2005.
- [11] 张立德. 超微粉体制备与应用技术, 第一版. 北京: 中国石化出版社, 2001. 237–239.
- [12] 徐华蕊, 李凤生, 陈舒林, 等 (XU H R, *et al.*). 化工进展 (Chemical Industry and Engineering Progress), 1996, **(5)**: 29–31.
- [13] 周洪兆, 朱慎林 (ZHOU H Z, *et al.*). 机械工程材料 (Materials for Mechanical Engineering), 2005, **29(4)**: 17–19.

Preparation of Ultrafine Barium Sulfate in Impinging Streams Microreactor

WU Guo-Hua, ZHOU Hong-Zhao, ZHU Shen-Lin

(Department of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: PAANH_4 was used as dispersant to improve the dispersibility of particles. The velocity and angle of the impinging streams were investigated to obtain the optimum conditions. Ultrafine barium sulfate particles were prepared in the impinging streams microreactor. The ultrafine particles were characterized by XRD, TEM, and BET. The results indicate that micromixing and homogeneous supersaturation of the reaction are enhanced by impinging streams. The product is obtained as particles with mean size of 100nm and specific surface area of $60\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Key words impinging streams; microreactor; ultrafine barium sulfate