



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101858043 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201010166276. 9

审查员 邹鑫

(22) 申请日 2010. 04. 30

(73) 专利权人 湖北达雅化工技术发展有限公司

地址 434000 湖北省荆州市北京路 109 号

(72) 发明人 杨建红 徐振明 陈学俊 徐丹

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限公司 42104

代理人 马辉

(51) Int. Cl.

D21H 21/10 (2006. 01)

C01B 35/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1613759 A, 2005. 05. 11,

CN 1413168 A, 2003. 04. 23,

CN 1846845 A, 2006. 10. 18,

JP 2003010845 A, 2003. 01. 14,

CN 1424463 A, 2003. 06. 18,

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种稳定的高比表面积硼硅溶胶的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种稳定的高比表面积硼硅溶胶的制备方法,由水玻璃和硼盐的混合溶液用强酸性阳离子树脂首先去除阳离子,然后经碱化、熟化、稳定、净化浓缩及保护稳定处理而制得稳定的高比表面积硼硅溶胶,其比表面积高达 900 ~ 1400m²/g,溶胶粒径在 2. 0 ~ 3. 0nm 之间,S 值小于 30%。本发明的制备方法条件易于控制,重复性好,适于工业化大生产而且所得硅溶胶极为稳定,不易胶凝,储存性好,可在造纸过程中用作助留助滤剂,亦可在石油化工、轻纺及环保等工程或部门中广泛应用。

1. 一种稳定的高比表面积硼硅溶胶的制备方法,它包括以下步骤:

(1) 酸化:将 SiO_2 质量百分含量为 1%~10% 的水玻璃和硼盐按硅原子和硼原子的质量之比为 6~40:1 混合后,再过强酸性阳离子交换树脂柱或直接和强酸性阳离子交换树脂混合搅拌处理,去除金属离子得到稀硼硅酸;

(2) 碱化:将 (1) 中得到的稀硼硅酸加入到碱中得到硼硅溶胶;

(3) 熟化:将 (2) 中得到的硼硅溶胶在 20~70℃ 下反应 0.5~6h 得熟化的硼硅溶胶;

(4) 稳定处理:将 (3) 中熟化的硼硅溶胶用强酸性阳离子交换树脂处理至 pH 为 7.0~8.5,再加入稳定剂调节硼硅溶胶的 pH 为 9~10.0;所述的稳定剂为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、十二烷基三甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基氢氧化铵、LiOH、一乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺中的一种或多种;

(5) 净化浓缩:将 (4) 中稳定处理的硼硅溶胶进行超滤得到净化硼硅溶胶,再超滤浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 10~20%,或者采用蒸馏的方法将净化硼硅溶胶浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 10~20%;

(6) 胶体的保护稳定:在 (5) 中浓缩硼硅溶胶中加入溶胶质量 0.005%~0.1% 的胶体保护剂,搅拌均匀即得稳定的高比表面积硼硅溶胶。

2. 根据权利要求 1 所述的一种稳定的高比表面积硼硅溶胶的制备方法,其中步骤 (2) 中所述的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂或氨水。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种稳定的高比表面积硼硅溶胶的制备方法,其中所述的硼盐为硼酸钠、硼酸钾、偏硼酸钾、四硼酸钾、硼酸铵、过硼酸钠、偏硼酸钠、偏硼酸钡或硼酸锰中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的一种稳定的高比表面积硼硅溶胶的制备方法,其中所述的胶体保护剂为多糖的羧甲基、羧丙基、羧丁基、磺乙基和磺丙基的钾盐或钠盐,以及海藻酸钠盐或钾盐、聚丙烯酸钠盐或钾盐、聚乙烯醇、聚乙二醇、直链淀粉中的一种或几种。

5. 根据权利要求 4 所述的一种稳定的高比表面积硼硅溶胶的制备方法,其中所述的多糖为半纤维素、纤维素、淀粉、瓜耳胶、壳聚糖或甲壳素。

一种稳定的高比表面积硼硅溶胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硼硅溶胶的制备方法,特别是涉及一种以水玻璃和硼盐为原料制备稳定的高比表面积硼硅溶胶的制备方法。

背景技术

[0002] 二氧化硅溶胶是指二氧化硅在水中的分散体系,它可以和阳离子淀粉组成二元微粒助留助滤体系(Compozil 系统)而用于在造纸工业中作为一种优良的助留助滤剂。作为助留助滤剂它能显著改善细小纤维的留着率和纸张匀度以及提高网部的滤水性和压榨部的脱水速度。自 20 世纪 80 年开发出 Compozil 系统以来,由于其助留助滤效果好又适用于高速纸机,因此硅溶胶用于造纸得到迅猛发展,目前世界 60% 的纸机使用二氧化硅溶胶/阳离子淀粉二元体系作为助留助滤剂。

[0003] 传统的离散型的二氧化硅溶胶不适于用作二元体系助留助滤剂中的微粒组分。用于造纸的二氧化硅溶胶需要的是结构型的硅溶胶,该种溶胶胶体粒径越小越好,一般小于 10nm 最好小于 3nm,其比表面积大于 $270\text{m}^2/\text{g}$,最好要大于 $800\text{m}^2/\text{g}$,并且溶胶粒子要有一定程度的凝聚(S 值 $< 30\%$),粒子粒度分布范围较宽,带有较多的负电荷并有很好的储存稳定性能。这样的溶胶具有商业价值,可与阳离子絮凝剂共同使用,具有优异的助留助滤性能。

[0004] 硅溶胶的制备的方法众多,其中使用最普遍的方法是离子交换法,该法是将水玻璃经离子交换树脂交换除去阳离子、再经增粒、浓缩等步骤制得。但是采用这种方法制得的硅溶胶粒径较大,一般大于 10nm 且是单分散型的,不适于用作造纸助留助滤剂使用。也有一些专利如美国纳尔科化学公司专利 CN1281490C,介绍了一种比表面积为 $700\text{--}1100\text{m}^2/\text{g}$, S 值 20-50 的硅溶胶,其浓度可达 7wt% -14wt%,甚至可达 15wt% 及更高,但其不稳定,仅能在室温稳定保持 30 天左右,故不适于商业化应用。

[0005] 要得到稳定的小粒径高比表面积硅溶胶常采用对纳米 SiO_2 粒子表面改性的方法。瑞典埃卡·诺贝尔公司专利 CN1029950C“硅溶胶,生产硅溶胶的方法及硅溶胶的用途”介绍了一种硅溶胶,其制备中采用了铝改性的方法。硅溶胶由水玻璃溶液依次经过酸化、碱化、颗粒生长和铝表面改性而制得,它含有高含量的微粒凝胶, S 值在 8% -45% 之间,铝改性程度为 2-25%,比表面积在 $750\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$,溶胶浓度可达 15% 且较稳定。铝改性硅溶胶在国外已实现商品化,但铝改性硅溶胶性能还有进一步提升空间,如将比表面积应可提高到 $> 1000\text{m}^2/\text{g}$,这样其助留助滤效果更佳。

[0006] 目前对硅溶胶粒子的表面稳定也采用硼盐处理的方法,利用该法改性得到的硅溶胶具有更好的助留助滤效果。专利 W099/16708 报道了一种胶体硼硅酸盐的制备,其过程为 1.032g/ml-1.046g/ml 的稀硅酸在搅拌下加入用 NaOH 和硼砂溶液构成的尾料中制得,该溶胶的比表面积可达 $1000\text{--}1210\text{m}^2/\text{g}$, S 值 20-40,该稀硼硅酸盐胶体比表面积更大可以用于造纸助留助滤剂。但该专利产品溶胶浓度稀,不适于商品化。专利 CN1259238C 报道了一种硼改性硅溶胶的制备方法,其采用强酸性阳离子交换树脂酸化水玻璃后,再经碱化、熟化和

超滤浓缩而制得,硼改性在强酸性阳离子交换树脂酸化水玻璃后进行,所得硅溶胶比表面积在 $800\sim 1060\text{m}^2/\text{g}$, S 值在 10-45% 之间,浓度可达 15% 以上,稳定时间 6 个月到 1 年。专利 CN1259238C 则报道了一种微粒造纸助留助滤剂的制备方法,该方法是将稀水玻璃经阳离子树脂酸化,再碱化、熟化、硼改性和浓缩而制得,所得硅溶胶产品的含量 $\geq 15\%$,平均粒径 $3\sim 5\text{nm}$,比表面积 $\geq 800\text{m}^2/\text{g}$,负电荷密度 $0.9\sim 1\text{meq/g}$,S 值小于 30%。尽管硼改性硅溶胶助留助滤效果较好,但还存在一些问题,如硼改性的硅溶胶浓缩操作麻烦时间长,改性反应不完全;储存过程中随时间的增加溶胶粒子粒径会逐渐增长,这导致比表面积逐渐下降,助留助滤效果变差,这些导致了硼改性硅溶胶目前还没能实现商品化。因此现有的硼改性硅溶胶制备技术还有待进一步改进和完善。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于解决当前硼改性硅溶胶制备的不足,提供一种适于商业应用的具有稳定的高比表面积硼硅溶胶的制备方法。

[0008] 实现本发明目的的技术方案是:它包括以下步骤:

[0009] (1) 酸化:将 SiO_2 质量百分含量为 1%~10% 的水玻璃和硼盐按硅原子和硼原子质量之比为 6~40:1 混合后,再过强酸性阳离子交换树脂柱(H^+ 型)或直接和强酸性阳离子交换树脂(H^+ 型)混合搅拌处理去除金属离子得 pH 值为 1.0~3.5 的稀硼硅酸;

[0010] (2) 碱化:将 (1) 中的稀硼硅酸加入到碱中得到 pH 值为 8.5~10 的硼硅溶胶;

[0011] (3) 熟化:将 (2) 中硼硅溶胶在 $20\sim 70^\circ\text{C}$ 下反应 0.5~6h 得熟化的硼硅溶胶;

[0012] (4) 稳定处理:将 (3) 中熟化的硼硅溶胶用强酸性阳离子交换树脂(H^+ 型)处理至 pH 为 7~8.5,再加入稳定剂调节硼硅溶胶的 pH 为 9~10.0。

[0013] (5) 净化浓缩:将 (4) 中稳定处理的硼硅溶胶采用超滤的方法净化硼硅溶胶,再超滤浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 10~20%,或者采用蒸馏的方法将净化硼硅溶胶浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 10~20%。

[0014] (6) 胶体的保护稳定:将 (5) 中浓缩硼硅溶胶中加入溶胶质量 0.005%~0.1% 的胶体保护剂,搅拌均匀即得稳定的高比表面积硼硅溶胶。

[0015] 上述步骤 (2) 中所述的碱为水玻璃、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨水或它们的混合物。

[0016] 上述步骤 (1) 中所述的硼盐为硼酸钠、硼酸钾、偏硼酸钾、四硼酸钾、硼酸铵、硼酸、氧化硼、过硼酸钠、偏硼酸钠、偏硼酸钡和硼酸锰中的一种或几种。

[0017] 上述步骤 (4) 所用的稳定剂为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、十二烷基三甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基氢氧化铵等季铵碱及 LiOH 、一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺或其混合物。

[0018] 上述步骤 (6) 中所用的胶体保护剂为半纤维素、纤维素、瓜耳胶、淀粉、壳聚糖以及甲壳素的羧甲基、羧丙基、羧丁基、磺乙基和磺丙基的钾盐或钠盐,以及海藻酸钠或钾盐、聚乙烯醇、聚乙二醇、直链淀粉、聚丙烯酸钠或钾盐中的一种或几种。

[0019] 本发明以水玻璃和硼盐为原料,首先用 H^+ 型强酸性阳离子树脂处理二者的混合溶液,得到的新生态硅酸和硼酸立即发生反应生成硼硅溶胶,然后经碱化、熟化、稳定、净化浓缩及稳定保护处理而制得高度稳定的高比表面积硼硅溶胶。本发明的制备方法条件易于控

制,重复性好,适于工业化大生产而且所得硅溶胶极为稳定,不易胶凝,储存性好,且比表面积高达 $900 \sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$,溶胶粒径在 $2.0 \sim 3.0 \text{ nm}$ 之间, S 值小于 30%,可在造纸过程中用作助留助滤剂,亦可在石油化工、轻纺及环保等工程或部门中广泛应用。

具体实施方式

[0020] 以下通过具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明的保护内容不局限于以下实施例。

[0021] 以下实施例中所用百分浓度均为质量百分比浓度。

[0022] 实施例 1:将硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 8.0g 溶于 1000ml SiO_2 质量百分含量为 6% 的水玻璃 (模数 3.2) 中,所得溶液过 732[#] 强酸性阳离子交换树脂柱 (H^+ 型) 去除金属离子得稀硼硅酸 1240ml, pH 值为 2.14;在搅拌下将稀硼硅酸缓慢加入到 60ml 1.5M NaOH 溶液中得到 pH 值为 8.97 的硼硅溶胶,接着在 50°C 下搅拌反应 1h,然后冷却到室温,再将所得硼硅溶胶用 732[#] 强酸性阳离子交换树脂 (H^+ 型) 处理至 pH 为 7.2,过滤除去树脂后在搅拌下加入 4% 的十六烷基三甲基氢氧化铵水溶液调硼硅溶胶的 pH 为 9.46,将此硼硅溶胶用去离子水稀释 1 倍再超滤净化并浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 16.5%,接着加入 4ml 1% 的海藻酸钠水溶液,搅拌均匀得稳定的高比表面积硼硅溶胶。其比表面积为 $1309 \text{ m}^2/\text{g}$, S 值 17.5%,溶胶平均粒径 2.08 nm ,室温稳定时间大于 1 年。

[0023] 实施例 2:将硼酸 1.15g 溶于 720ml SiO_2 质量百分含量为 3% 水玻璃 (模数 3.6) 中,所得溶液直接和强酸性阳离子交换树脂 (H^+ 型) 混合搅拌处理去除金属离子使溶液 pH 值为 1.72,迅速滤去树脂,在搅拌下将所得稀硼硅酸慢慢加入到 90ml SiO_2 质量百分含量为 8% 的水玻璃 (模数 3.6) 及 50ml 4.8% 的硼砂水溶液的混合液中得到 pH 值为 8.75 的硼硅溶胶,接着在 65°C 下搅拌反应 0.5h,然后冷却到室温,再将所得硼硅溶胶用 732[#] 强酸性阳离子交换树脂 (H^+ 型) 处理至 pH 为 7.5,迅速过滤除去树脂后在搅拌下缓慢加入 2M LiOH 水溶液调硼硅溶胶的 pH 为 9.0,将此硼硅溶胶超滤净化并浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 8% 左右,再蒸馏浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 15.8%,接着加入 3.8ml 1% 的羧甲基纤维素钠,搅拌均匀即得稳定的高比表面积硼硅溶胶。其比表面积为 $957 \text{ m}^2/\text{g}$, S 值 22.8%,溶胶平均粒径 2.85 nm ,室温稳定时间大于 1 年。

[0024] 实施例 3:将四硼酸钾 ($\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.17g 溶于 400ml SiO_2 质量百分含量为 8% 水玻璃 (模数 3.2) 中,所得溶液直接和 732[#] 强酸性阳离子交换树脂 (H^+ 型) 混合搅拌处理去除金属离子使溶液 pH 值为 1.09,迅速滤去树脂;在搅拌下将所得稀硼硅酸慢慢加入到 15ml 2M 的 KOH 溶液和 60ml 4% 的四硼酸钾水溶液的混合液中得到 pH 值为 9.5 的硼硅溶胶,接着将硼硅溶胶在 25°C 下搅拌反应 6h,再将所得硼硅溶胶用 732[#] 强酸性阳离子交换树脂 (H^+ 型) 处理至 pH 为 8.2,迅速过滤除去树脂后在搅拌下加入溶有 8% 三乙醇胺的 2M LiOH 水溶液调硼硅溶胶的 pH 为 9.7,将此硼硅溶胶稀释 2 倍超滤净化并浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 8% 左右,再蒸馏浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 17.6%,接着加入 8ml 含有 1% 聚乙烯醇的 1% 羧丙基壳聚糖水溶液,搅拌均匀即得稳定的高比表面积硼硅溶胶。其比表面积为 $917 \text{ m}^2/\text{g}$, S 值 23.6%,溶胶平均粒径 2.98 nm ,室温稳定时间大于 1 年。

[0025] 实施例 4:将偏硼酸钠 ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 2.0g 和偏硼酸钡 ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 2.21g 溶于 600ml SiO_2 质量百分含量为 5% 水玻璃 (模数 2.7) 中,所得溶液过 732[#] 强酸性阳离子

交换树脂柱(H^+ 型)去除金属离子得稀硼硅酸 710ml, pH 值为 1.63;在搅拌下将稀硼硅酸加入到 40ml 1M 氢氧化锂和 110ml 3% 的偏硼酸钠水溶液得到 pH 值为 8.86 的硼硅溶胶,接着在 40℃ 下搅拌反应 2h,然后冷却到室温,再将所得硼硅溶胶用 732[#] 强酸性阳离子交换树脂(H^+ 型)处理至 pH 为 7.0,迅速过滤除去树脂后在搅拌下加入 5% 的四丁基氢氧化铵水溶液调硼硅溶胶的 pH 为 9.50,将此硼硅溶胶稀释 2 倍后超滤净化并浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 17%,接着加入 6ml 含 0.5% 羧甲基淀粉的 1% 聚乙二醇水溶液,搅拌均匀即得稳定的高比表面积硼硅溶胶。其比表面积为 $1061m^2/g$, S 值 25.5%,溶胶平均粒径 2.57nm,室温稳定时间大于 1 年。

[0026] 实施例 5:将氧化硼 (B_2O_3) 1.03g 溶于 300ml SiO_2 质量百分含量为 8% 水玻璃(模数 2.4)中,所得溶液过 732[#] 强酸性阳离子交换树脂柱(H^+ 型)去除金属离子得稀硼硅酸 360ml, pH 值为 3.26;在搅拌下将稀硼硅酸加入到 25ml 2M 氨水中得到 pH 值为 9.7 的硼硅溶胶,接着在 50℃ 下搅拌反应 1.5h,然后冷却到室温,再将所得硼硅溶胶用 732[#] 强酸性阳离子交换树脂(H^+ 型)处理至 pH 为 8.0,迅速过滤除去树脂后在搅拌下加入含有 5% 四乙基氢氧化铵的 1M LiOH 水溶液调硼硅溶胶的 pH 为 9.30,将此硼硅溶胶用去离子水稀释 2 倍后超滤净化并浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 11.5%,接着加入 7ml 含 0.1% 羧甲基甲壳素的 1% 聚乙烯醇水溶液,搅拌均匀即得稳定的高比表面积硼硅溶胶。其比表面积为 $1242m^2/g$, S 值 28.9%,溶胶平均粒径 2.20nm,室温稳定时间大于 1 年。

[0027] 实施例 6:将过硼酸钠 ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$) 3.28g 溶于 500ml SiO_2 质量百分含量为 6% 水玻璃(模数 3.6)中,所得溶液过 732[#] 强酸性阳离子交换树脂柱(H^+ 型)去除金属离子得稀硼硅酸 590ml, pH 值为 2.69;在搅拌下将稀硼硅酸加入到溶有 1.95g 硼酸铵 ($NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$) 的 200ml SiO_2 质量百分含量为 3% 的水玻璃(模数 3.2)中得到 pH 值为 9.25 的硼硅溶胶,接着在 30℃ 下搅拌反应 3h,然后冷却到室温,再将所得硼硅溶胶用 732[#] 强酸性阳离子交换树脂(H^+ 型)处理至 pH 为 7.5,迅速过滤除去树脂后在搅拌下加入含有 4% 四甲基氢氧化铵的 5% 十二烷基三甲基氢氧化铵水溶液调硼硅溶胶的 pH 为 9.20,将此硼硅溶胶用去离子水稀释 1 倍后超滤净化,重复此步两次后 50℃ 减压蒸馏浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 19.4%,接着加入 4ml 含 0.5% 丙烯酸钠的 1% 的直链淀粉水溶液,搅拌均匀即得稳定的高比表面积硼硅溶胶。其比表面积为 $939m^2/g$, S 值 25.3%,溶胶平均粒径 2.91nm,室温稳定时间大于 1 年。

[0028] 实施例 7:将硼酸铵 ($NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$) 2.91g 溶于 500ml SiO_2 质量百分含量为 6% 水玻璃(模数 3.2)中,所得溶液过 732[#] 强酸性阳离子交换树脂柱(H^+ 型)去除金属离子得稀硼硅酸 600ml, pH 值为 2.44;在搅拌下将稀硼硅酸加入到 95ml SiO_2 质量百分含量为 6% 水玻璃(模数 3.2)中得到 pH 值为 8.99 的硼硅溶胶,接着在 45℃ 下反应 1h,然后冷却到室温,再将所得硼硅溶胶用 732[#] 强酸性阳离子交换树脂(H^+ 型)处理至 pH 为 7.0,迅速过滤除去树脂后在搅拌下加入含有 1% 十二烷基三甲基氢氧化铵的 2M LiOH 水溶液调硼硅溶胶的 pH 为 9.5,将此硼硅溶胶用去离子水稀释一倍后超滤净化,重复此步三次后 50℃ 减压蒸馏浓缩至 SiO_2 质量百分含量为 18.5%,接着加入 8ml 含 0.4% 羧甲基纤维素钾的 0.5% 海藻酸钠水溶液,搅拌均匀即得稳定的高比表面积硼硅溶胶。其比表面积为 $1356m^2/g$, S 值 20.3%,溶胶平均粒径 2.01nm,室温稳定时间大于 1 年。