

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20620141151442

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

## 二氧化硅气凝胶生产工艺开发

Development of Silica Aerogel Production Technology

刘群鸿

指导老师: 李军教授

企业导师姓名: 陈鸿博

企业导师单位: 福建宇诚环保科技有限公司

专业名称: 化学工程

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2017 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

## 摘要

二氧化硅气凝胶, 因其在孔结构等多方面的优异性能, 在许多领域具有重要的应用, 如高端保温材料。虽然其可大规模用作涂料消光剂、催化剂载体、医药负载、食品营养元素负载、香料缓释剂等, 然而由于规模化生产的技术问题及生产成本, 目前二氧化硅气凝胶实际尚未大规模应用。以水玻璃为硅源制备二氧化硅, 其来源广泛、成本低廉, 已成为产量最高的生产工艺。但目前行业中以该方法制备的二氧化硅性能低下, 污水排放严重。为此, 本研究在课题组前期以水玻璃为硅源的间歇加压碳化法、间歇及连续超临界二氧化碳干燥法研究制备二氧化硅气凝胶的基础上, 开发连续的加压碳化反应以及新的连续超临界干燥方法和装置。通过这两个连续工艺的创新, 解决硫酸法的污水排放和超临界干燥的技术和生产成本问题。

采用水玻璃作为硅源, 研究、开发一种连续的加压碳化反应方法及其装置。通过调节反应液浓度、反应压力、注射压差、喷头孔径、老化压力等参数, 考察其对样品的比表面积、孔径、孔容等性能指标的影响。结果表明: 当反应液浓度为  $0.75 \text{ mol/L}$  时, 二氧化硅的孔容最高达到  $5.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

研究连续的加压碳化法副产物碳酸氢钠的回收, 并探索其作为石英砂熔融制备水玻璃的原料。通过探索水洗条件, 优化水洗工艺, 得到初步的洗涤参数: 在反应时选用模数为 3.5 的水玻璃, 浓度配成  $0.75 \text{ mol/L}$  作为反应液, 既不影响产品性能也可减少水能耗; 洗涤前水凝胶  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  预热  $0.5 \text{ h}$ ; 洗涤四次。

以上述滤饼为干燥原料, 研究、开发一种连续超临界干燥方法及其装置。采用超临界连续干燥, 得到堆密度为  $0.0262 \text{ g/cm}^3$  的二氧化硅气凝胶, 生产过程效率高、产品稳定、装置易于工业化放大。最后将制得的产品用于涂料消光剂, 并提出透光率的评价指标; 产品的消光率( $80.67\%$ )、透光率( $87.70\%$ )均表现出优秀的性能。

本研究从原料反应、盐的回收及凝胶干燥, 对整个生产工艺进行系统研究, 在关键部分进行创造开发, 实现整个生产工艺的连续化运行、环境友好, 为最终形成整套生产高性能二氧化硅气凝胶的工艺技术提供指导。

**关键词:** 二氧化硅气凝胶; 连续碳化; 洗涤; 超临界干燥

## Abstract

Silica aerogel has potential applications in wide areas due to its specific properties, for example, it has been used as a super thermal insulation material. It can also be used as the matting agent, catalyst, carriers for catalyst, flavors and fragrances, food, and so on, but the uses have been limited due to the technical and cost problems. The production of silica powders with sodium silicate has been an economic route, however, the normal product of silica has poor performance, and even worse, it causes large sewage discharge, leading to big environmental problem. In this study, on the basis of our group's previous investigation of a batch high pressure carbonation process and supercritical drying (both batch and continuous processes), we proposed a continuous high pressure carbonation process and a novel continuous supercritical drying process for producing silica aerogel to resolve the mentioned existing problems.

By using the sodium silicate as the raw material, a continuous high pressure carbonation process was proposed and established. The operation parameters such as the solution concentration, reaction pressure and pressure difference, nozzle size, aging pressure and so on were investigated to find the effect on the silica aerogel properties like specific surface area, pore size and pore volume. Results showed that when the concentration of solution was 0.75 mol/L, the pore volume as high as 5.2 cm<sup>3</sup>/g could be achieved.

The recovery of the side product sodium hydrogen carbonate was investigated to use it as a raw material to produce sodium silicate with quartz sand. Through the research, we found the preliminary washing parameters: the sodium silicate modulus of 3.5, concentration of 0.75 mol/L (it not only kept the quality of silica product but also reduced the consumption of water), preheat of the hydrogel at 70 °C for 0.5 h, and washing four times.

With the use of the filtrate from the recovery process, a continuous supercritical drying process was proposed and established. The device showed high production efficiency, product stability, and easy scale up. Finally, the product was used as a

matting agent; a new index was also proposed for characterizing the transporence. Results showed excellent extinction index (80.67%) and transporence index (87.70%).

This work, through the systematic studies of the whole process, including the reaction, side product recovery, and product drying, and two typical novel designs in reaction and drying, realized an environmentally friendly production technology for silica aerogel. This provides the foundation for an industry scale production process.

**Keywords:** silica aerogel; continuous carbonation; washing; supercritical drying

<b>第一章 文献综述</b> .....	<b>1</b>
1.1 气凝胶材料简介.....	1
1.2 二氧化硅气凝胶的发展.....	2
1.3 二氧化硅气凝胶特性.....	3
1.3.1 孔道结构.....	4
1.3.2 密度 .....	5
1.3.3 疏水性 .....	5
1.4 二氧化硅气凝胶的应用.....	6
1.4.1 涂料工业.....	6
1.4.2 保温材料.....	9
1.4.3 吸附材料.....	11
1.4.4 催化剂载体.....	11
1.5 二氧化硅气凝胶制备方法.....	12
1.5.1 湿凝胶制备.....	13
1.5.2 气凝胶制备.....	17
1.6 本文立意及研究内容.....	23
<b>第二章 连续加压碳化反应</b> .....	<b>25</b>
2.1 前言 .....	25
2.2 实验部分.....	26
2.2.1 实验药品.....	26
2.2.2 实验设备.....	26
2.2.3 实验装置及操作流程.....	27
2.3 分析方法.....	30
2.3.1 材料表征方法.....	30
2.3.2 连续加压碳化反应转化率检测.....	30

2.4 实验结果与讨论.....	33
2.4.1 实验条件对二氧化硅的影响.....	33
2.4.2 硅酸钠转化率.....	35
2.5 小结 .....	36
<b>第三章 洗涤工艺优化及盐回收.....</b>	<b>37</b>
3.1 前言 .....	37
3.2 实验部分.....	37
3.2.1 实验药品.....	37
3.2.2 实验仪器及设备.....	38
3.2.3 实验流程.....	38
3.2.4 分析方法.....	38
3.3 实验结果与讨论.....	39
3.3.1 洗涤条件对洗涤液盐浓度的影响.....	39
3.3.2 洗涤液回收.....	42
3.4 小结 .....	43
<b>第四章 连续超临界干燥.....</b>	<b>44</b>
4.1 前言 .....	44
4.2 实验部分.....	45
4.2.1 实验药品.....	45
4.2.2 实验仪器.....	46
4.2.3 实验流程.....	47
4.2.4 材料表征方法.....	48
4.3 实验结果与讨论.....	49
4.4 小结 .....	52
<b>第五章 结论与建议.....</b>	<b>53</b>
<b>参 考 文 献 .....</b>	<b>55</b>
<b>攻读硕士学位期间发表的学术成果 .....</b>	<b>59</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>60</b>



厦门大学博硕士学位论文摘要库

---

## Contents

<b>Chapter 1 Literature Review .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Brief introduction of aerogel materials .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 History of silica aerogel .....</b>	<b>2</b>
<b>1.3 Characteristics of silica aerogel .....</b>	<b>3</b>
1.3.1 Pore structure .....	4
1.3.2 Density .....	5
1.3.3 Hydrophobicity .....	5
<b>1.4 Application of silica aerogel .....</b>	<b>6</b>
1.4.1 Coating industry .....	6
1.4.2 Insulation material.....	9
1.4.3 Adsorption material.....	11
1.4.4 Catalyst support.....	11
<b>1.5 Preparation method of silica aerogel.....</b>	<b>12</b>
1.5.1 Preparation of wet gel .....	13
1.5.2 Preparation of silica areogel.....	17
<b>1.6 The purpose and research content of this work .....</b>	<b>23</b>
<b>Chapter 2 A continuous pressurized carbonation process .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 Preface .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2 Experimental .....</b>	<b>26</b>
2.2.1 Experimental reagents.....	26
2.2.2 Experimental equipments.....	26
2.2.3 Experimental process .....	27
<b>2.3 Analysis methods.....</b>	<b>30</b>
2.3.1 Material characterization.....	30
2.3.2 Conversion test.....	30

<b>2.4 Results and discussion .....</b>	<b>32</b>
2.4.1 Effect of experimental conditions on silica.....	32
2.4.2 Sodium silicate conversion .....	35
<b>2.5 Summary.....</b>	<b>36</b>
<b>Chapter 3 Optimization of washing process and salt recovery .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Preface.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Experimental .....</b>	<b>37</b>
3.2.1 Experimental reagents.....	37
3.2.2 Experimental equipments.....	38
3.2.3 Experimental process .....	38
3.2.4 Analysis method.....	38
<b>3.3 Experimental results and discussion .....</b>	<b>39</b>
3.3.1 Effect of washing on the salt concentration .....	39
3.3.2 Washing liquor recovery .....	42
<b>3.4 Summary.....</b>	<b>43</b>
<b>Chapter 4 A continuous supercritical drying process .....</b>	<b>44</b>
<b>4.1 Preface.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2 Experimental .....</b>	<b>45</b>
4.2.1 Experimental reagents.....	45
4.2.2 Experimental equipments.....	46
4.2.3 Experimental process .....	47
4.2.4 Material characterization.....	48
<b>4.3 Experimental results and discussion .....</b>	<b>49</b>
<b>4.4 Summary.....</b>	<b>52</b>
<b>Chapter 5 Conclusion and suggestion.....</b>	<b>53</b>
<b>References .....</b>	<b>55</b>
<b>Related publications during the study .....</b>	<b>59</b>
<b>Aknowledgement.....</b>	<b>60</b>

## 第一章 文献综述

### 1.1 气凝胶材料简介

众所周知，物质通常存在三种状态，分别是：固态、液态和气态。液态和气态的密度相差 3~4 个数量级，另外液态和气态系统内的焓也有很大差别。然而，如图 1-1 所示，气凝胶(Aerogel)可能很大限度地填补液态和气态间存在的巨大间隙，它是一种具有丰富三维网状结构的材料<sup>[1-4]</sup>。研究发现，气凝胶不仅仅是特殊的功能性材料，同时也是一种新的物质形态<sup>[5]</sup>。一方面，气凝胶在宏观状态下展现出与其他状态本质上的不同。它像固态一样保持一种固定的体积和形态，同时其密度的范围从  $1000 \text{ kg/m}^3$ （达到固体的密度）到  $1 \text{ kg/m}^3$ （低于气体密度），在特性上展现巨大的变化。这是由于它如同泡沫般具有丰富的空隙结构，同时具有微观的纳米结构骨架和宏观的凝聚状态的双重结构特点。因此，气凝胶展现出丰富的特性，例如：超低的介电常数、超低的模数、超低的声波传递速度、超低的折光率、超低的导热系数、高的比表面积和超宽的密度及折射率调节范围<sup>[1, 3]</sup>。另一方面，胶体作为其除气、液、固态之外的另一种状态，上世纪 30 年代科学界开始对胶体和胶体结构感兴趣。当时 Kistler 充分证明了胶体是一种由固体和液相组成而两者间完全独立的物质<sup>[6]</sup>。换句话说，一旦液相从胶体中移除而不破坏胶体结构，固体的结构将被遗留下来保留其原本的形貌和体积，这就是原始的胶体<sup>[7]</sup>。在被定义后的这些年里，对气凝胶的研究主要关注的物质包括二氧化硅、几种非硅的氧化物、间苯二酚甲醛、碳化间苯二酚甲醛和其他的气凝胶复合材料<sup>[3]</sup>。

值得提出的是尽管采用特殊的干燥技术，如超临界流体干燥，由于整个合成过程存在的各种不确定因素，无法保证胶体结构完全地保存下来，同时由于超临界干燥条件苛刻，人们对气凝胶有更宽泛的定义，即在一种胶体孔内液体被气体取代（不单纯采用超临界干燥）并且很大程度保持其孔道和网络结构的材料统称为气凝胶材料<sup>[8, 9]</sup>。然而并没有具体定义要保存多少程度之前的结构，在干燥过程中胶体结构重排及塌陷是很正常的也是不可避免的现象<sup>[10]</sup>。

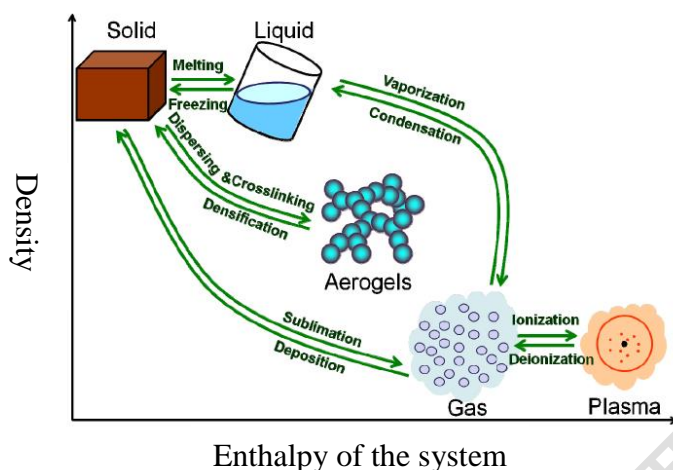


图 1-1 物质在不同状态间变化时的密度与焓的关系图<sup>[11]</sup>

Figure 1-1 The distribution and transition of different states

## 1.2 二氧化硅气凝胶的发展

在 1931 年, Kistler 在斯坦福大学首次合成了气凝胶, 他将液体从湿胶体中移除得到气凝胶。在报告中, 他提到“在 Prof. J. W. McBain 帮助和建议下, 我与 Mr. Charles 共同研究, 我们设计实验液体在胶体中被气体替代, 并且保证胶体结构尽量不塌陷。通过努力我们成功了<sup>[12]</sup>。”在这之前, 胶体的干燥是液体通过蒸发变成气体, 胶体的网状结构中会形成气-液界面, 由于巨大的表面张力导致孔道的严重塌陷, 只剩下部分足够坚固的骨架结构没有塌陷, 最后会形成坚硬的玻璃状物质, 称为干凝胶<sup>[13]</sup>。它的孔隙率只有原本的 50%。Kistler 在制备气凝胶时, 把避免孔道的结构塌陷作为研究的重点, 他采用了超临界流体置换胶体中的液体, 从而避免了气-液界面的产生。通过该方法, 他制备了 20~100 kg/m<sup>3</sup> 不同密度的二氧化硅气凝胶(Silica aerogel, SiO<sub>2</sub>), 也制备了气凝胶氧化铝、氧化钨和氧化锡等物质<sup>[14]</sup>。

在上世纪 50 年代, Monsanto 公司采用 Kistler 的方法制备出二氧化硅气凝胶并将其命名为 Santocel<sup>®</sup><sup>[15]</sup>。将研磨后的二氧化硅气凝胶用于颜料增稠和隔热材料中, 直到用四氯化硅气相法生产二氧化硅得到更低成本的产品, 该公司才停止二氧化硅气凝胶项目<sup>[16]</sup>。

在此之后的数十年, 法国的 Teichner 也重复了 Kistler 的水玻璃(硅酸钠溶

液)溶胶-凝胶过程<sup>[17]</sup>。1962年,法国政府希望他用多孔材料设计一个方法用来储存氧气作为火箭推进器。他和他的学生试图重复 Kistler 的实验,但是努力了几个星期之后只得到两个气凝胶样品。经过探索,后来他发现一种更快的方法制备二氧化硅气凝胶。他将正硅酸甲酯(TMOS)溶解在甲醇中,通过添加一定量的水控制其水解过程。方程式如 1-1 所示:



期间二氧化硅分子通过缩聚反应在乙醇中形成贯穿的网状结构。其中,二氧化硅气凝胶可以在乙醇的超临界条件( $T_c=239\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c=81\text{ bar}$  即  $8.1\text{ MPa}$ )下得到。该方法在上世纪 70 年代开始被应用。人们用该方法制备成几立方米成型的高透明二氧化硅气凝胶用于切伦科夫探测器中。切伦科夫探测器的广泛应用得益于气凝胶的研究和发展<sup>[18, 19]</sup>。

上世纪 80 年代,由于二氧化硅气凝胶密度及其他参数展现出极其优越的光传输性能、低热导率、良好的机械性能等,二氧化硅变成一个热门的不规则材料。巴斯夫公司在德国的路德维希港研究室中通过采用廉价的水玻璃和无机酸开发出了半透明/高透明的二氧化硅隔热材料<sup>[20, 21]</sup>。

### 1.3 二氧化硅气凝胶特性

人们对于气凝胶具有极大的兴趣,特别是二氧化硅气凝胶,主要是由于其不同寻常的固体材料特性。二氧化硅气凝胶的孔道结构、孔容、比表面积等结构参数都是许多研究者感兴趣的研究内容,典型性质如表 1-1 所示。

表 1-1 二氧化硅气凝胶的物理特性<sup>[22]</sup>

Table 1-1 Physical properties of silica aerogel

特性	数值	注释
表观密度	0.003~0.35 g/cm <sup>3</sup>	大部分密度为 0.1 g/cm <sup>3</sup>
比表面积	600~1000 m <sup>2</sup> /g	由氮气吸附-脱附仪测得
固含量	0.13~15%	主要为 5% (95% 孔隙率)
平均孔径	20 nm	由氮气吸附-脱附仪测得
原始粒径	2~5 nm	由电子显微镜测得
折射率	1.0~1.05	对于固体材料而言很低
热容	>500 °C	500 °C 开始破碎, 随温度升高加速塌陷 熔点>1200 °C
传热系数	(2.0~4.0)×10 <sup>-6</sup>	由超声法测得
绝缘常数	1.1	在固体材料中算很低的
声波速率	100 ms	在固体材料中算最低的

### 1.3.1 孔道结构

根据国际理论和应用化学联合会(IUPAC)对多孔材料的分类, 孔直径小于 2 nm 的称为微孔, 孔直径在 2~50 nm 之间的称为介孔, 孔直径大于 50 nm 的称为大孔。二氧化硅气凝胶同时拥有这三类孔, 但主要的孔径是介孔, 少部分为微孔<sup>[23]</sup>。二氧化硅气凝胶孔径分布为 5~100 nm, 相应的平均孔径为 20~40 nm, 其 BET 比表面积范围为 600~1000 m<sup>2</sup>/g, 孔隙率高达 99%。

值得注意的是, 二氧化硅气凝胶具有开放的、相互贯穿的孔道结构, 在丰富的孔道中, 流体可以在孔与孔之间流动, 或者停留在孔道内, 最终渗透到整个材料中。因为它的孔道结构, 人们将其应用于过滤中, 作为干燥的吸附剂或者废物储存舱, 同时二氧化硅气凝胶在很早就被作为优秀的催化剂及催化剂载体使用<sup>[24]</sup>。

至目前为止, 较为科学的分析气凝胶材料孔容、孔径及比表面积的是氮气吸附/脱附技术。该方法通过测量氮气的吸附量, 原则上可以通过吸附等温线检测

出孔道的尺寸形状,但是气凝胶的吸附等温线都非常相似。高倍率的扫描电子显微镜(SEM)和投射电子显微镜(TEM)技术可以检测出气凝胶中的微孔结构。然而这个方法也不是很精确,主要是与样品的制备过程有关,在检测前,气凝胶样品会因为静电负载而发生变化。用这些方法可以相对科学地估计气凝胶中的颗粒尺寸和孔尺寸。

### 1.3.2 密度

许多研究者关注水凝胶变为气凝胶过程的体积收缩。在密度计算上,通常用容积密度和骨架密度来评价二氧化硅气凝胶。容积密度( $\rho_b$ ):气凝胶的质量与体积之比。气凝胶颗粒体积收缩的百分数、孔体积和孔隙率计算公式如(1-2)、(1-2)、(1-3)所示。

$$V_s\% = \left(1 - \frac{V_a}{V_b}\right) \times 100 \quad (1-2)$$

$$\text{孔体积}(\text{cm}^3/\text{g}) = \left(\frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_s}\right) \quad (1-3)$$

$$\text{孔隙率} = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}\right) \times 100\% \quad (1-4)$$

其中,  $V_a$  和  $V_b$  分别是气凝胶和醇凝胶的体积;  $\rho_s$ 和 $\rho_b$ 分别是气凝胶的骨架密度和容积密度<sup>[22]</sup>。

### 1.3.3 疏水性

二氧化硅气凝胶可以根据需要合成疏水和亲水的材料。在二氧化硅气凝胶结构中,硅羟基极性基团(Si-OH)可以吸收水分子,因而表现出极大的亲水性。在气凝胶合成中,通过水解、缩聚成丰富的 Si-O 结构,之后用高温超临界干燥可得到疏水的样品,用低温超临界干燥可得到亲水的样品。在二氧化碳超临界干燥可得到亲水样品<sup>[23]</sup>。这产生不同样品的原因是在干燥过程中,高温干燥可使凝胶表面硅羟基与有机溶剂反应生成甲氧基团(-OCH<sub>3</sub>)表现为疏水性,而低温干燥则保持凝胶的硅羟基(-OH)而表现为亲水性。用红外光谱(FTIR)可以检测气凝胶的化学键,可证明这一结果。

目前有两种方法可提高二氧化硅气凝胶的疏水性。一方面在溶胶-凝胶过程中添加烷基化试剂提高气凝胶的疏水性,另一方面在干燥之后修改气凝胶表面的



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库