

文章编号 1000-2278(2013)03-0342-05

不同解胶剂对膨润土——水系统减水性能的研究

胡飞^{1,2} 熊伟^{1,3}

(1.国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心 2.景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院,江西 景德镇 3334033.; 3.景德镇陶瓷学院工商管理学院,江西 景德镇 333403)

摘 要

本文进行了不同减水剂对膨润土的解胶性试验。实验表明,无机减水剂三聚磷酸钠可以使钠基膨润土的含水率减至47%左右,九水偏硅酸钠可以使钠基膨润土的含水率减至52%左右。自制可以使钠基膨润土的含水率减至53%左右。而无机减水剂三聚磷酸钠和聚羧酸型减水剂的复配可以降低钠基膨润土含水率至41%左右,流速为18s。而三聚磷酸钠和pc-67的复配减水剂对于钙基膨润土的减水效果却不理想。

关键词 陶瓷减水剂; 聚合减水剂; 膨润土; 解胶; 粘土

中图分类号:TQ174.4*1 文献标识码:A

0 前言

陶瓷是以黏土等无机非金属矿物为原料,通过混炼、成形、煅烧而制成的产品。陶瓷产业是一种高能耗行业,而其总能耗的80%以上用于干燥和烧成^[1]。在喷雾干燥阶段每减少泥浆中1%的水量粉料的输出量可以增加5%^[2]。因此,坯体中水分含量越低,干燥和烧成所需时间越短,能量消耗越少,陶瓷产品生产的成本越低,坯体含水量低,还可以降低陶瓷工业废物排放,节能降耗^[3]。水分含量减少而泥浆粘度和流动性较好,还可避免出现缩釉等现象,提高产品的质量,这些都使陶瓷产业面对越来越高的市场需求具备足够的竞争力和发展前景。

陶瓷减水剂主要用于造泥、磨浆、制釉等工艺过程,能在保证泥浆釉料含水量低的同时使料浆具有良好流动性和稳定性^[4]。现有的减水剂大致可以分为无机、有机、聚合和复合减水剂四类。无机减水剂主要是无机电解质,一般为含有钠离子的无机盐,如氯化钠、硅酸钠、偏硅酸钠、六偏磷酸钠、碳酸钠、三聚磷酸钠

等,无机减水剂在水中可电离起调节电荷作用,无机减水剂由于受分子结构、相对分子质量等因素的影响,其作用十分有限,而且用量较大,影响了浆料性能;有机减水剂主要是低分子有机电解质类分散剂和表面活性剂分散剂,如柠檬酸钠、腐植酸钠、轻乙基乙二胺三乙酸钠、单宁酸钠、二萘甲烷等;聚合减水剂是一类高效减水剂,可以在合成中调节疏水基、亲水基的位置、大小、以及分子结构,因而对分散微粒表面覆盖及包封效果较好;复合减水剂是两种以上的减水剂的复配使用,如腐植酸盐-硅酸盐合成物,腐植酸盐-磷酸盐合成物,磷酸盐-硅酸盐合成物。

本文通过粘土的微观结构,通过加入不同市售常用减水剂对膨润土进行解胶实验,就粘土矿物的微观结构与减水剂的选择作出分析,提高减水剂在配方土中的使用性能。

1 实验部分

电子秤量200g物料,加入一定量的水和减水剂,球磨5~10分钟。市售常用无机减水剂主要有偏硅酸

收稿日期 2013-04-01

基金项目:中国人保留学人员科技活动项目择优资助(编号{2011}474)江西省青年科学家(井冈之星)培养对象计划(编号20112BCB23022)资助

钠、三聚磷酸钠,常用有机减水剂主要有腐植酸钠,聚合减水剂有 pc-67、GYLA。减水效果的表示方法有:

(1) 泥浆的流速(相对粘度)B 的计算公式为: $B=C/W$,其中 C 是 100ml 的浆液完全从涂-4 杯中流出所用的时间,W 是 100ml 的水完全从涂-4 杯中流出所用的时间。

(2) 泥浆的触变性以稠化度与厚化度表示,它等于泥浆在涂-4 杯中静置 30min 后完全流出的时间对静置 30s 后流出的时间的比值。

(3) 含水率的测定 称取一定量泥浆 W1,放入烘箱中干燥,烘箱温度 100 度左右,烘干后,将干燥后的泥料称重 W2,其含水量的计算公式为 $R=(W1-W2)/W1 \times 100\%$ 。

(4) 筛余量的测定 称取一定量泥浆 W4,放入 250 目筛中,加水使细颗粒过筛,留在筛中的颗粒干燥后称重 W5,筛余量 S 的计算公式为 $S=W5/W4 \times (1-R)$ 。

2 结果分析与讨论

2.1 膨润土微观结构对陶瓷用减水剂选择的影响

膨润土是以蒙脱石为主要成分的粘土矿物。蒙脱石的晶体由两个硅氧四面体(SiO_4)中间夹一个铝氧八面体 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 组成,每个晶层是由两层硅氧四面体夹着一层铝氧八面体。四面体的顶端氧指向结构层中央与八面体共用,并将三层联结在一起。C 轴方向的晶层的氧层与氧层的联系力很小,如图 1 所示。蒙脱石结构单元层之间的层间域构成了一个具有巨大内表面积的空间。按蒙脱石粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 计算,膨润土的外表面积只有十几到几十 m^2/g ,其内表面积可达 $600\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 。膨润土的吸湿膨胀性较强,能吸附几十倍于自身体积的水量。层间水分子含量增加,蒙脱石的层间距(d_{001})增大,变化范围大致为 $0.9\sim 2.1\text{nm}$ ^[5]。

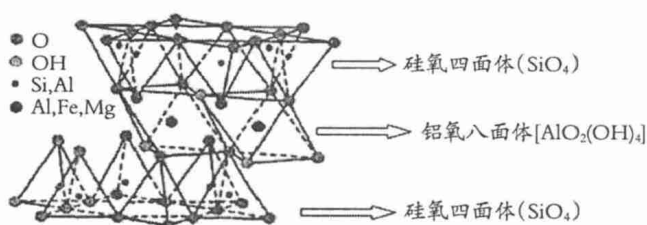


图 1 蒙脱石晶体结构

Fig.1 Crystalline structure of montmorillonite

由于蒙脱石晶体结构的层间具有非常强的吸附水分子的能力,使得对于膨润土的解胶不是简单的粘土-水系统的表面双电层的理论和静电稳定(空间位阻稳定)机制的问题。研究认为,在 600°C 以上煅烧膨润土,可以破坏蒙脱石晶体结构,使膨润土无法吸收层间水,从而减少泥浆的含水量。但是煅烧膨润土的方式不适合大生产规模,不适合陶瓷工业。因此,解决膨润土的减水,需要从胶体理论出发,通过不同市售减水剂对膨润土的解胶的影响作用,分析影响胶体流动性的主要原因,然后针对性地提出解胶方案。

市售减水剂对于膨润土的解胶实验研究如表 1 所示。由表 1 可知,三聚磷酸钠对膨润土粘土-水系统的解胶效果较好,其泥浆含水率最低,为 46.65%。而无机减水剂偏硅酸钠、聚合减水剂 GYLA 对膨润土形成流动良好的泥浆需要的含水量越为 52% 左右,这是因为有机聚合物电解质可以吸附在颗粒表面,形成一定的厚度,依靠高分子的溶剂化层,使其形成空间位阻。当粉体表面吸附层达 $8\sim 9\text{nm}$ 时,已吸附负电荷的粒子互相接近时,使它们互相滑动错开,有效地阻挡粒子的相互吸附而发生絮凝。而其他市售减水剂对膨润土形成流动良好泥浆需要更多的水分。单一的减水剂无法解决膨润土吸水膨胀的问题,复合减水剂的效果可以同时利用静电斥力作用和空间位阻作用,而提高泥浆的减水率^[6]。实验证明,当配合三聚磷酸钠和 pc-67 进行复配后的减水剂,可以达到较好的流速,见表 2 所示。

2.2 膨润土杂质离子对陶瓷用减水剂选择的影响

膨润土离子交换能力较强,在蒙脱石晶体结构中,八面体中的 Al^{3+} 和四面体中的 Si^{4+} 往往部分被 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 置换,其阳离子交换容量为 $50\sim 150\text{mmol/g}$ 。根据胶体理论可知,在粘土固/液分散系统中,若粘土粒子的表面电荷密度增大,胶团的双电层厚度加厚,胶粒和胶粒间的距离增加,分散系统的粘度降低,系统的 ζ 电位增加,粒子间的排斥力增大,稳定性提高,有效防止了胶粒间的团聚和沉淀,从而泥浆的流动性增加。如果在分散系统中双电层中主要是二价阳离子,那么双电层厚度就较薄,粒子间的引力较大,电荷密度也较小。

高价阳离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的吸引使整个胶粒的静电荷变低,因而斥力减少,引力增大, ζ 电位下降

表 1 市售减水剂对膨润土的解胶效果
Tab.1 Deflocculation results of commercially available water-reducing agents

添加剂种类	添加剂用量 (%)	泥料干重(m) 水(m)	筛余量 (%)	泥浆含水率 (%)	泥浆流动性(秒)
三聚磷酸钠	0.25	200:160	未测	46.5	可以倒出、无法测
	0.5	200:160	1.7	46.65	22s
pc-67	0.65	200:120	未测	未测	可以倒出、无法测
	0.75	200:160	1.75	47.1	61s 1/6 滞留
	0.5	200:160	1.7	51.95	无法测、滞留
9 水偏硅酸钠		200:200	1.27	51.65	18s
		200:100	未测	未测	很粘稠 ,无法倒出
	0.75	200:160	未测	未测	很粘稠 ,可以倒出但无法正常流动
		200:220	未测	未测	17s
	0.25	200:200	1.51	52.3	可以倒出、触变无法测
GYLA	0.7	200:200	未测	未测	无法倒出、无法测
	1.5	200:200	1.8	52.65	23s
	1.5	200:200	1.87	47.3	5s 2/3 滞留
	0.65	200:200	1.25	52.2	42s 3/4 滞留
	1.5	200:200	1.99	52.95	23s
	1.5	200:160	1.88	48.1	145s ,有少许滞留

表 2 不同离子的水化半径、水化膜分子数的比较^[7]
Tab.2 Hydrated radii and hydration numbers of different ions

离子种类	离子半径(Å)	水化后半径(Å)	水化膜中的水分子数
Ca ²⁺	1v.06	4.2	10
Mg ²⁺	0.78	4.4	12
Na ⁺	0.98	3.3	5

使泥浆的流动性能降低。根据层间可交换阳离子的种类 膨润土一般可分为钠基膨润土、钙基膨润土和镁基膨润土等。黏土与不同价阳离子吸附后水量也不一样 ,一般来讲一价 > 二价 > 三价同价阳离子、离子半径小阳离子结合水 > 半径大离子结合水 ,如表 3 所示。根据与水结合能力的不同 ,钠基蒙脱石层间域内为单个水分子层高度 ,约为 0.25~0.3nm ,钙基蒙脱石的层间域内通常会形成两个水分子层高度 ,约为 0.5~0.6nm。

针对钙基蒙脱石的解胶 ,比较各种解胶剂的效果如表 3 所示。可以看到 ,钠基膨润土加入三聚磷酸钠

和 pc-67 的复合减水剂 ,可以使泥浆流速低于 20s ,含水约为 41%左右。这可能是由于无机盐类电解质与有机物的空间位阻效应的叠加 ,很好的解决膨润土减水的问题。而对于钙基膨润土 ,三聚磷酸钠和 pc-67 的复配的减水剂几乎没有效用 而当水分增加到 46%左右时 ,才可以使钙基膨润土流动 ,且流速只有 167.28s。

2.3 其他因素对对陶瓷用减水剂选择的影响

球磨时间对于陶瓷减水剂有重要的作用 ,一般来说 ,泥浆中固相颗粒越细 ,颗粒间平均距离越小 ,每个粘性颗粒都会吸引水形成水化膜 ,相互之间的吸引力越大 ,位移时所需克服的阻力越大 ,流动性越小。因

表 3 钙基膨润土与钠基膨润土的解胶对比
Tab.3 Deflocculation results of calcium bentonite and sodium bentonite

粘土	减水剂	水 (g)	时间 (min)	流动性
钙基膨润土	三聚磷酸钠 +pc-67	140	10	不可流动无法倒出
		170	10	167.28s
150		10	16s	
钠基膨润土		140	10	18s

此,对于球磨时间的确定应该根据陶瓷厂筛余量的要求适当地减少。另外,泥浆的 pH 值会引起胶粒电位发生变化,导致改变胶粒表面的吸力与斥力的平衡。但是碱性物质的增加会使泥浆容易干燥,影响生产流程。

3 结 论

本文通过对膨润土进行解胶实验,发现无机减水剂和聚合减水剂的单一加入可以使钠基膨润土泥浆流动,水分含量为 46%~53%,而复合减水剂三聚磷酸钠和 pc-67 的配合使用,可以使其含水量降低至 41%左右,而流速加快至 18s。但是对于钙基膨润土则比钠基膨润土更难解胶,使用复合减水剂只能是其含水率达 46%,且流速较慢。

参 考 文 献

- 1 计红果,蒋冰艳,陶瓷减水剂的研究进展.广州化学,2009,3(4): 51~54
- 2 周志烽,新型解凝剂与传统解凝剂的性能比较.佛山陶瓷, 1995,4:15~18
- 3 刘兴国,喷雾干燥机节能初探.陶瓷,1996.3
- 4 王爱芝.新型聚羧酸盐陶瓷泥浆减水剂的研制.陶瓷,2008.No. 10,20-21(36).
- 5 刘星宇,姜建华,傅乐峰等.不同减水剂对陶瓷原料的适应性. 2007, 14(3): 10~13
- 6 俞康泰.如何正确选择使用陶瓷添加剂.陶瓷, 2000, 146(4): 46248
- 7 张强,杨萍,粘土矿物微观结构与陶瓷用减水剂的选择,中国陶瓷,2001,37(5):29~31

Experimental Study on Clay–water System of Bentonite

HU Fei^{1,2} XIONG Wei^{1,3}

(1. The National Engineering Research Center for Domestic and Building Ceramics, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333001; 2. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333403; 3. School of Business Administration, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333403)

Abstract

The deflocculation of the sodium–base bentonite by water–reduce agents were experimentally studied. Results show that the inorganic water–reducing agent sodium tripolyphosphate (STPP) can reduce the water content to about 47%; sodium metasilicate nonahydrate can reduce the water content to 52%, and the polymer water–reducing agent GYLA can reduce the water content to about 53%. The compound of STPP and pc–67 has a good effect on sodium–based bentonite, reducing its water content to about 41% with the clay flow velocity of 18s. But the result could not repeat for calcium–base bentonite.

Key words ceramic water–reducing agent; polymer water–reducing agent; bentonite; deflocculation; clay