

文章编号: 1000-2278 2007 03-0210-07

海泡石陶瓷料浆稳定性的研究

张晓飞 柴立元 彭兵 程明明 黄毅

(中南大学冶金科学与工程学院环境工程研究所, 长沙: 410083)

摘 要

通过 Zeta 电位、沉降实验、粘度等测试表征不同分散剂对海泡石陶瓷料浆稳定性的影响。研究表明: 阴离子活性剂十六烷基苯磺酸钠对固相浓度增大、粒径小的海泡石料浆的分散稳定性效果较好, 且在 pH=11, 浓度为 0.8wt% 时达到最佳, 其分散稳定作用的实质是增强了微粒间的静电排斥作用和空间位阻排斥作用, 并减弱了范德华吸引作用。海泡石对 SDBS 的吸附曲线是 Langmuir 单分子层吸附模型。

关键词 海泡石料浆, 稳定性, 分散剂, 粘度, 吸附模型

中图分类号: TQ174.4 文献标识码: A

1 前言

海泡石(Sepiolite)是一种纤维状富镁硅酸盐矿物, 属于海泡石 - 坡缕石粘土矿物族。海泡石的结构通式为 $\text{Si}_{12}\text{Mg}_6(\text{OH})_4\text{O}_{30}(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 由硅氧四面体和镁氧八面体组成, 构成硅氧四面体基础的氧, 组成间隔约 0.65nm 的连续晶层, 而顶角的氧则交替指向这种连续晶层的上下, 各四面体顶角所构成的晶层可以靠羟基加以完善, 这些晶层按八面体与镁离子配位并相互连接起来^[1-2]。

陶瓷料浆的稳定性, 对于粉料的均匀混合以及坯体均匀性(如注浆成型等)起着重要作用。陶瓷粉料混合均匀性直接影响坯体的品质和产品的性能^[3]。注浆成型是将陶瓷粉末分散于液体中形成具有一定流动性和适当粘度的相对稳定的悬浮体陶瓷料浆, 低粘度、高分散性、高稳定性、高固相含量陶瓷浓悬浮料浆的制备技术是胶态成型工艺的关键, 成为研究高性能陶瓷的重要课题, 引起了广泛关注^[4-5]。料浆稳定分散的调节措施主要有三种方法: (1) 通过调节料浆的 pH 值, 进行静电稳定; (2) 引入适量高分子进行位阻稳定; (3) 无机分散剂, 所有的分散剂都是表面活性的。

本工作研究了固相浓度、分散剂、颗粒大小等因素对海泡石陶瓷料浆稳定性的影响, 用粘度、沉降体积和吸光度等进行表征, 并通过吸附量探讨了分散剂影响料浆稳定性的机制。

2 实验

2.1 实验原料与试剂

2.1.1 陶瓷原料

表 1 海泡石粉体的物理性质

Tab.1 Physical properties of sepiolite powder

海泡石物理性质			
密度	白度	粒度	晶体结构
2~2.3g/cm ³	35.41-63.22	120 目	2 1 层状结构

表 2 海泡石粉体的化学组分

Tab.2 Chemistry composition of sepiolite powder

海泡石化学组分				
MgO	SiO ₂	H ₂ O	S	P
16-26%	55-66%	5%	0.03‰	0.04‰

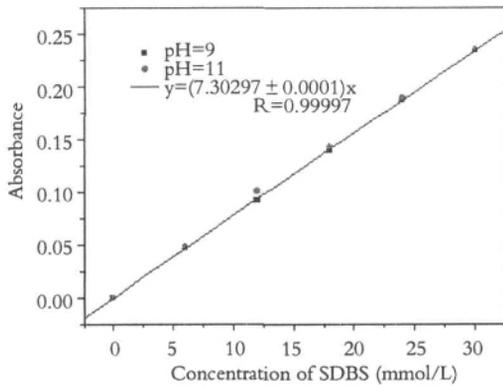


图 1 标准曲线 SDBS

Fig.1 Calibration curve of SDBS

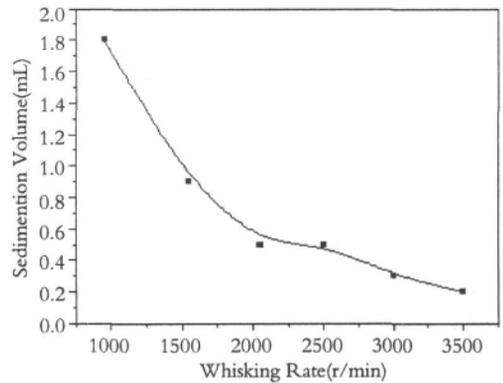


图 2 搅拌速率与海泡石料浆稳定性的关系

Fig.2 Relationship of whisking rate on the dispersion stability of sepiolite suspension

所用的海泡石粉体购于湖南省浏阳市光大海泡石加工厂,其物理性质和化学组成见表 1 和表 2。

2.1.2 化学试剂

多聚磷酸钠 分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心)、十二烷基苯磺酸钠 化学纯,天津市博迪化工有限公司)、氯代十六烷吡啶 化学纯,国药集团化学试剂有限公司)、氯化钠 分析纯,湖南汇虹试剂有限公司)、聚乙二醇-400 化学纯,天津大茂化学试剂厂)、三乙醇胺 分析纯,河南焦作市化工三厂)、蒸馏水。

2.2 实验仪器与表征方法

2.2.1 Zeta 电位 的测定

海泡石粉体的表面化学特征用粉体的 电位

来表征,配制固含量为 16.7%的海泡石料浆,磁力搅拌 2h 后用 HCl、NaOH 溶液调节料浆的 pH 值,调到不同的 pH 值后将料浆在 4000r/min 离心 20 分钟,然后取出上清液用 DESLA-440SX 型 Zeta 电位仪(美国 Coulter 公司)进行 值的测定。

2.2.2 pH 值测定

使用 PHS-3C 型精密 pH 计(上海日岛科学仪器有限公司)测定料浆的 pH 值。

2.2.3 料浆粘度的测定

将制得的海泡石陶瓷料浆用 NDJ-9S 数显粘度计(上海精密仪器有限公司)进行表观粘度的测定。

2.2.4 料浆沉降体积的测定

陶瓷料浆分散性的测定一般采用传统的沉降

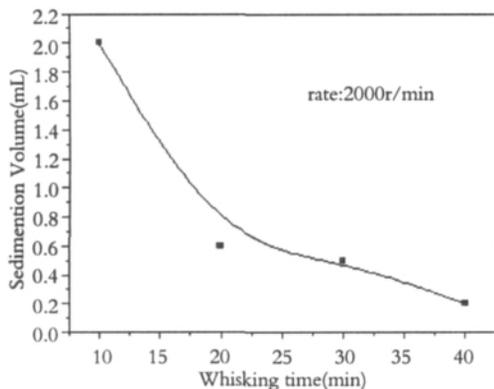


图 3 搅拌时间与海泡石料浆稳定性的关系

Fig.3 Relationship of whisking time on the dispersion stability of sepiolite suspension

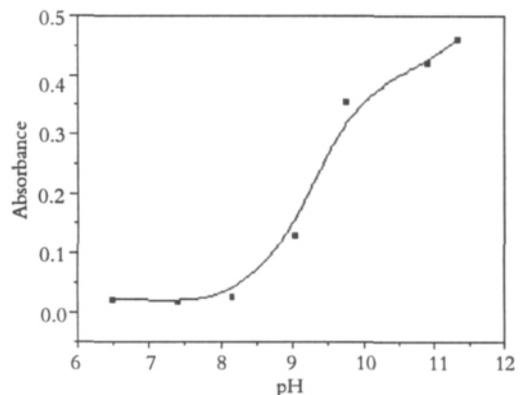


图 4 pH 值对海泡石料浆分散稳定性的影响

Fig.4 Effect of pH on dispersion stability of sepiolite suspension

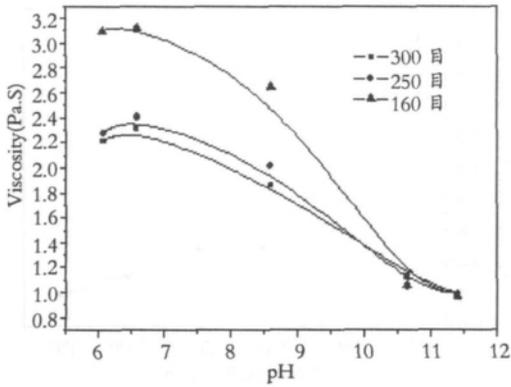


图 5 在不同 pH 粒度对海泡石料浆分散稳定性的影响
Fig.5 Effect of particle size on dispersion stability of sepiolite suspension as different pH

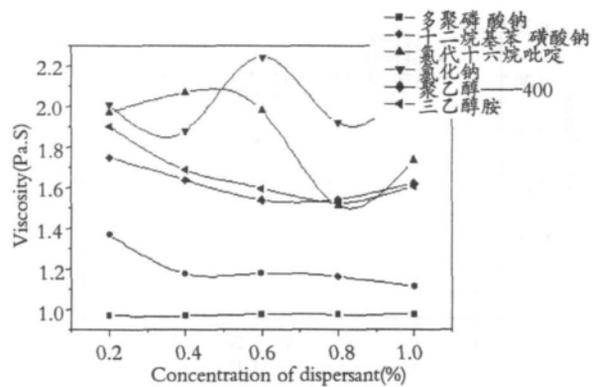


图 6 不同分散剂加入量对料浆粘度的影响
Fig.6 Effect of different concentration of surfactant on viscosity of sepiolite suspension

法。将得到的海泡石陶瓷料浆用移液管分别放入容量为 10mL 的量筒中, 放置 24h, 读出其沉降上清液的体积。沉降的体积越少则陶瓷料浆分散得越稳定。

2.2.5 表面活性剂吸附的测定

在 100mL 的水中加入 20g 海泡石陶瓷原料, 并加入不同浓度的阴离子表面活性剂 SDBS, 然后用 NaOH 调节 pH 值, 接着用磁力搅拌 1 小时, 然后将搅拌后的料浆以 6000rpt 离心 20min。取上清液用紫外 - 可见分光光度计 (型号: U2010, 日本日立公司) 测量其 Abs, 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 的扫描波长为 280nm, 标准曲线如图 1 所示。通过公式:

$$\Gamma = \frac{V(C - C_{eq})M}{m}$$

计算出表面活性剂的吸附量 Γ (mg/g)。式中, C_{eq} 和 C 分别为平衡时和吸附前的浓度 (mmol/L), V 为陶瓷料浆体积 (L), m 为海泡石质量 (g), M 为表面活性剂的分子量 (g/mol)。

2.2.6 海泡石稳定性的评价

海泡石陶瓷料浆稳定性的评价用吸光度法表征。在 100mL 的水中加入 20g 海泡石陶瓷原料, 并加入不同浓度的阴离子表面活性剂 SDBS, 然后用 NaOH 调节 pH 值, 接着用磁力搅拌 1 小时, 然后将搅拌后取 50mL 海泡石陶瓷料浆置于 50mL 量筒中, 自然静置一段时间后, 取上层清液, 稀释一定倍数后用紫外分光光度计测定吸光度 Abs, 波长取 300nm。由于吸光度的大小与单位体积中的粒子数成正比, 所

以吸光度大小可表征颗粒在水性体系中的分散稳定性, 吸光度越大, 则分散稳定效果越好。

2.2.7 其他试验仪器

砂磨 - 分散 - 搅拌多用机, 型号 SFJ-400, 上海现代环境工程技术有限公司; 变频调速搅拌器, 型号 JBV, 金坛市电子有限公司; 离心机, 型号 Lg10-2.4A, 北京医用离心机厂; 电子天平, 型号 AB204N, Mettler-Toledo 公司。

3 结果和讨论

3.1 搅拌速度和搅拌时间的稳定影响

由图 2 所示, 随着搅拌速度的增大, 陶瓷料浆的分散稳定性也随着增强, 但是当速度增大到一定程度时料浆的稳定性增加不明显, 而搅拌速度的增大其机械成本会急剧增大。所以综合考虑各方面的因素, 以 2000r/min 为佳。

图 3 所示随着搅拌时间的延长, 陶瓷料浆的分散稳定性也随之增强, 但是当时间延长到一定程度时料浆的稳定性增加并不明显, 而搅拌时间的延长其成本会急剧增大。所以综合考虑各方面的因素, 以 30min 为好。

3.2 pH 值对陶瓷料浆稳定性的影响

图 4 所示为不同 pH 值条件下海泡石料浆稳定性。从图 4 可知: 海泡石料浆在碱性区域的稳定性要好于在酸性区域的稳定性。在没有添加分散剂时,

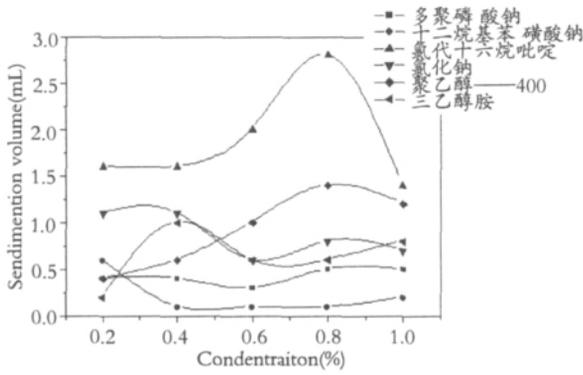


图 7 不同分散剂对海泡石料浆沉降行为的影响

Fig.7 Effect of different concentration of surfactant on sedimentation behavior of sepiolite suspension

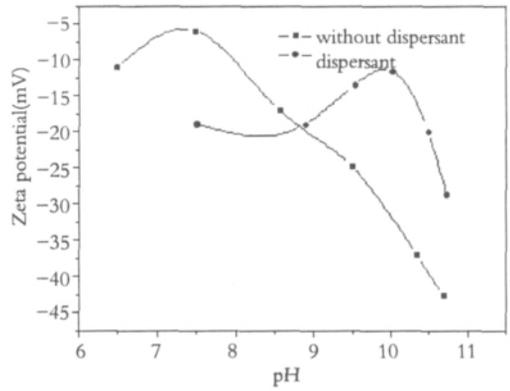


图 8 分散剂加入前后颗粒 ζ 电位在不同 pH 的变化曲线

Fig.8 Zeta potential of sepiolite suspension as a function of added SDBS at different pH

陶瓷颗粒的双电层斥力起主要分散稳定作用，根据 DLVO 理论，在等电点附近，由于颗粒之间的静电斥力较小，颗粒就越容易相互吸引而团聚。在碱性区域，开始时，料浆吸光度随 pH 值增大而增大，这是因为表面电位随 pH 的增大而增大，当 pH 达到 11 附近时，料浆的稳定性具有最佳值。固定海泡石料浆的 pH 值为 11。

3.3 颗粒粒径对料浆稳定性的影响

良好分散料浆的颗粒粒度小，分布均匀，相比之下，非稳定分散的料浆则存在较严重的颗粒团聚现象，颗粒粒度较大，分布均匀性差。这进一步说明料浆的 pH 值对颗粒的均匀分散及料浆的稳定性具有很大影响。图 5 所示是在不同的 pH 值下不同粒径的海泡石料浆的粘度曲线。从曲线中可以看出在酸性和中性区颗粒粒径对粘度的影响较大，而在 pH 在 10~11 时三种不同粒度的料浆其粘度值几乎相等。这也说明了 pH 值对陶瓷料浆分散稳定性的重要，同时再次证明陶瓷料浆在碱性条件下是稳定的。

3.4 分散剂种类对料浆稳定性的影响

选择添加合适的分散剂对海泡石料浆的分散与稳定是非常有效的，但它必须同时具备其他相应的条件。例如料浆的 pH 值、料浆粘度、沉降体积、电位随 pH 值的变化情况。为了获得稳定良好的料浆，首先考察了不同种类的分散剂对 16.7wt% 海泡石料浆粘度的影响。分散剂在悬浮液中通过与陶瓷颗粒表面发生作用而阻止互相团聚，其作用机理大致分为三种：静电斥力作用、空间位阻作用和静电位阻稳定

作用，但一般都是几种机理一起协同作用。静电稳定是通过增加 Zeta 电位，使颗粒表面的同种电荷增加，产生排斥力来实现稳定的；空间位阻稳定是通过添加高分子聚合物，使其锚固基团吸附在颗粒表面，其水溶链充分伸展形成阻挡层来实现稳定的；静电位阻稳定是通过吸附高分子电解质和在双电层斥力的共同作用下达到稳定的。由此可见分散剂选择和 pH 值对料浆稳定性的影响很大^[6]。

图 6 为固含量 16.7% 海泡石料浆在不同分散剂加入量的粘度变化曲线。由图可见，无机多聚物分散剂和阴离子表面活性剂对陶瓷料浆的粘度有明显的降低作用，而其他的阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和电解质分散剂等对陶瓷料浆的粘度降低没有很大的作用，有的甚至还出现了明显的波动。

图 7 为固含量 16.7% 的海泡石料浆的沉降体积随不同分散剂加入量的变化曲线。加入阴离子表面活性剂的料浆最稳定，呈现与粘度实验相同的规律。综合考虑粘度实验和沉降试验，因此本文选取十二烷基苯磺酸钠为分散剂进行进一步的研究。

3.5 分散剂对海泡石料浆 Zeta 电位的影响

分散颗粒的稳定性的本质是陶瓷颗粒表面的双电层结构，为了进一步说明海泡石料浆的稳定性，我们对分散剂 SDBS 对陶瓷颗粒表面 Zeta 电位的影响进行研究。

海泡石原料 电位均为负值，海泡石颗粒的电位随悬浮液酸度而变化。酸性液体中 电位绝对值小，海泡石易凝聚。碱性液体中 电位绝对值大，

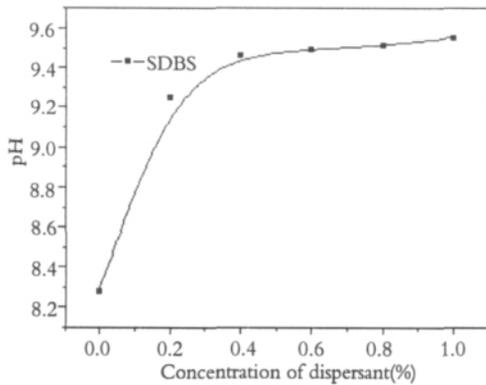


图 9 不同分散剂用量对料浆 pH 的影响

Fig.9 Effect of different concentration dispersant on pH of suspension

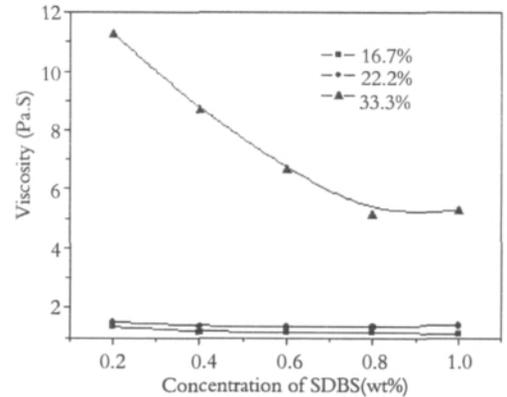


图 10 散剂加入量对不同浓度陶瓷料浆粘度的影响

Fig.10 Effect of different concentration dispersant on viscosity of different concentration suspension

利于分散和松解。海泡石在不同的酸度下均呈负电性。根据界面化学理论分析,海泡石表面呈负电性的原因可能有:(1)矿物中高价阳离子晶格点被低价阳离子取代,矿物晶格带负电,为平衡电价,矿物表面吸附了一些阳离子(平衡离子)。在水中平衡阳离子电离后离开矿物表面,扩散于溶液中,成为反离子,矿物表面形成扩散双电层,使矿物 电位为负值;(2)在水中阴离子水化能力较弱,容易在矿物表面形成较强的吸附,矿物呈负电位;(3)在水中,矿物表面的 H^+ 发生电离,矿物电位为负^[7]。

通过调节颗粒表面的电荷分布状况,就可以有效地改善颗粒的悬浮稳定性能,而颗粒表面的吸附电荷可以通过测量颗粒在不同 pH 值情况下的 Zeta 电位) 来确定。由图 8 可知,颗粒的 电位因吸附了阴离子分散剂而下降,同时使 电位的绝对值最低点向碱性更强的区域移动。无论是否加入分散剂,陶瓷颗粒的 电位绝对值均在碱性条件下出现最大值,说明料浆在碱性条件下分散性好,颗粒间的团聚少,料浆稳定性好。离子型分散剂在水分散介质中,电离为带电离子或亲水和亲油性基团,吸附于固体粒子表面,形成一个带电荷的保护屏障层,即扩散双电层。根据 DLVO 理论,带电荷的微粒相互靠近时,双电层产生重叠, 电位增加,静电斥力增大,颗粒难以发生碰撞团聚,从而起到静电稳定分散作用^[8]。分散剂的加入虽然降低了颗粒表面的 电位,但由于分散剂吸附层的存在,使扩散双电层变厚,极

大地增加了颗粒间的静电排斥势能,此外吸附在颗粒表面分散剂的空间位阻效应也使陶瓷料浆更加稳定,同时分散剂的加入使陶瓷料浆的粘度降低,流动性增强便于后续工艺的浇注成形。

图 9 为加入不同分散剂的用量对 pH 的影响。分散剂的加入使溶液的 pH 值升高,加入量超过 0.4% 时,溶液 pH 基本恒定在 9.50 左右。分散剂的加入改变了颗粒表面的电荷分布,而且溶液向碱性区域移动,降低了团聚程度,增强了料浆的稳定性。

3.6 分散剂对不同浓度料浆稳定性的影响

在胶态成型陶瓷工艺中,制备高固含量、低粘度的陶瓷料浆最为关键。因此,我们研究了不同浓度陶瓷料浆中分散剂加入量的最佳值。图 10 为不同固含量的海泡石料浆的粘度随阴离子表面活性剂加入量的变化曲线。如图所示,对 16.7wt% 和 22.2wt% 料浆而言,当分散剂用量在 0.2% ~ 1.0% 内变化时,料浆粘度变化不明显。而当陶瓷料浆的固含量达到 33.3wt% 时,陶瓷料浆的粘度先是随分散剂用量的增加而迅速减小,粘度变化十分明显,当用量为 0.8% 时达到最低值,继续增加用量,粘度反而会缓慢增加。陶瓷料浆固含量越高,粘度对分散剂的用量越敏感,稍微偏离最佳用量都将导致粘度的增加。因此,在较高固含量下控制分散剂的用量就显得尤为重要。

3.7 海泡石对 SDBS 的吸附行为

在不同浓度的分散剂条件下,海泡石颗粒对分散剂 SDBS 的吸附量不一样,所以海泡石料浆在加入

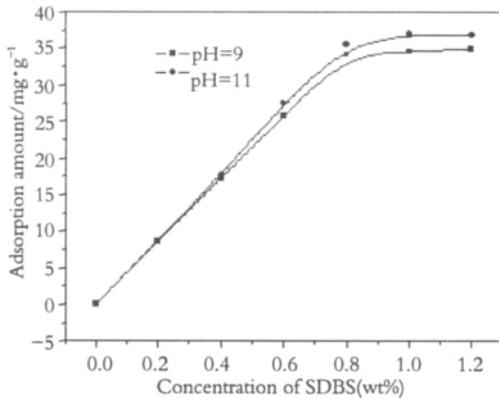


图 11 SDBS 的等温吸附曲线

Fig.11 Adsorption isothermal of SDBS in sepiolite suspension added mixed dispersants

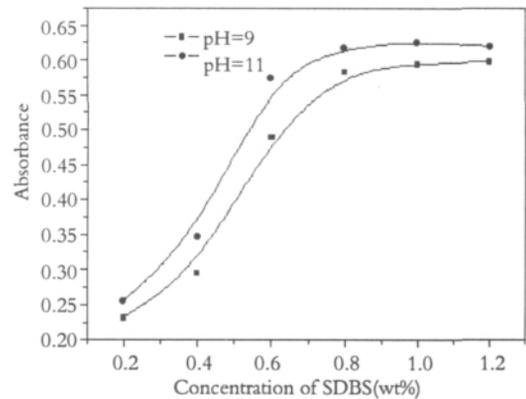


图 12 SDBS 添加量对海泡石稳定性的影响

Fig.12 Effect of SDBS content on dispersion stability of sepiolite suspension

不同浓度的分散剂后表现出一定的变化规律。图 11 分别表示海泡石自 pH 为 9 和 11 的吸附阴离子表面活性剂 SDBS 的吸附等温线。由图 11 可见, 两条等温吸附曲线都符合 Langmuir 模型。因为 Langmuir 吸附模型是单分子层吸附模型, 两条等温线变化趋势是随着离子浓度的增加吸附量也增加。溶液中碳酸钙部分水解产生的钙离子使得 SDBS 的吸附变得复杂。悬浮液中聚电解质加入量 0.8wt% 以后达到饱和吸附值, 粉体颗粒表面均被电解质层覆盖, 并且没有过剩的聚电解质存在于溶液中, 这时的悬浮液流变学性能最好, 粘度最低, 具有最好的分散性和稳定性。

图 12 为 pH 值分别为 9 和 11 时, SDBS 添加量对海泡石陶瓷料浆稳定性的影响。从图 12 可以看出, SDBS 的最佳添加量为 0.8wt%。Takahashi^[9]认为, 具有长链的聚合物分散剂在颗粒表面的吸附可分为四种形式。在分散剂浓度很低时, 吸附分子平躺在颗粒表面, 随着浓度的增加, 吸附在颗粒表面的分子数也有所增多, 聚合物分子的吸附构型也随之转变为多点或单点的吸附构型, 以便容纳更多的吸附分子, 达到吸附平衡后, 聚合物分子的吸附构型趋于稳定, 同时吸附量也不再增大, 多余的分散剂进入液相中, 此时, 陶瓷料浆的分散稳定性能也就达到最佳值。当分散剂浓度继续增加时, 过量的分散剂反而有可能因聚合物分子的桥联作用而引起颗粒的絮凝, 导致悬浮液的分散稳定性能又有所下降^[10-11]。因此控制分散剂的用量, 使之在颗粒表面产生饱和吸附, 有利于

改善海泡石在料浆中的分散稳定性能。

4 结论

(1) 通过稳定性对比试验发现, 加入阴离子表面活性剂 SDBS 的陶瓷料浆的稳定性明显优于加入其他分散剂的陶瓷料浆。

(2) 陶瓷料浆体系的 Zeta 电位值与吸附量和稳定性实验的规律是一致的。吸附 SDBS 陶瓷料浆体系 Zeta 电位的主要影响因素是 pH 值。海泡石对 SDBS 的吸附曲线是 Langmuir 单分子层吸附模型。

(3) 通过考察陶瓷料浆的粘度和沉降行为, 确定搅拌速度为 2000r/min, 搅拌时间为 30min, pH 值为 11 以及阴离子表面活性剂浓度为 0.8wt%, 为海泡石陶瓷料浆的最佳工艺参数。

参考文献

- 10.S. Lomova, Palygorskites and Sepiolites as Indicators of Geological Settings, Nauka, Moscow, Russia, 1979
- 2K. Brauner, A. Preisinger, Struktur und Entstehung des Sepioliths, Tschermaks Miner. Petrogr. Mitt. 6 (1956) 120- 140
- 3 J. A. PA SK. Am. Ceram. Soc. Bull. , 1979; 58: 1163
- 4 杨金龙. 陶瓷胶态成型工艺及原位凝固机制的研究. 北京: 清华大学, 1996
- 5 刘宣勇, 苏文强, 钱端芬. 陶瓷粉料在液体介质中分散的稳定机制. 陶瓷工程, 1999, 33(1) :52- 55

- 6 Cesarano, et al. J Am Ceram Soc, 1988, 71 (4) : 250- 2551 (methacrylic acid) polyelectrolyte. J Am Ceram Soc., 1988, 71 (4) :250- 255
- 7 刘开平, 宫华, 周敬恩. 海泡石表面电性研究. 矿产综合利用, 2004, 5: 15- 20
- 8 周祖康, 顾惕人, 马季铭. 胶体化学基础. 北京: 北京大学出版社, 1987: 287
- 9 Takahashi A. Ceramics Transactions- ceramic Powder Science IV , 1991, 22: 241- 250
- 10 Cesarano. Stability of aqueous Al_2O_3 suspensions with poly
- 11 Liufu S C, Xiao H N, Li Y P, et al. Adsorption of cationic polyelectrolyte at the solid/liquid interface and dispersion of nanosized silica in water. Journal of Colloid Interface Science, 2005, 285:33- 40

THE STUDY ON THE DISPERSION STABILITY OF SEPIOLITE SUSPENSION

Zhang Xiaofei Chai Liyuan Peng Bing Cheng Mingming Huan Yi

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract

The dispersion behavior of sepiolite suspension system was investigated by the sedimentation test, Zeta potential and the viscosity test. It is showed that the cathionic dispersant SDBS is efficient and at the pH=11, the concentration of 0.8wt% being optimization, and its main action is to increase the electrostatic force and the steric force and decrease the Vander Waals force due to adsorption dispersants. The adsorption isothermal of SDBS in sepiolite suspension is fit for the Langmuir model.

Keywords sepiolite suspension, stability, dispersant, viscosity, adsorption model