

煤系高岭土料浆的粘度及影响因素

王绪海, 卢旭晨, 李佑楚

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要:煤系高岭土料浆的浓分散体系为非牛顿流体, 具有剪切变稀的特性. 阴离子型分散剂聚丙烯酸钠可吸附于煤系高岭土颗粒的表面, 改变其表面电势, 增加颗粒间的排斥能, 从而起到很好的分散作用. 通过实验, 研究了固相浓度、分散剂用量、粒径大小等因素对煤系高岭土料浆粘度的影响. 固相浓度增大、粒径减小时, 料浆的粘度增大; 分散剂可使料浆粘度降低, 当最佳用量为0.3%左右, 在高剪切速率(729 s^{-1})下, 固相浓度由30%(ω)提高到70%(ω), 料浆的粘度分别为0.004和0.020 Pa·s.

关键词:煤系高岭土; 料浆; 粘度; 分散剂

中图分类号: TQ021.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2004)04-0295-05

1 前言

煤系高岭土是煤田伴生矿的一种, 存在于煤系地层中, 是以高岭石为主要矿物成分的粘土岩, 包括块状硬质高岭土和土状软质高岭土. 煤系高岭土是我国特有的矿产资源, 分布广、储量大、质量好^[1], 广泛应用于填料、涂料、橡胶、塑料、水泥、耐火材料和陶瓷等领域^[2,3]. 在实际应用中, 经常要处理高岭土的高浓料浆, 如湿法磨矿和造纸涂布等, 该体系呈现非牛顿流体的特性, 其粘度随切变速率的变化而变化, 并且在一定的切变速率下, 高岭土料浆的粘度随时间发生振荡^[4,5]. 研究表明^[6], 表面活性剂和聚合物极大地影响高岭土料浆的粘度. 一般通过加入分散剂来调节料浆的粘度, 负电性物质, 如聚丙烯酸盐、聚磷酸盐常用作这种体系的分散剂.

薄片状的高岭土颗粒聚集时, 可发生3种不同的颗粒缔合方式^[7]: 面-面(Face-to-Face, 简写成FF)、边-面(Edge-to-Face, 简写成EF)、边-边(Edge-to-Edge, 简写成EE). 由边-边(EE)和边-面(EF)缔合时, 能形成庞大的三维空间结构, 悬浮体系的粘度增加; 由面-面(FF)缔合变厚时, 粘度减少. 高岭土超细化过程中粘度增大^[8], 可能是由于细小的片状颗粒边-面取向而形成的结构所致. 超细磨矿时, 需在高固体浓度下降低料浆粘度以提高磨矿效率; 而在料浆涂布时, 同样希望料浆具有高固含量而又有较低粘度. 颗粒形状、粒径分布、固相浓度、分散剂的种类及用量等都影响高岭土料浆的流变特性. 因此, 在煤系高岭土的加工和利用过程中, 需要深入研究料浆的粘度特性.

本工作研究了固相浓度、分散剂、颗粒大小等因素对料浆粘度的影响, 并探讨了分散剂影响料浆粘度的机制.

2 实验

2.1 原料与试剂

本实验所用的煤系高岭土矿样取自内蒙古准格尔地区, 比重瓶法测得的密度为 2.6 g/cm^3 , 原

料的平均粒径为 $26.92 \mu\text{m}$ ，小于 $76.55 \mu\text{m}$ 的颗粒占 90%。分散剂为聚丙烯酸钠(NaPAA)，分子量约 600~1000。

2.2 仪器设备

煤系高岭土矿样用 SX-30 型搅拌球磨机进行细磨，用 Rheotest 2.1 型流变仪测量料浆的粘度，用 ORION SA 720 型 pH/离子计、Zetasizer 2000 型 Zeta 电位仪(英国 Malvern 公司)、BI-XDC 圆盘式离心/沉降粒度仪(美国 Brookhaven 公司)分别测定 pH 值、Zeta 电位和粒径大小。

2.3 实验方法

一定量的高岭土矿样加水制成料浆，然后置于搅拌磨中进行细磨，磨矿期间按规定的间隔取样，测定其粒度大小和粘度。改变固相浓度、分散剂用量等实验参数，比较其粘度特性，确定影响该体系的主要因素。

分散剂用量及其在矿浆颗粒表面的吸附量将对料浆粘度产生重要影响，采用滴定法确定聚丙烯酸钠在煤系高岭土上的吸附量。在酸性条件下，聚丙烯酸根以酸的形式存在，而在碱性条件下，聚丙烯酸钠几乎完全离解。测量时，用稀盐酸调节 pH 值至 3.5 ± 0.2 ，再用已知浓度的氢氧化钠滴定至 pH 值为 9.0 ± 0.2 ，溶液中聚丙烯酸钠的量和所消耗的氢氧化钠的量成正比^[6]。

3 结果与讨论

3.1 分散剂对粘度的影响

图 1 为固相浓度 30%(ω)、磨矿 8 h 的条件下，料浆的粘度曲线。可以看出其变化趋势是一致的，即具有剪切变稀的特性。图 2 为在中等剪切速率(437.4 s^{-1})下，分散剂用量对粘度的影响。在相同的切变速率下，分散剂用量在 0%~0.3% 的范围内时，料浆粘度随所加的分散剂用量增加而减小，而当分散剂的量继续增加达到 0.5% 时，料浆的粘度又有所升高。图 2 所示的结果表明，在同一切变速率下，加入 0.3% 的分散剂，料浆粘度最低，比加入 0.1% 分散剂时体系的粘度小，这表明分散剂用量低于 0.3% (如 0.1%) 时，不足以使悬浮体系中的颗粒有效地分离开，而分散剂的用量高于 0.3% (如 0.5%) 时，过多的分散剂反而促进了颗粒的交联。分散剂的最佳用量可由其在煤系高岭土上的吸附曲线来确定。

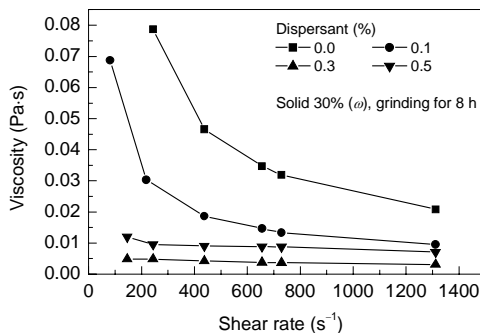


图 1 不同高岭土料浆的粘度

Fig.1 Viscosities of different kinds of kaolin slurry

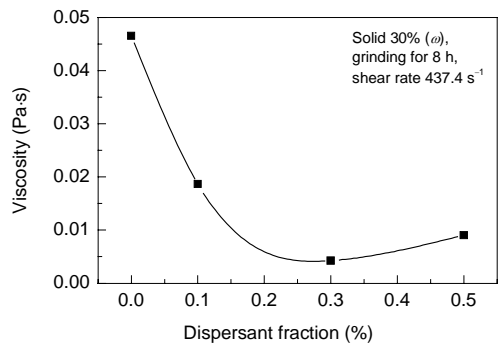


图 2 分散剂添加量对料浆粘度的影响

Fig.2 Effect of dispersant content on slurry viscosity

图 3 表示了料浆中聚丙烯酸钠(NaPAA)浓度对其在高岭土颗粒表面吸附量的影响。由图可以看出，随着聚丙烯酸钠浓度的增加，分散剂在高岭土上的平衡吸附量也不断升高，在浓度约为

0.156% 时,分散剂在高岭土上的平衡吸附量达到最大值,过此点后随着分散剂浓度增加,平衡吸附量将降低.这是由于当分散剂的浓度在 0.156%时,基本上已达到饱和吸附,分散剂占据了全部的吸附点,当分散剂的量继续增大时,溶液中的分散剂容易和高岭土表面上的分散剂缠绕在一起,使高岭土颗粒产生团聚,降低了高岭土颗粒的比表面积,从而使平衡吸附量降低.因此,分散剂的用量有一最佳值,分散剂用量过少或过多都达不到很好的分散效果.分散剂浓度 0.156% 所对应的总用量(溶液中的量与被吸附量之和)约为 0.3%.对比图 2 可以看出,分散剂在煤系高岭土上的平衡吸附量大时,料浆的粘度较小.

聚丙烯酸钠为负电性聚电解质,煤系高岭土可以通过吸附负电性分散剂以改变表面电势,增大颗粒间的静电排斥能,从而稳定分散体系,降低料浆的粘度,这可由分散体系 Zeta 电位的变化来证明.图 4 为有、无分散剂时体系的 Zeta 电位与 pH 值的关系,加入分散剂后高岭土颗粒的电负性显著升高,最低点从约 -0.7 mV 下降到约 -22 mV,而且等电点向酸性方向漂移,由大约 $\text{pH}=3.8$ 移向 $\text{pH}=2.5$.分散剂的加入使颗粒间的缔合方式发生改变,由以边-面(EF)为主转变为以面-面(FF)为主,料浆的粘度大大降低.

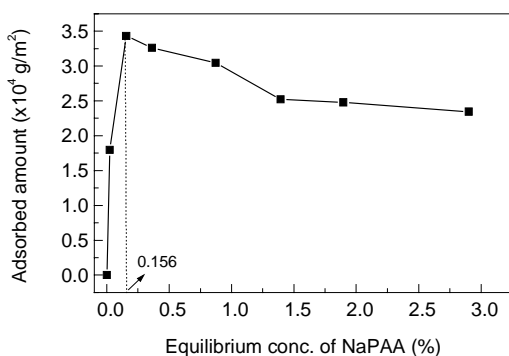


图 3 NaPAA 的平衡浓度与其吸附量间的关系

Fig.3 Relation between dispersant conc. and equilibrium adsorption amount on particle surfaces

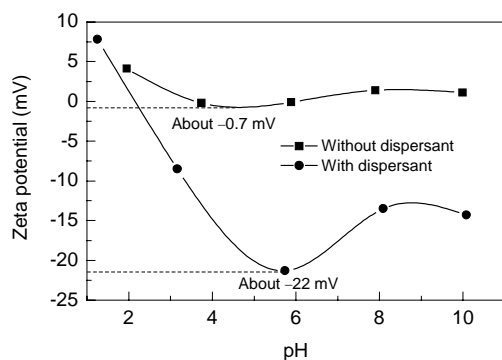


图 4 Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig.4 Relation between zeta potential and pH for slurry with or without dispersant

3.2 颗粒大小对粘度的影响

随着磨矿时间的增加,料浆的粒度越来越小,在料浆浓度 30%(ω)、无分散剂的条件下,颗粒的粒径与磨矿时间的关系如表 1 所示.可以看出,颗粒的粒径随着磨矿时间的增加呈下降趋势,小于 $2 \mu\text{m}$ 的颗粒所占的比例越来越大.

表 1 不同磨矿时间下颗粒的粒径分析结果
Table 1 Particle diameters ground for different time

Grinding time (h)	Content of particles ($<2 \mu\text{m}$, %)	Volume mean diameter (μm)
4	50.0	1.240
8	66.1	1.100
12	70.3	0.686
16	76.1	0.853

图 5 反映了颗粒大小对料浆粘度的影响,随着磨矿时间的增加(粒径减小),料浆粘度呈上升趋势.雷绍民等^[8]在研究硬质高岭土超细磨矿时,观察到了类似现象.对于同一磨矿时间下的料浆,

随着切变速率的增大,粘度急剧下降,表现为明显的剪切变稀(shear-thinning)的非牛顿流体特性.切变速率的增大破坏了高岭土片状粒子边-面取向所形成的结构,从而导致粘度降低.当切变速率很高时,片状粒子边-面取向所形成的结构几乎被完全破坏;切变速率继续增大时,因料浆结构特性无进一步明显变化,粘度的变化也较小.这也是图5中粘度开始变化较快,而后变化较慢的原因.

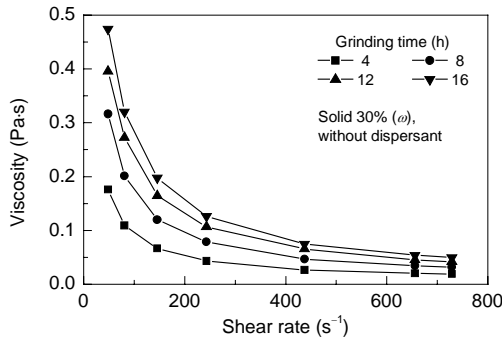


图5 粒径对料浆粘度的影响

Fig.5 Effect of particle diameters on viscosity of slurry

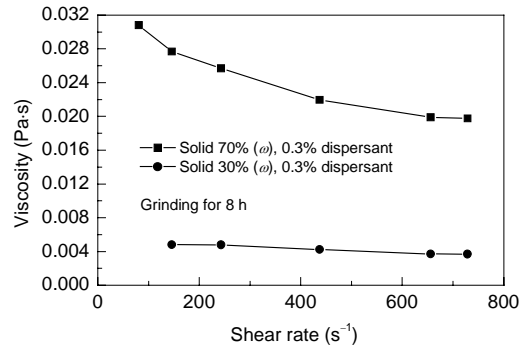


图6 固相浓度对料浆粘度的影响

Fig.6 Effect of solid concentration on viscosity of slurry

3.3 固相浓度对粘度的影响

图6为添加0.3%分散剂、固含率为30%(ω)和70%(ω)条件下,两种料浆的粘度随切变速率的变化.在相同的切变速率下,固相浓度高,对应的粘度也较高.这是因为固相浓度升高时,颗粒间相互影响的作用增大,促进了边-边、边-面缔合.

4 结论

(1) 煤系高岭土料浆为非牛顿流体,粘度随切变速率而变化,即具有剪切变稀的特性.

(2) 聚丙烯酸钠为负电性聚电解质,可作为分散剂以改变颗粒的表面电势,增加颗粒间的排斥能,以稳定悬浮体系,降低煤系高岭土料浆的粘度,其最佳用量约为0.3%.

(3) 固相浓度越高、悬浮颗粒的粒径越小,料浆的粘度越大.

参考文献:

- [1] 袁树来. 中国煤系高岭岩(土)及加工利用 [M]. 北京:中国建材工业出版社, 2000. 1-11, 77.
- [2] Haydn H M. Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite, and Palygorskite: A General Overview [J]. Appl. Clay Sci., 2000, 17: 207-221.
- [3] 刘伯元, 李宝智, 刘钦甫. 煤系高岭土在橡胶、塑料等高分子材料中的应用 [J]. 中国粉体技术, 2002, 8(1): 33-38.
- [4] Bagusat F, Seidel O, Mögel H-J. Time Periodic Changes of Viscosity in Kaolin Suspensions as an Example for Modelling Concentrated Suspensions [J]. Progr. Colloid Polym. Sci., 1998, 111: 82-84.
- [5] Seidel O, Bagusat F, Mögel H-J. Time Periodic Viscosity of Concentrated Kaolin Suspensions at Constant Shear Rates [J]. Rheol. Acta, 1999, 38: 305-310.
- [6] Marie Sjöberg, Lennart Bergström, Anders Larsson. The Effect of Polymer and Surfactant Adsorption on the Colloidal Stability and Rheology of Kaolin Dispersions [J]. Colloids Surf. A, 1999, 159: 197-208.
- [7] 奥尔芬 H V. 粘土胶体化学导论 [M]. 许冀泉, 译. 北京:农业出版社, 1979. 92-105.
- [8] 雷绍民, 龚文琪. 硬质高岭土超细磨矿过程中的流变性 [J]. 矿冶工程, 2002, 22(3): 57-59.

Viscosity of Kaolin Slurry from Coal Seam and the Influencing Factors

WANG Xu-hai, LU Xu-chen, LI You-chu

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The concentrated suspension of the kaolin slurry, known as a non-Newtonian fluid, possesses the shear-thinning characteristic. Negative polyelectrolytes, such as sodium polyacrylate (NaPAA), adsorbed on the surfaces of kaolin particles, can change the potential of particle surfaces, produce repulsive forces between particles, and make the kaolin particles effectively disperse each other. The effects of solid concentration, dispersant content and size of particles on the characteristics of the kaolin slurry are presented in this paper. The slurry viscosity of the kaolin increases with the increase of solid concentration and the decrease of particle size. The optimum dosage of dispersant NaPAA is about 0.3%. For the dispersant content of 0.3%, the viscosities of the slurry are 0.004 Pa·s and 0.020 Pa·s at high shear rate (729 s^{-1}) with solid concentrations of 30% (ω) and 70% (ω) respectively.

Key words: kaolin; slurry; viscosity; dispersant