

第九届中国凹土高层论坛论文集

凹土之光

July, 2014

2014年第3期

总第13期



江苏省盱眙县人民政府 江苏省科技厅 中国科学院南京分院 主办

盱眙县凹土产业战略发展委员会

中科院盱眙凹土应用技术研发与产业化中心 江苏省盱眙凹土行业协会 承办

盱眙中材凹土公司 江苏玖川科技公司 盱眙博图凹土公司 协办
盱眙欧佰特粘土材料公司 盱眙国盛矿工业有限公司

高压均质协同偏铝酸钠改性对凹凸棒石胶体性能的影响

王文波, 康玉茹, 王方方, 王爱勤*

(中科院兰州化学物理研究所盱眙凹凸土应用技术研发中心, 江苏盱眙, 211700)

摘要: 以偏铝酸钠 (SM) 为改性剂, 在高压均质作用下对凹凸棒石 (APT) 进行改性, 并用红外光谱 (FTIR)、X-射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和 Zeta 电位等手段进行了表征, 研究了不同 SM 用量对 APT 的理化性质和胶体性能的影响。结果表明, 用 SM 直接改性凹凸棒石 (未均质) 后悬浮液黏度下降; 经均质处理后, 悬浮液的黏度从 1812 mPa.s 增加到 2660 mPa.s, 高于仅 SM 改性或仅均质处理样品, 悬浮液的胶体稳定性和流变性也明显改善。继续增加 SM 用量, 凹凸棒石表面电荷变的更负, 相互排斥力增加, 导致黏度降低, 形成胶体能力下降。

关键词: 凹凸棒石黏土; 高压均质; 偏铝酸钠; 黏度; 无机凝胶

Synergistic effects of high-pressure homogenization and sodium metaaluminat on the colloidal properties of attapulgite

Wenbo Wang^{1,2}, Yuru Kang², Fangfang Wang¹, Aiqin Wang^{2*}

(R&D Center of Xuyi Attapulgite Applied Technology, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Xuyi 211700)

Abstract: Attapulgite (APT) was modified with sodium metaaluminat (SM) in the aid of high-pressure homogenization process, and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM) and Zeta potentials. The effect of SM dosage on the physicochemical characters and colloidal properties of APT were intensively investigated. The results indicate that the viscosity of the APT suspension was decreased after modified with SM (without homogenization), but increased from 1812 mPa.s to 2660 mPa.s after high-pressure homogenization. This value is higher than that of only SM modified or only homogenized APT sample. Also, the suspension stability was improved after high-pressure homogenization and SM modification. With the further increase of SM dosage, the surface charges of APT become more negative, which increased the repulsion among APT rods and decrease the viscosity.

Keywords: Attapulgite clay; high-pressure homogenization; sodium metaaluminat; viscosity; inorganic gel

* 通讯联系人: 王爱勤, 研究员, 电话: 0931-4968118, 0517-80910901; Email: aqwang@licp.cas.cn

凹凸棒石黏土是一种以凹凸棒石 (APT) 为主要成分的天然一维纳米级含水富镁铝硅酸盐黏土矿物^[1]。其独特的纳米棒状晶体结构和优异的水合性能,使其在水中能够快速分散,棒晶间通过静电作用相互组装形成三维网络结构,进而将溶剂分子束缚在网络中,形成具有优异流变、触变、悬浮和增稠等性能的无机凝胶,已在精细化工、建材、造纸、钻井泥浆、环保、载体和医药等诸多领域中发挥了重要作用^[2-5]。然而,天然凹凸棒石黏土中凹凸棒石棒晶间通常存在较强的氢键和范德华力,使棒晶多以棒晶束或“柴垛”或“鸟巢”状聚集体形式存在,胶体性能较差。因此,棒晶束能否有效的解离成为独立分散的纳米棒晶,是充分利用凹凸棒石特有胶体性能的必要前提。传统的机械处理方式如对辊挤压、高速搅拌、超声和碾磨等,可以借助机械剪切力使棒晶束在一定程度上解离,但解离效率不高,而且过度的机械力作用还会折断棒晶,损失长径比,导致胶体性能下降。因此,如何在保持棒晶原有长径比的前提下实现棒晶束高效解离具有重要意义和深远的应用价值。

高压均质技术是利用伯努利原理设计的一种可用于规模化生产的物料细化和分散技术^[6-8]。在高压均质过程中,物料在通过一个可以调节压力的均质阀后,突然释压形成“空穴效应”,使物料瞬间细化分散。与传统的机械处理方式不同,在高压均质过程产生的作用力产生于棒晶间的空隙处,而不是直接作用于棒晶,因此可以在基本不损失棒晶固有长径比的前提下高效解离棒晶束^[9,10]。除此而外,在高压均质解离棒晶束过程中可以同步引入改性剂,一步达到棒晶束解离和表面电荷改性的目的^[10,11],因此在纳米无机凝胶生产方面显示出极大的优势和前景。

为此,本研究在高压均质解离凹凸棒石的过程中引入改性剂偏铝酸钠,通过二者的协同作用一步实现棒晶束的高效解离、抑制二次团聚和表面性质调控。通过XRD、SEM、FTIR、Zeta电位等表征和胶体性能测试,系统研究了偏铝酸钠用量对凹凸棒石理化性质和胶体性能的影响。

1. 实验部分

1.1. 材料和仪器

凹凸棒石黏土: 产自安徽明光官山矿区,使用前经对辊处理 1 次; 偏铝酸钠 (SM, 分析纯), 购自国药集团化学试剂有限公司, 上海, 中国。

X-射线衍射图谱用 X'Pert PRO 型 (荷兰 PANalytical 公司) X 射线衍射仪测定; SEM 图片在 S-4800 (日本) 扫描电子显微镜上观测, 测试前样品经喷金处理。FTIR 光谱由 Thermo Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪 (Thermo Fisher, 美国) 测定; Zeta 电位用 Nano ZS ZEN3600 型 (Malvern, 英国) 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定, 样品浓度为 0.5% (g/mL), 经 11000 rpm 高速搅拌分散处理; 样品的流变性能用 Physica MCR 302 型旋转流变仪 (奥地利安东帕德国公司) 测定。

1.2. 凹凸棒石棒晶束解离和表面改性

将 APT 黏土 (100 g) 分散在 1400 mL 含不同量 SM (0 g, 0.05 g, 0.10 g, 0.25 g 和 0.50 g) 的溶液中, 在 800 rpm 条件下搅拌处理 4 h 后快速过 400 目筛, 然后将所得悬浮液经 30 MPa 均质 (GJB 40-10S 型高压均质机, 上海东华均质机厂) 处理, 然后在 4500 rpm 下离心分离。固体产物在 105℃ 干燥箱中烘 4 h 至恒重, 粉碎过 200 目筛。所得未均质样品编号为: SM-0 和 SM-0.1; 均质样品分别编号为: SMH-0, SMH-0.05, SMH-0.1, SMH-0.25 和 SMH-0.5。

1.3 旋转黏度和胶体稳定性测量

在 11000 rpm 高速搅拌下将 7g 样品分散到 93mL 蒸馏水中, 得到均一的悬浮液, 然后用 NDJ-8S 旋转粘度计的 3 号转子在 30 rpm 转速下测量旋转黏度。

胶体稳定性测量条件为: 在 11000 rpm 高速搅拌下将 2.0 g 样品分散到 120 mL 蒸馏水中, 然后将得到的悬浮液倒入 100 mL 量筒中, 静置, 在不同放置时间下读取固液界面的数值, 记录悬浮液体积随时间的变化。

2. 结果与讨论

2.1. X-射线衍射分析

图 1 是 SM-0、SM-0.1、SMH-0、SMH-0.05、SMH-0.1 和 SMH-0.5 样品的 XRD 谱图。可以看出, 凹凸棒石的 (110) 晶面特征衍射峰出现在 $2\theta=8.35^\circ$ ($d=1.0589$ nm; SM-0), 8.40° ($d=1.0526$ nm; SM-0.1), 8.35° ($d=1.0589$ nm; SMH-0), 8.35° ($d=1.0589$ nm; SMH-0.05), 8.33° ($d=1.0614$ nm; SMH-0.1) 和 8.38° ($d=1.0551$ nm; SMH-0.5) 处。在均质处理和偏铝酸钠改性后, 层间距产生了微小变化, 说明均质过程可以促进凹凸棒石与溶液中的离子交换。在经过改性和高压均质后, 特征峰未发现明显减弱现象, 说明均质过程不损伤凹凸棒石棒晶。

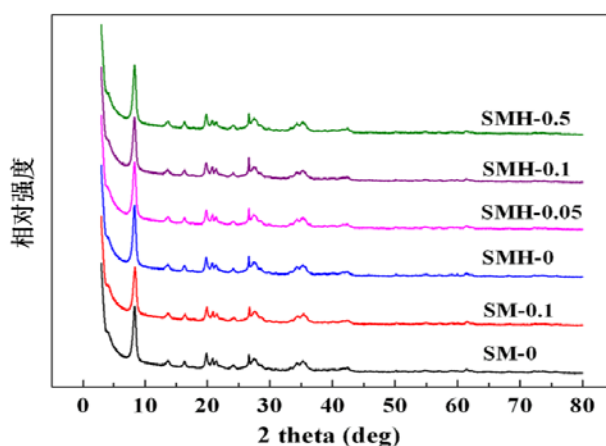


图 1 改性凹凸棒石的 XRD 谱图

2.2. SEM 分析

图 2 给出了 SM-0、SM-0.1、SMH-0、SMH-0.05、SMH-0.1 和 SMH-0.5 样品的 SEM 图片。可以看出, SM-0 样品中凹凸棒石纳米棒晶紧密地团聚在一起, 形成较大的棒晶束或聚集体,

棒晶倾向于平行排列（图 2a）。将凹凸棒石用 0.1%（质量分数）偏铝酸钠改性后，少量晶束或聚集体在机械搅拌和偏铝酸钠分散作用下被分散成单一的纳米棒，但仍有较多晶束或聚集体存在，表明棒晶束的解聚程度不理想。经过高压均质处理后，凹凸棒石棒晶束的解聚程度增加（图 2b），棒晶束或聚集体的数量明显减少，同时独立存在的纳米棒的比例增加。而且，纳米棒的排列变的纵横交错，相互交叉在一起形成网状排列。这说明高压均质作用可以有效地解聚棒晶束。与仅均质凹凸棒石相比，引入偏铝酸钠且均质处理的凹凸棒石表现出更好的分散性。在均质过程中引入偏铝酸钠，可以与凹凸棒石纳米棒产生相互作用，影响双电层结构。引入偏铝酸钠，凹凸棒石表面电荷变负，棒晶间排斥力增加，纳米棒的分散性更好。值得指出的是，凹凸棒石纳米棒的长径比在改性后未发生明显变化。

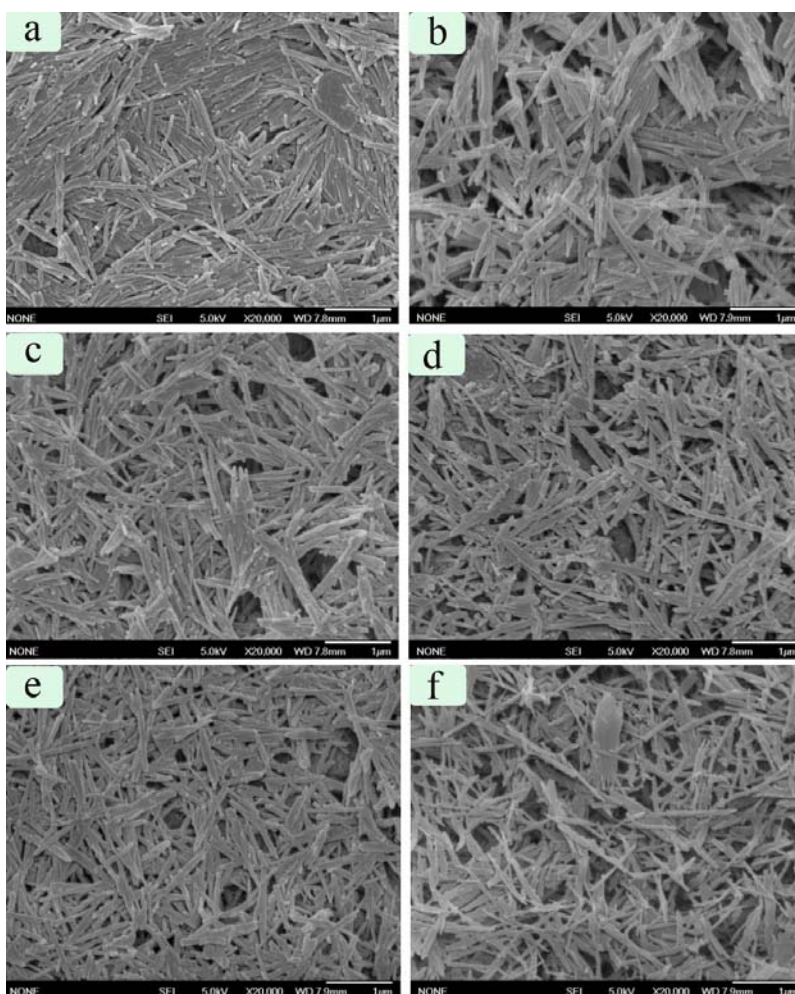


图 2 (a) SM-0、(b) SM-0.1、(c) SMH-0、(d) SMH-0.05、(e) SMH-0.1 和 (f) SMH-0.5 样品的 SEM 图片

2.3. 红外光谱分析

图 3 是 SM-0、SM-0.1、SMH-0、SMH-0.05、SMH-0.1 和 SMH-0.5 样品的红外光谱。可以看出，经偏铝酸钠改性和高压均质处理后，凹凸棒石的特征吸收峰未发生明显变化，表明均质处理和偏铝酸钠改性过程发生在棒晶的表面。

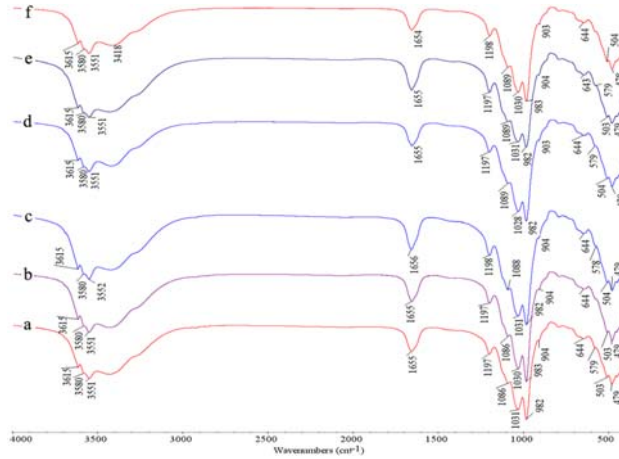


图 3 (a) SM-0、(b) SM-0.1、(c) SMH-0、(d) SMH-0.05、(e) SMH-0.1 和 (f) SMH-0.5 的红外光谱

2.4. Zeta 电位分析

SM-0、SM-0.1、SMH-0、SMH-0.05、SMH-0.1 和 SMH-0.5 样品的 Zeta 电位示于图 4。未经均质和改性的凹凸棒石的 Zeta 电位是 -19.5 mV ，经均质处理后变为 -19.6 mV ，经 0.1% (质量分数) 偏铝酸钠改性后降至 -19.2 mV 。Zeta 电位的变化是由凹凸棒石晶束的解离分散和 Na^+ 离子与凹凸棒石表面金属离子交换引起的。对于均质的样品，随着偏铝酸钠量增加，Zeta 电位变的更负，对不同样品分别增加到 -19.9 mV (SMH-0.05)， -20.5 mV (SMH-0.1) 和 -25.4 mV (SMH-0.5)，说明均质过程更有利于促进 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 基团进入凹凸棒石表面双电层中。

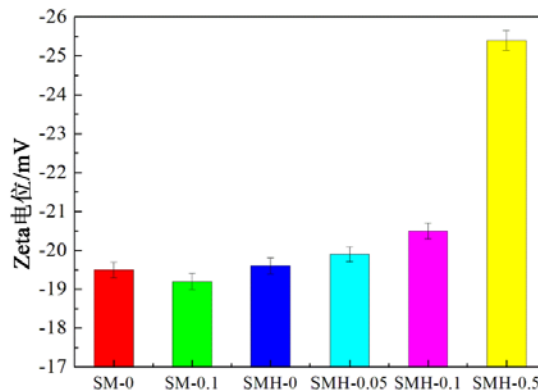


图 4 改性凹凸棒石的 Zeta 电位

2.5. 旋转黏度

图 5 是凹凸棒石悬浮液的旋转黏度随着剪切时间变化的情况。可以看出，未改性和未均质的凹凸棒石悬浮液的旋转黏度为 $1812 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，经 0.1% (质量分数) 偏铝酸钠改性后下降到 $1228 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，表明偏铝酸钠直接改性对黏度有负面影响。然而，当均质处理后，高压均质与偏铝酸钠产生协同效应，使改性凹凸棒石悬浮液的黏度明显高于仅均质和仅偏铝酸钠改性的凹凸棒石。经 30 MPa 均质处理后，凹凸棒石悬浮液的黏度从 $1812 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 提高到 $2356 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ；

经 0.1% (质量分数) 偏铝酸钠和 30 MPa 高压均质协同改性后, 黏度进一步提高到 2668 mPa·s, 较未改性和未均质凹凸棒石悬浮液的黏度提高了 47.2%。然而, 当进一步增加偏铝酸钠量时, 黏度又下降, 经 0.5% (质量分数) 偏铝酸钠改性并 30 MPa 均质处理后黏度仅为 576 mPa·s。

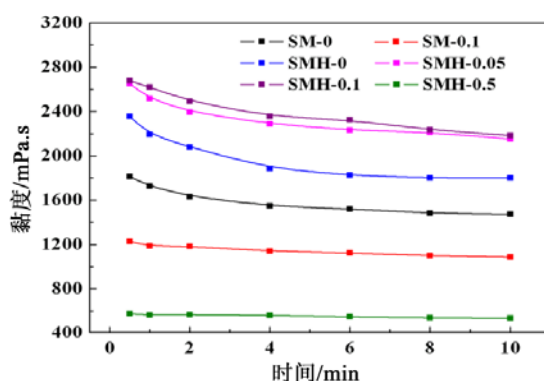


图 5 改性凹凸棒石悬浮液的旋转黏度

2.6. 胶体稳定性

图 6 给出了未均质和均质处理条件下偏铝酸钠改性凹凸棒石悬浮液的稳定性曲线。未均质和偏铝酸钠改性凹凸棒石的悬浮液放置 108 h 后界面下降到 89 mL; 这是因为 SM-0 样品含大量的晶束或聚集体 (图 2a 和 b), 导致凹凸棒石悬浮液在重力作用下快速沉降, 悬浮液稳定性较差。均质处理样品呈现出更好的悬浮稳定性, 这是因为在高压均质作用下, 棒晶束或聚集体分散成了独立的棒晶, 分散性好的棒晶在溶液中存在更高的势能垒, 增加了悬浮液的稳定性。同时, 改性后棒晶的负电位增加, 使棒晶间排斥力增强, 悬浮稳定性得以提高。

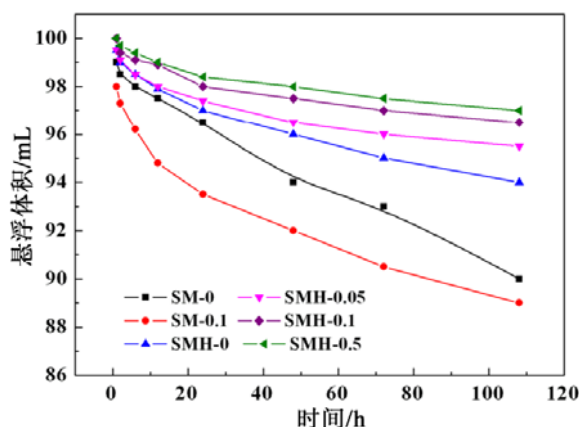


图 6 改性凹凸棒石悬浮液的胶体稳定性

2.7. 流变性能

图 7 是未均质和均质条件下偏铝酸钠改性凹凸棒石悬浮液黏度随剪切速率变化曲线。由图可知, 所有样品悬浮液的流变曲线表现出假塑性、非牛顿流体行为。随剪切速率增加, 棒晶形成的胶体流动性增强, 悬浮液黏度降低, 具有剪切变稀行为。0.1% (质量分数) 偏铝酸钠改性并 30 MPa 均质处理凹凸棒石的悬浮液具有最好的黏度。但 0.5% (质量分数) 偏铝酸钠改性凹凸棒石的悬浮液黏度较低, 这与棒晶表面电荷增加引起棒晶间排斥力增大, 交叉缠

绕形成胶体网络能力下降有关。

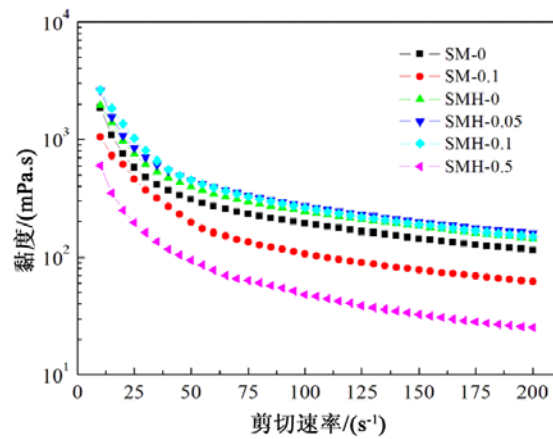


图 7 改性凹凸棒石的黏度-剪切速率曲线

图 8 给出了未均质和均质条件下偏铝酸钠改性凹凸棒石悬浮液的模量-应力曲线。可以看出，在均质条件下，未改性和偏铝酸钠改性凹凸棒石悬浮液的模量随应力变化趋势基本一致。加入等量偏铝酸钠，其弹性模量 (G') 和黏性模量 (G'')，皆为均质后样品大于未均质。当应力小于 0.1% 时，悬浮液的 G' 和 G'' 基本不发生变化。随剪切力的增大，悬浮液中棒晶和棒晶束形成网状结构没有被破坏；当应力大于 0.1% 时， G' 和 G'' 开始下降。当剪切应力较小时，悬浮液的 G' 大于 G'' ，说明悬浮液流变性能主要呈现黏弹特性。当剪切应力大于 0.1% 后，悬浮液的 G' 小于 G'' ，说明悬浮液的网状结构在高剪切应力作用下解体为小的团聚体。

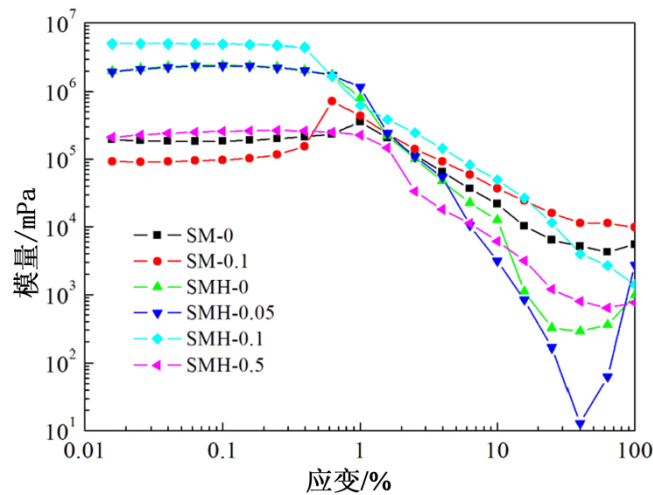


图 8 改性凹凸棒石悬浮液的模量-应变曲线

3 结论

(1) 通过高压均质过程产生的空穴效应、碰撞效应和剪切效应，可以在保持 APT 晶体结构和原有长径比的前提下高效解离棒晶束，释放 APT 本身固有的胶体性能。

(2) 在高压均质过程中引入偏铝酸钠，可以产生协同作用，实现了一步法解离棒晶束和

调控棒晶表面电荷, 在 30 MPa 下引入 0.1%偏铝酸钠可将 APT 悬浮液的黏度从 1812 mPa·s 提高到 2668 mPa·s, 同时悬浮液的胶体稳定性也明显改善。

(3) 凹凸棒石棒晶的分散程度、长径比和表面电荷是决定其胶体性能的主要因素。引入高压均质工艺, 一步实现 APT 棒晶束的解离和胶体性能的提升, 产品可作为触变剂和增稠剂, 在涂料、印染上浆、造纸、日用化工和石油化工等诸多领域具有广阔应用前景。

参考文献

- [1] 周杰, 刘宁, 李云, 等. *硅酸盐通报*, 1999, 18(6): 50-55.
- [2] 郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 凹凸棒石黏土应用研究[M]. 化学工业出版社, 2007.
- [3] A. Neaman, A. Singer. *Appl. Clay Sci.* 2004, 25: 121-124.
- [4] 姚超, 左士祥, 杜郢, 等. *硅酸盐学报*, 2011, 39(4): 630-634.
- [5] 郭亭亭, 李霞章, 陈丰. *硅酸盐通报*, 2009, 28(3): 531-535.
- [6] 周林燕, 廖红梅, 张文佳, 等. *中国食品学报*, 2009, 9(4): 165-169.
- [7] 锥亚洲, 鲁永强, 王文磊, 等. *中国乳品工业*, 2007, 35(10): 55-58.
- [8] C. Schürch, P. Blum, F. Züllli. *Phytochem. Rev.*, 2008, 7: 599-605.
- [9] J. X. Xu, J. P. Zhang, A. Q. Wang. *Appl. Clay Sci.* 2011, 54: 118-123.
- [10] J. X. Xu, W. B. Wang, A. Q. Wang. *J. Chem. Eng. Data* 2013, 58(3): 764-772.
- [11] J. X. Xu, A. Q. Wang. *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57(5): 1586-1593.