

苏皖凹凸棒石粘土水悬浮液流变性能研究

高东升, 陈天虎, 吴雪平, 黄晓鸣, 汪嘉源

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 研究了 3 种苏皖凹凸棒石粘土水悬浮液的流变性, 讨论了矿物种类、粘土颗粒大小、NaCl 浓度、pH 值、电解质类型、分散剂添加量等影响因素对于凹凸棒石粘土水悬浮液流变性的影响, 并用卡森模型对 3 种凹土流型曲线进行了拟合。结果表明, 不同凹土中含有少量不同杂质对流变性能影响不大, 经过挤压的土样粘度明显大于原矿粉碎的样品, 粘土颗粒大小、溶液 pH 值、电解质类型、分散剂均会较大程度的影响凹土悬浮液的流变性能, 其中分散剂的降粘效果最为明显, 而 NaCl 的浓度增加对凹土悬浮液流变性影响则很小。

关键词: 凹凸棒石粘土, 水悬浮液, 流变性

中图分类号: P579.037

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0665-05

Rheological properties of aqueous suspensions of palygorskite from Jiangsu and Anhui

GAO Dong-sheng, CHEN Tian-hu, WU Xue-ping, HUANG Xiao-ming and WANG Jia-yuan

(School of Resource and Environment, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Aqueous suspension rheology of three kinds of palygorskite clays from Jiangsu and Anhui was investigated as a function of the composition of clays, and different concentrations of NaCl solution, pH, different electrolyte solutions, dosages of dispersant, and linear methods were applied for fitting the rheological parameters to Casson model. The results show that small amounts of other impure minerals do not affect the rheological properties seriously, and that the samples subjected to crushing from the original clays are in line with the Casson model. The sizes of clays, pH values, different electrolyte solutions, and the addition of dispersant can affect the rheological properties, and the addition of dispersant is the most important affecting factor. Nevertheless, the effect of the concentrations of NaCl solution is not significant.

Key words: palygorskite; suspensions; rheological properties

凹凸棒石粘土(简称凹土)是以凹凸棒石为特征组分的粘土矿产资源(陈天虎等, 2004)。苏皖地区有大量的凹土资源分布, 探明资源量超过 1 亿吨(陈天虎, 2001)。凹土具有优良的胶体性能、吸附性能和催化性能, 可广泛应用于涂料、钻井泥浆、矿物加工等众多领域(宋宁宁等, 2007; Neaman and Singer, 2004a, 2004b)。在凹土的上述应用中其流变性对生产过程、生产工艺、产品质量等都有着重要的影响(李登好等, 2005)。在苏皖地区凹土加工中, 一些产品需要进行增粘加工, 如抗盐泥浆、高粘剂等, 而对凹土进行湿法提纯分离时, 凹土悬浮液的降粘脱水又是面临的一个核心问题, 所以有必要

对苏皖地区凹土悬浮液的流变性能进行深入研究。

Neaman 和 Singer(2000a)等曾比较系统的研究了国外 6 种凹土流变性能, 考查了凹凸棒石晶体长径比、NaCl 浓度、pH 值等因素对流变性的影响, 还研究了蒙脱石-凹凸棒石混合粘土的流变性能(Neaman and Singer, 2000b)。Viseras 等(1999)研究了剪切速率和搅拌时间对凹土流变性的影响。李登好等(2005)研究了添加分散剂 NH₄PAA 对凹土流变性的影响。周杰等(1999a, 1999b)人研究了挤压以及添加 MgO 对凹土流变性能的影响。

本文采用苏皖地区 3 种凹土样品, 测定其流变性能, 研究

收稿日期: 2009-09-10; 修订日期: 2009-10-27

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2007AA06Z118)

作者简介: 高东升(1987-), 矿物学、矿床学、岩石学专业硕士研究生, E-mail: gao0071987@163.com; 通讯作者: 陈天虎, 男, 教授, 博导, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com。

矿物种类、矿物颗粒大小、NaCl 浓度、pH 值、电解质类型及分散剂用量对凹凸棒变性的影响,并讨论流变性能变化的机理。

1 实验方法

实验采用了 3 种不同的凹凸棒作为研究对象,AT-1、AT-3 两种为凹凸棒原矿直接粉碎过筛,AT-2 为经过了挤压处理的粉体(上海希土有限公司提供)。3 种凹凸棒的 XRD 图谱如图 1 所示。由图谱可看出,AT-1 的矿物类型可以划分为蒙脱石凹凸棒石粘土类;AT-2 矿物类型可以划分为凹凸棒石粘土类;AT-3 矿物类型可以划分为白云石凹凸棒石粘土类(陈天虎等,2004)。

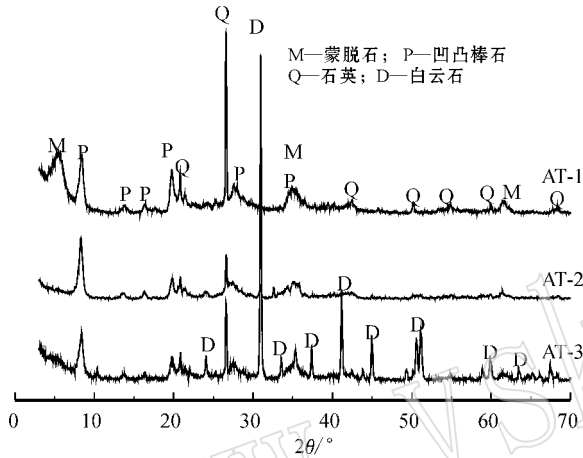


图 1 凹凸棒石粘土 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of three kinds of palygorskite clays

为了研究流变性,首先制备凹凸棒悬浮液。量取 350 mL 蒸馏水,用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值,用 NaCl 调节离子强度,或加入不同的电解质和分散剂,配成水溶液,加入 15 g 凹凸棒,用 GJ-2S 型高速搅拌机 11 000 r/min 搅拌 20 min,制得凹凸棒水悬浮液。用 ZNN-D6 型六速旋转粘度计测定凹凸棒悬浮液的流变性能参数。

2 结果与讨论

2.1 3 种凹凸棒的流型特性曲线及流型卡森曲线

将 3 种凹凸棒分别过 200 目筛,配制成水悬浮液,高速搅拌制浆,测定其流变参数绘制流变曲线如图 2。

从图 2 中可以看出,3 种土样悬浮液的流变曲线均非直线,表现出非牛顿流体特征;同时 3 种土样悬浮液在高剪切速率下表观粘度(表观粘度 $\eta = \text{剪切力 } \tau / \text{剪切速率 } \gamma$,以下简称粘度)都比低剪切速率下的要低,都具有剪切稀释性(冯绪胜等,2005)。这是由于在凹凸棒得到充分分散的悬浮液中,凹凸棒胶体颗粒以棒晶或晶束的形态依靠一定的相互作用力(如范德华力)在水中相互缠结,形成“柴垛”式网状结构,束缚悬浮液中水的流动使得悬浮液变稠(周杰等,1999a)。这种

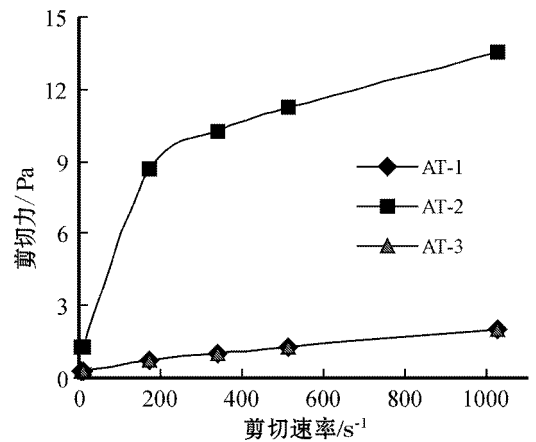


图 2 凹凸棒悬浮液的流变曲线

Fig. 2 Flow curves of three kinds of palygorskite suspensions

网状结构会随着剪切力的增加而被逐渐破坏,胶体颗粒会在剪切力的作用下定向移动,使得悬浮液的流动性增强,粘度降低(冯绪胜等,2005)。

比较 AT-1 与 AT-3 两条曲线,可以看出在同剪切速率下 AT-1 与 AT-3 土样的粘度相等。这两种土样皆由原矿粉碎而来,加工程序相同,只是矿物成分不同,由此推测在凹凸棒悬浮液中形成空间网架结构的主要成分为棒状的凹凸棒石晶体或晶束,此两种样品中的白云石、蒙脱石、石英等杂质对网架结构的影响不大。对比 AT-2 与另外两条曲线,AT-2 的粘度则明显较大。这是由于在挤压作用下,一些凹凸棒石紧密结合的晶束被松散和撕裂,其内部纤维结构被“膨松化”并形成纤维间隙与裂缝,在高剪切力的作用下更多的凹凸棒石晶体被分散开来,使得悬浮液粘度增大(周杰等,1999b)。

卡森模式是一个经验公式,它假定凝聚成长条状的棒状物在剪切特别是在高剪切速率下能分解为原始短颗粒。卡森模式能根据低剪切速率和中剪切速率的资料,较准确地预测高或极高剪切速率下的粘度变化(童红梅等,2008)。卡森曲线的斜率越大表明悬浮液剪切稀释性越强,截距越大表明其在剪切速率为无穷大的时候的粘度值(η_{∞})越大(周杰等,1999a)。由图 3 可看出,AT-1 与 AT-3 能够很好地符合卡森模型,而经过挤压的 AT-2 的拟合程度略差。

2.2 颗粒大小对流变性能的影响

将 AT-1 原矿粉碎后过不同目数的标准筛,获得不同粒径范围的粘土颗粒。将不同粒径的凹凸棒样品制浆,测定其流变性能(图 4),用卡森模型拟合数据如图 5。

由图 4 可以明显看出随着粒径的减小,同剪切速率下悬浮液的剪切力降低,表观粘度降低。这是由于颗粒被研磨的越充分,研磨过程使凹凸棒石粘土棒晶或晶束断裂,而晶体越短,交叉缠结能力越弱,形成的网状结构强度越小,粘度越低(郑茂松等,2007)。将 40 目样品重新粉碎过 200 目筛样品悬浮液的表观粘度明显低于 40 目的样品,亦验证了这一点。图 5 显示任何粒径的凹凸棒皆能很好地符合卡森模型,随着粒

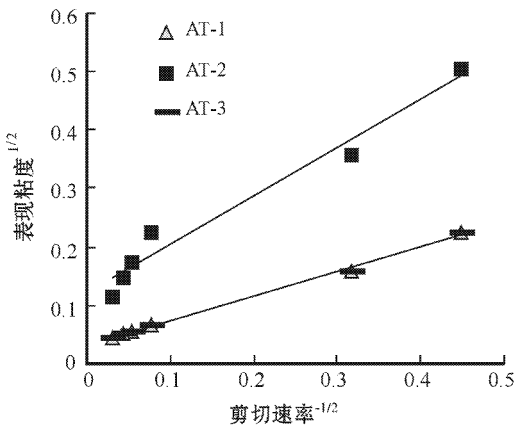


图 3 凹凸悬浮液的流型卡森曲线

Fig. 3 Casson model lines of three palygorskite suspensions

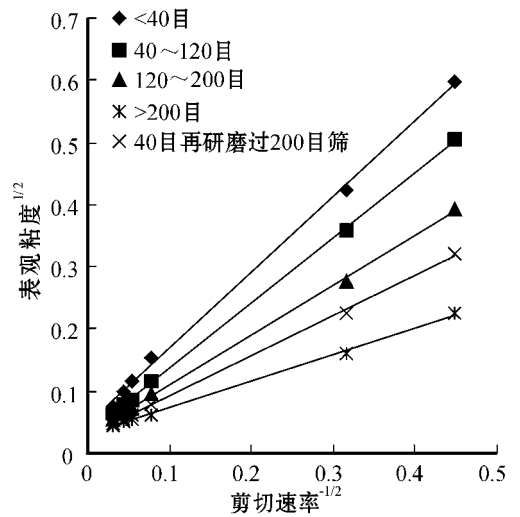


图 5 不同粒径的 AT-1 悬浮液流型卡森曲线

Fig. 5 Casson model lines of AT-1 suspensions with different particle sizes

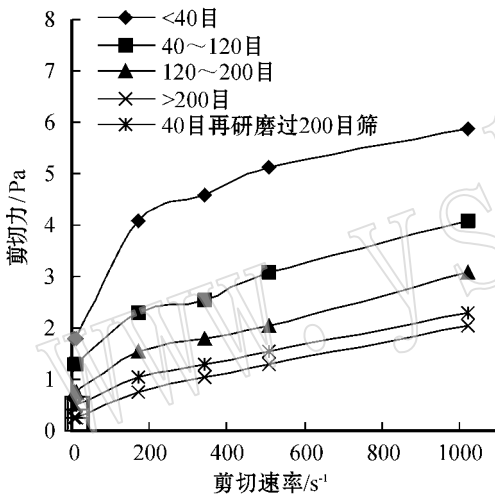


图 4 不同粒径 AT-1 悬浮液的流变曲线

Fig. 4 Flow curves of AT-1 suspensions with different particle sizes

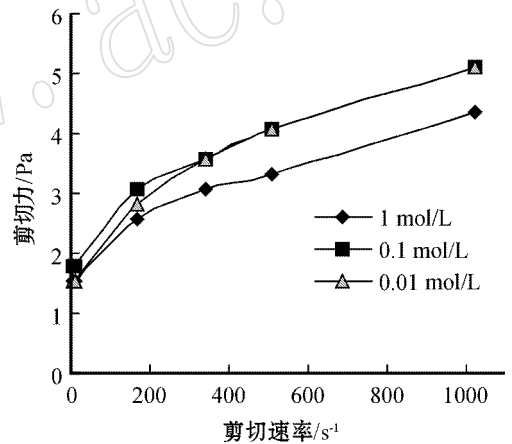


图 6 NaCl 浓度对 AT-1 悬浮液的流变曲线影响

Fig. 6 Effect of NaCl concentration on flow curves of AT-1 suspensions

度的降低,卡森截距基本不变,卡森斜率逐渐降低,悬浮液的剪切稀释性随之减弱。

2.3 NaCl 浓度对流变性能的影响

从图 6、7 可以看出 AT-1、AT-2 两种凹凸悬浮液流变性能随着 NaCl 浓度的增加变化并不明显,即使在 NaCl 浓度高达 1 mol/L 的时候流变性依然未发生明显变化。这与工业上凹凸可以作为优质的抗盐钻井泥浆的性质相吻合,说明凹凸棒石粘土的悬浮液具有良好的抗盐性。

凹凸悬浮液具有抗盐性的主要原因是由于其特殊的晶体结构。由于凹凸棒石类质同像替代率很低,导致凹凸棒石缺少结构电荷,晶体在溶液中表面电荷的主要来源是由于表面破键的水解,且电荷数很低,水中凹凸棒石胶体颗粒间的静电斥力很小(陈天虎等,2004)。即使 NaCl 浓度很高时,凹凸棒石胶体颗粒之间的静电斥力亦远远小于范德华力,所以凹

凸水悬浮液在很高的 NaCl 浓度下依然能保持良好的流变性能(Neaman *et al.*, 2000a)。

2.4 pH 值对流变性能的影响

体系的 pH 值是影响悬浮液流变性的一个重要因素。从图 8 与图 9 可见,AT-1 和 AT-2 的 pH 值在从 3 到 11 增加时,悬浮液的流变性能变化都不大,而在 pH 值增加到 12 时,悬浮液的流变曲线有一个比较明显的下降,即悬浮液的表现粘度明显降低。pH 值继续增大到 13 时,悬浮液的表现粘度继续降低。

由于凹凸棒石的等电点在 4.5~5 之间(Neaman *et al.*, 2000c),当 pH 值在 3~11 时,凹凸棒石表面破键水解所带的电荷数较少,形成的颗粒间的静电斥力较小,颗粒间的合力变化不大,颗粒依旧能形成相互缠结形成网状结构,所以悬浮液流变性能变化不大。在 pH 值增高到 12 的时候由于凹凸棒石表

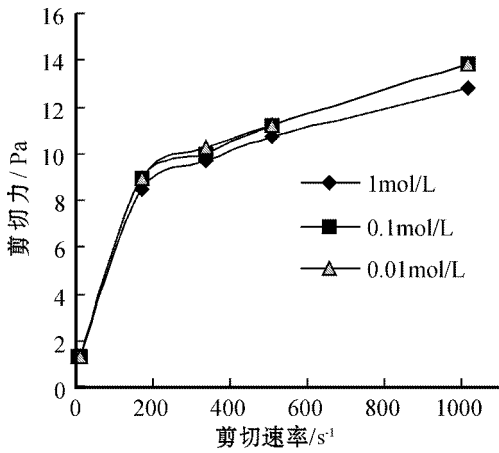


图 7 NaCl 浓度对 AT-2 悬浮液的流变曲线影响
Fig.7 Effect of NaCl concentration on flow curves of AT-2 suspensions

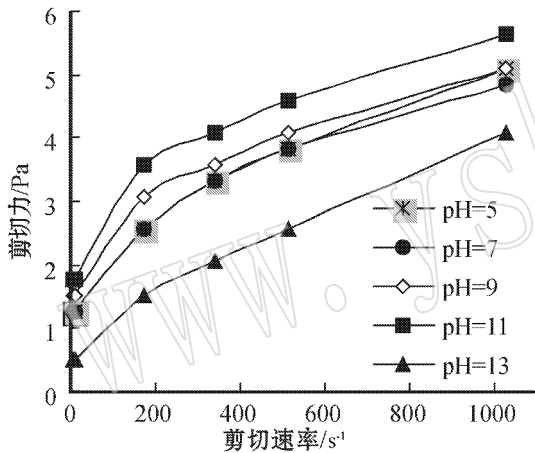


图 8 pH 值对 AT-1 悬浮液的流变曲线影响
Fig.8 Effect of pH value on flow curves of AT-1 suspensions

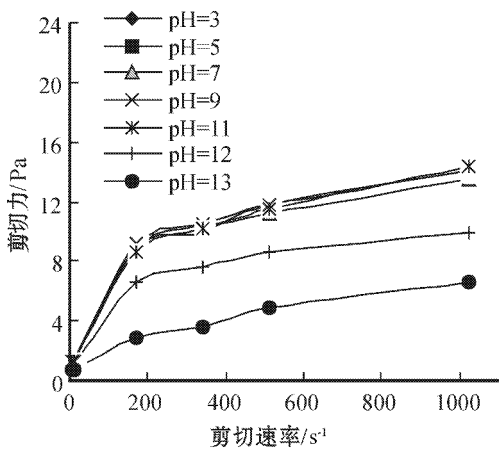


图 9 pH 值对 AT-2 悬浮液的流变曲线影响
Fig.9 Effect of pH value on flow curves of AT-2 suspensions

面所带的电荷数增多,胶体颗粒间静电斥力增加,颗粒间相互排斥,在剪切力的作用下凹凸颗粒的运动相互独立、相互缠绕的网状结构的强度被减弱,粘度降低。继续增加 pH 值到 13,颗粒间斥力继续增大,粘度继续降低。

2.5 电解质类型及分散剂用量对流变性能的影响

采用各种阳离子的 0.1 mol/L 的氯化物、分散剂六偏磷酸钠来测试其对于凹凸悬浮液的流变性能影响。从图 10 可以看出,不同的阳离子对凹凸悬浮液流变性能影响显著,随着电解质离子电荷数的增加,悬浮液的流动性越来越好,粘度越来越低,其中 K^+ 有较为明显的增粘作用, Na^+ 影响不大,其他价态的离子均有一定程度的降粘作用。从图 11 中可以看出即使质量分数不到 1% 的六偏磷酸钠也会对凹凸悬浮液流变性有很大的影响。六偏磷酸钠的质量分数到达 0.6% 以后,体系表现出牛顿流体的特征,流变曲线近似为一直线,且粘度很低,继续增加分散剂的量对流变曲线影响不大。

高价阳离子对凹凸悬浮液流变性能产生影响的可能原因是:高价态的阳离子进入到凹凸棒石胶体颗粒的双电子层内,

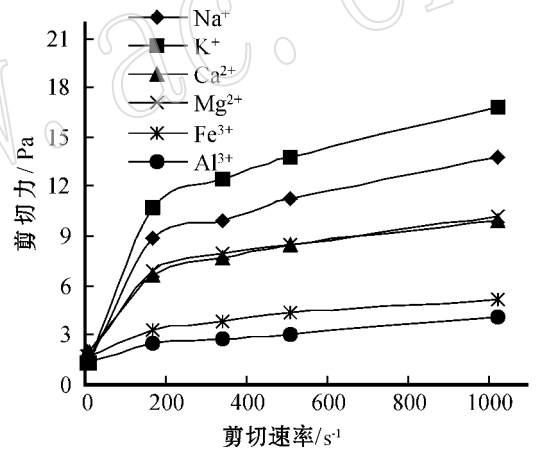


图 10 电解质类型悬浮液的流变曲线影响
Fig.10 Effect of electrolyte solution on flow curves

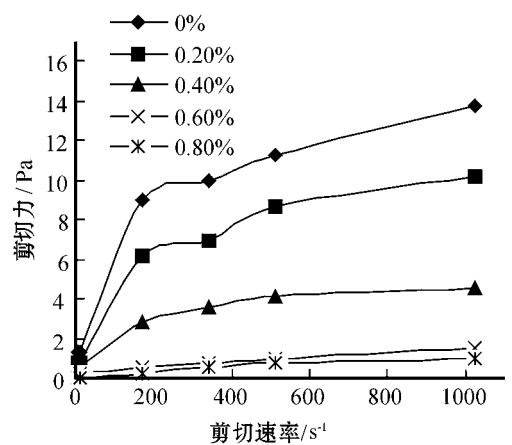


图 11 六偏磷酸钠用量悬浮液流变曲线的影响
Fig.11 Effect of dosage of dispersant on flow curves

使得胶体颗粒之间的静电斥力增加,导致凹凸棒石形成网状结构的强度减弱,粘度降低。 K^+ 的增粘作用机理可能是由于凹凸棒石本身带少量负电荷,本身之间也有一定的静电斥力,而少量的 K^+ 吸附在凹凸棒石的表面,使得整个凹凸棒石颗粒的电荷数降低,颗粒间的相互斥力减小,空间网络结构的强度增加(刘逊芬,1999)。 Na^+ 的影响因素在前文已有分析。而分散剂对凹凸棒石悬浮液的影响则是由于在悬浮液中,分散剂在分散颗粒表面形成的吸附层能够明显改变分散体系的范德华排斥能、静电排斥能和空间位阻排斥能,使得粒子间总排斥势能大幅度增加(金叶玲等,2005),胶体颗粒之间的运动相互独立,粘度降低。当六偏磷酸钠含量到达0.6%时,体系中凹凸棒石颗粒之间斥力已经处于主导地位,颗粒之间已经相互独立,再增加分散剂的量亦不会产生大的影响。

3 结论

(1)不同凹凸棒石中含有少量不同杂质对流变性能影响不大,经过挤压处理的粘度明显较高。原矿直接粉碎的土样能很好地符合卡森模型,而经过挤压的凹凸棒石拟合程度较差。

(2)凹凸棒石在低浓度和高浓度 $NaCl$ 溶液中分散时均能保持很好的流变性质。 K^+ 对凹凸棒石悬浮液却有一定的增粘效果,其他高价态阳离子则都会降低体系的粘度,其中三价的离子降粘效果更加明显。

(3)粘土颗粒越大,体系的粘度越大;pH值在3~11时,凹凸棒石悬浮液保持较好的流变性;pH增加到13时,体系粘度明显降低。

(4)在各个影响因素中分散剂的降粘效果最为明显,在分散剂添加量到0.6%时,体系近似为牛顿流体,且粘度很低,继续增加分散剂的量对体系流变性能影响不大。

References

Chen Tianhu. 2001. Progress and problems in the research on palygorskite clay in the provinces of Jiangsu and Anhui[J]. Journal of Hefei University of Technology, 24(5):885~889(in Chinese with English abstract).

Chen Tianhu, Xu Xiaochun and Yue Shucang. 2004. Nanometer Mineralogy and Geochemistry of Palygorskite Clays in the Border of Jiangsu and Anhui Provinces[M]. Beijing: Science Press, 1~97(in Chinese with English abstract).

Feng Xusheng, Liu Hongguo, Hao Jingcheng, et al. 2005. Colloidal Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 49~142(in Chinese).

Jin Yeling, Chen Jing, Qian Yunhua, et al. 2005. Choice of pure dispersant for preparing ultrafine and pure attapulgite[J]. China Mining Magazine, 14(1):76~78(in Chinese with English abstract).

Li Denghao and Guo Lucun. 2005. Study on rheologic properties of attapulgite suspensions[J]. Technology of Chemical Industrial Minerals, 6:25~27(in Chinese).

Liu Xunfen. 1999. Modification of Attapulgite Clay and Effect on Its Rheological Properties[D]. Hefei: Hefei University of Technology (in Chinese).

Neaman A and Singer A. 2000a. Rheological properties of aqueous suspensions of palygorskite[J]. Soil Science Society of American Jour-

nal, 64:427~436.

Neaman A and Singer A. 2000b. Rheological of mixed palygorskite-montmorillonite suspensions[J]. Clays and Clay Minerals, 48(6):713~715.

Neaman A and Singer A. 2000c. Kinetics of hydrolysis of some palygorskite-containing soil clay in dilute salt solutions[J]. Clay and Clay Minerals, 48(6):708~712.

Neaman A and Singer A. 2004a. The effects of palygorskite on chemical and physico-chemical properties of soils: a review[J]. Geoderma, 123:297~303.

Neaman A and Singer A. 2004b. Possible use of the Sacalum (Yucatan) palygorskite as drilling muds[J]. Applied Clay Science, 25:121~124.

Song Ningning, Wang Liping, Geng Jianxin, et al. 2007. Status study on attapulgite clay resource[J]. China Environmental Protection Industry, 1:26~28(in Chinese with English abstract).

Tong Hongmei, Wu Xiaoming and Niu Hongliang. 2008. The optimization of rheological model[J]. Trenchless Technology, 23(5):1~4(in Chinese with English abstract).

Viseras C, Meeten G H and Lopez-Galindo A. 1999. Pharmaceutical grade phyllosilicate dispersions: the influence of shear history on flocculation[J]. International Journal of Pharmaceutics, 182:7~20.

Zheng Maosong, Wang Aiqin, Zhan Gengshen. 2007. The application of palygorskite[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 162~187(in Chinese).

Zhou Jie, Liu Lanjun, Liu Ning, et al. 1999a. Effects of $Mg(OH)_2$ and MgO on rheological behavior of attapulgite clay-water suspensions[J]. Journal of Hefei University of Technology, 22(6):58~63(in Chinese with English abstract).

Zhou Jie, Ma Yijie, Liu Lanjun, et al. 1999b. Effects of squeeze on colloidal properties of attapulgite clay and its mechanism[J]. Acta Mineralogica Sinica, 19(4):405~412(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈天虎. 2001. 苏皖凹凸棒石粘土研究现状和存在的问题[J]. 合肥工业大学学报, 24(5):885~889.

陈天虎, 徐晓春, 岳书仓. 2004. 凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1~97.

冯绪胜, 刘洪国, 郝京诚, 等. 2005. 胶体化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 49~142.

金叶玲, 陈静, 钱运华, 等. 2005. 高纯超细凹凸棒石制备的分散剂筛选分析[J]. 中国矿业, 14(1):76~78.

李登好, 郭露村. 2005. 凹凸棒石粘土-NH4PAA-水悬浮液流变性能研究[J]. 化工矿物与加工, 6:25~27.

刘逊芬. 1999. 凹凸棒石的改性及其对流变性能的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学.

宋宁宁, 王丽萍, 耿建新, 等. 2007. 凹凸棒石粘土资源化现状研究[J]. 中国环保产业, 1:26~28.

童红梅, 乌鸣鸣, 钮洪亮. 2008. 钻井液流变模型的优选[J]. 非开挖技术, 23(5):1~4.

郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 2007. 凹凸棒石粘土应用研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 162~187.

周杰, 刘兰俊, 刘宁, 等. 1999a. $Mg(OH)_2$ 、 MgO 对凹凸棒石流变性的影响[J]. 合肥工业大学学报, 22(6):58~63.

周杰, 马毅杰, 刘兰俊, 等. 1999b. 挤压对凹凸棒石粘土胶体性能的影响及其机理[J]. 矿物学报, 19(4):405~412.