

文章编号: 0254-5357(2014)03-0364-04

矿物分散体系的触变性试验研究

陈燕芳¹, 楼培定², 刘清辉¹, 郑存江¹

(1. 浙江地质矿产研究所, 浙江 杭州 310007; 2. 浙江省第三地质大队测试中心, 浙江 金华 321017)

摘要: 目前尚没有国家标准来统一和规范触变性的测试方法, 而轻工标准 QB/T 1545—1992 仍是应用于非金属材料触变性测试的较为适用的方法之一, 但该规范中的方法介绍较为简单, 对触变性测试的影响因素(如电解质的添加)未有详细叙述和研究, 实际指导性不强。本文依据 QB/T 1545—1992, 以膨润土和皂石为矿物样品, 研究触变性测试方法及其影响因素, 重点对电解质最佳用量和陈化时间进行条件试验。结果表明: 添加电解质对触变性影响很大, 不同矿种及同种矿物的样品在触变性试验中所需的电解质最佳添加量是不同的, 测试具体矿物的触变性时, 需先对电解质最佳添加量进行条件试验。样品悬浮物的陈化时间对其触变性的测试结果有很大影响。在测试触变性的过程中, 应严格按照轻工标准 QB/T 1545—1992 规定的陈化时间 10~12 h, 以保证方法精密度要求; 若陈化时间过长, 其触变性明显增大, 触变性已无法计算。本文通过对触变性测试方法中电解质用量和陈化时间两个重要影响因素的研究, 可为现有触变性测试方法的改进提供一定的依据。

关键词: 膨润土; 皂石; 触变性; 电解质用量; 陈化时间

中图分类号: P619.255 **文献标识码:** B

触变性是指一些体系在搅动或其他机械作用下, 体系的黏度或切力随时间变化的一种流变现象。膨润土、皂石、高岭土等矿物的触变性被应用在很多方面, 例如用作胶粘剂、涂料等的添加剂, 而使它们具有良好的涂刷性能和防流淌性^[1-4]。触变性的测试方法有多种, 针对不同的测试对象和目的而选择不同的测试方法来表征物质触变性的强弱^[5-12]。目前尚没有国家标准或行业标准来统一和规范触变性的测试方法, 而轻工标准《陶瓷泥浆相对粘度、相对流动性及触变性测定方法》(QB/T 1545—1992)^[13] 仍是应用于非金属材料触变性测试的较为权威的方法之一。目前该规范中方法的介绍较为简单, 只述及触变性的测试方法流程, 而对其影响因素, 如电解质的添加量和陈化时间未有详细叙述和研究。电解质的添加量和陈化时间都会影响试样悬浮液的流动性, 对触变性的测试结果有不同程度的影响。本文依据轻工标准 QB/T 1545—1992^[13], 以膨润土和皂石为矿物样品, 测试 4 个样品的触变性, 研究触变性测试方法及其影响因素, 重点对电解质

最佳用量和陈化时间进行条件试验, 以期对现有触变性测试方法的改进提供一定依据。

1 样品采集及处理

膨润土样品: GBW(E) 070049(GSN-3)、GBW(E) 070050(GSN-4)、GBW(E) 070051(GSN-5), 为 1996 年地质矿产部南京综合岩矿测试中心、浙江地质矿产研究所合作研制的膨润土标准物质。其中 GSN-3 采自江苏江宁, 为钙基膨润土; GSN-4 采自江苏句容, 为钙基膨润土; GSN-5 采自浙江临安, 为钠基膨润土。该批膨润土标准物质在当年研制时, 没有检测触变性这个项目, 而如今膨润土的触变性这项性能得到越来越多的应用, 有必要对其进行测试。皂石样品: 普通现采矿物, 采自新疆托克逊。膨润土和皂石试验用样品均经过 X 射线衍射分析确定, 并经干燥, 研磨至 74 μm(200 目)待用。

2 电解质最佳用量的条件试验

本触变性测试方法中用恩格拉黏度计测试试样

收稿日期: 2013-10-09; 接受日期: 2014-02-10
基金项目: 国土资源公益性行业科研专项经费项目(201111028)
作者简介: 陈燕芳, 工程师, 从事岩矿测试和非金属物化性能研究。E-mail: yfchen_7@sina.com。

悬浮液的黏度,要求悬浮液具有一定的流动性和稀释度。轻工标准 QB/T 1545—1992 中直接将泥浆上仪器测试,但因膨润土、高岭土等矿物的吸水膨胀性极好,矿物悬浮液往往因为过于黏稠而影响测试,故需要添加一定浓度范围的电解质,可以降低分散体系的黏度,起到稀释作用,即含水量小却获得足够的流动性^[14]。电解质可采用碳酸钠、水玻璃、丹宁等,电解质中 Na⁺ 等阳离子可吸附于膨润土等矿物粒子表面而减弱其负电性,可降低矿物粒子间的静电吸引作用,因而减弱了体系中粒子间结构强度,使体系的黏度降低^[15-17]。

2.1 实验方法

本试验采用碳酸钠作为电解质,测试添加电解质后悬浮液的流动性,以使悬浮液获得最大稀释效果为标准来确定电解质的最佳添加量。

黏度计采用 QB/T 1545—1992 中规定的恩格拉黏度计,规格为流出口长度(20±0.2) mm,流出口上孔径(70±0.2) mm,下孔径(5.0±0.2) mm,内表面粗糙度 3.2。

称取膨润土样品 GSN-3、GSN-4、GSN-5 及皂石样品各 7 份,每份 60 g,加入适量水,用搅拌器在 500 r/min 转速下搅拌,使悬浮液成微流动状态,然后在每种矿物的 7 份平行样中,分别按电解质占试样质量的 0.05%、0.1%、0.15%、0.20%、0.25%、0.30%、0.35% 加入碳酸钠电解质,即碳酸钠加入量相应为 0.03、0.06、0.09、0.12、0.15、0.18、0.21 g。然后搅匀,密闭静置 10~12 h,静置后的悬浮液用搅拌机搅拌 5 min,将悬浮液移入恩格拉黏度计,即时测定流出 100 mL 悬浮液所需的时间 t_1 (单位 s)。时间最短,即为流动性最大,稀释效果最好。

2.2 实验结果

电解质最佳用量实验结果列于表 1。根据表 1 测试结果发现,在一系列浓度的碳酸钠添加量试验中,4 种矿物样品流下 100 mL 悬浮液所需的时间 t_1 均有先减小又增大的趋势,有一个最小值,即在该电解质浓度下达到最大稀释程度。膨润土 GSN-3 达到最大稀释程度时,碳酸钠相当于试样质量的 0.25%;GSN-4 达到最大稀释程度时,碳酸钠相当于试样质量的 0.15%。同时还发现,当碳酸钠添加浓度达到 0.30% 及以上时,悬浮物的黏度在相应时间内增大得更多,从而致使其在黏度计中无法自然流下,即没有达到好的稀释效果;GSN-5 达到最大稀释程度时,碳酸钠相当于试样质量的 0.10%。皂石达到最大稀释程度时,碳酸钠相当于试样质量的

0.30%。因此,在接下来的触变性实验中,各矿物分别按照此试验确定的最佳浓度添加电解质碳酸钠。

表 1 电解质最佳用量试验结果

Table 1 The test results for the best dosage of electrolyte into the suspension

矿物 用量 (g)	碳酸钠 添加量 (g)	碳酸钠占 试样质量 的比例(%)	流下 100 mL 悬浮液所需的时间 t_1 (s)			
			膨润土 GSN-3	膨润土 GSN-4	膨润土 GSN-5	皂石
60	0.03	0.05	162.01	83.24	40.28	6.69
60	0.06	0.10	127.33	45.34	35.97	8.13
60	0.09	0.15	115.22	24.9	42.91	7.55
60	0.12	0.20	21.5	63.2	48.6	7.5
60	0.15	0.25	19.62	92.75	59.2	7.29
60	0.18	0.30	30.12	滴到 50 mL 后,滴不下来	74.73	6.78
60	0.21	0.35	45.35		101.1	7.31

实验发现,电解质的添加对膨润土、皂石等矿物在触变性测试中悬浮液有很好的稀释作用,故通过适宜的加水量和电解质添加量来较好地控制试样悬浮液的黏度,使其具有较好的流动性。而不同的矿物具有不同的结构、组成,所以不同矿种及不同矿物的样品在触变性实验中所需的电解质最佳添加量也是不同的。添加过量电解质后,矿物悬浮液的触变性会骤然变大,短时间内迅速变稠凝固,该性质若得以较好利用,或许可以开发出矿物更多的实际应用,但因这种黏度状态的悬浮液在静置 30 min 后,已无法从本方法黏度计中自然流下,所以无法测试研究过量电解质添加后的触变性状况,对这种性质的测试方法和进一步应用研究可待深入。

3 触变性测试

根据第 2.2 节“电解质最佳用量试验”确定的加水量和电解质添加量,配制矿物悬浮液,依据轻工标准 QB/T 1545—1992 测试触变性。

3.1 测试方法

称取试样,均匀分散于蒸馏水中,再加入适量电解质,分散均匀,配制成 1000 mL 混合悬浮液,其中加水量和电解质添加量依据上述电解质最佳用量试验结果。搅拌均匀后,密闭静置 10~12 h,静置后用搅拌机在 500 r/min 转速下搅拌 5 min,将悬浮液移入恩格拉黏度计,分别测定静止 30 s 和静止 30 min 后流出 100 mL 体积所需的时间 t_2 、 t_3 ,触变性 (T_s) 为 t_3 除以 t_2 的比值^[9],即 $T_s = t_3/t_2$ 。每项测定重复测试三次,取平均值作为泥浆流出时间,静止 30 s

(即 t_2) 的三次测量值的平均偏差不得大于 0.5 s, 静止 30 min (即 t_3) 三次测量值的平均偏差不得大于 0.8 s, 否则需要重新测量。

3.2 测试结果

触变性结果列于表 2。如表 2 所示, 膨润土 GSN-3、GSN-4、GSN-5 及皂石的触变性测试值分别为 2.05、4.20、2.92、1.70。触变性测试值越大, 说明触变性能越强。本试验中 3 个膨润土的触变性能均比皂石强, 而 GSN-4 又是其中触变性能最强的。

表 2 矿物悬浮体系经 10 h 密闭陈化的触变性测试实验结果
Table 2 The test results of thixotropy after confined aging for 10 h

矿物	t_2 (s)	t_3 (s)	触变性 T_s
膨润土 GSN-3	26.59	54.59	2.05
膨润土 GSN-4	34.59	145.18	4.20
膨润土 GSN-5	67.56	197.06	2.92
皂石	4.59	7.81	1.70

黏土矿物悬浮性在陈化过程中达到各项性能的稳定, 10 h 是矿物材料通常最基本的陈化时间, 本试验设置较大幅度延长陈化时间, 研究是否陈化时间越长, 越有利于触变性测定的问题。将 GSN-4 和皂石悬浮液密闭陈化 48 h 后, 再同前测试方法 (3.1 节) 测定 t_2 、 t_3 , 计算得到触变性 T_s , 结果列于表 3。

表 3 矿物悬浮体系密闭陈化 48 h 的触变性测试结果
Table 3 The test results of thixotropy after confined aging for 48 h

矿物	t_2 (s)	t_3 (s)	触变性 T_s
膨润土 GSN-3	34.50	滴不下来	无法计算
膨润土 GSN-4	47.09	滴不下来	无法计算
膨润土 GSN-5	84.14	滴不下来	无法计算
皂石	5.65	滴不下来	无法计算

表 3 与表 2 结果对照显示, 悬浮液陈化 48 h 后, 触变性明显增大, 在外力搅拌后, 静置 30 s 内还能保持较好的流动性, 但一旦静置, 短时间内变稠凝固, 黏度增大, 流动性降低, 30 min 后无法从黏度计中自然流下。由此表明, 要用该法来测试矿物的触变性, 陈化时间保持在 10~12 h 很重要, 若陈化时间过长, 其触变性明显增大, 此时依据该方法则触变性无法计算。控制试样悬浮液同样的陈化时间, 对保证试验的精密度也将起到关键的作用。

4 结语

电解质的添加对膨润土、皂石等矿物在触变性测试中悬浮液有很好的稀释作用, 通过添加适宜量的电解质能较好得达到轻工标准 QB/T 1545—1992 方法中对试样悬浮液具有较好的流动性的要求, 对于现有方法的适用性是一个较好的改善。不同的矿物具有不同的结构和组成, 所以不同矿种及不同矿物的样品在触变性试验中所需的电解质最佳添加量也是不同的。即在测试具体矿物的触变性时, 都需先对电解质最佳添加量进行条件试验, 确定其最佳用量后, 再依照 QB/T 1545—1992 方法流程测试触变性。

触变性测试过程中, 矿物样品悬浮物的陈化时间对其触变性有很大影响, 所以在测试触变性的过程中, 应该严格按照 QB/T 1545—1992 方法规定中的 10~12 h 陈化, 以保证测试方法的精密度。

5 参考文献

[1] 刘崇宇, 陈泉水, 郑举功, 任广元. Fe-Al-Mg-MMH/金溪膨润土分散体系触变性研究[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2009, 32(2): 167-171.

[2] 卜景龙, 刘连顺. 改善釉浆触变性的途径[J]. 陶瓷, 2001(1): 24-25.

[3] 焦芳, 马志成, 梁丽霞. 聚电解质对电瓷棕釉浆料性能的影响[J]. 电瓷避雷器, 2006(6): 10-12.

[4] 夏保华. 膨润土触变性水泥浆在伊朗 BZD-1 井漏失井固井的应用[J]. 今日科苑, 2012(4): 115.

[5] Dai X N, Hou W G, Duan H D. Effect of electrolytes and polymers on the thixotropy of Mg-Al-layered double hydroxides/kaolinite dispersions [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2011, 29: 2027-2033.

[6] Barnes H A. Thixotropy—A review[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1997, 70: 1-33.

[7] 刘科. 触变性研究新进展[J]. 胶体与聚合物, 2003, 21(3): 31-38.

[8] 刘延年. 建筑结构胶粘剂粘度及触变性试验分析[J]. 四川建筑科学研究, 2008, 34(6): 77-81.

[9] 陈坤杰. 蜂乳的触变性研究[J]. 食品科学, 2001, 22(4): 28-31.

[10] 步玉环, 尤军, 姜林林. 触变性水泥浆体系研究与应用进展[J]. 石油钻探技术, 2009, 37(4): 100-114.

[11] 刘登良. 涂料工艺(第三版 上册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 133-140.

[12] 胡圣飞, 李慧, 胡伟, 陈祥星. 触变性研究进展及应用综述[J]. 湖北工业大学学报, 2011, 27(2): 57-60.

[13] QB/T 1545—1992,陶瓷泥浆相对粘度、相对流动性及触变性测定方法[S].

[14] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:598 – 599.

[15] 戴肖南,侯万国,李淑萍. pH 值对 Mg – Al – MMH – 高岭土分散体系触变性的影响[J]. 中国科学 (B 辑),2001,31(5):438 – 443.

[16] 戴肖南,侯万国,李淑萍. Mg – Al – MMH – 高岭土分散体系触变性研究[J]. 高等学校化学学报,2001,22(9):1578 – 1580.

[17] 李淑萍,侯万国,孙德军. Fe – Al – Mg – MMI – I/钠质蒙脱土分散体系触变性研究[J]. 高等学校化学学报,2001,22(7):1173 – 1176.

Study on the Thixotropy of Mineral Dispersions

CHEN Yan-fang¹, LOU Pei-ding², LIU Qing-hui¹, ZHENG Cun-jiang¹

(1. Zhejiang Institute of Geology and Mineral Resources, Hangzhou 310007, China;
2. The Third Geological Unit of Zhejiang Province, Jinhua 321017, China)

Abstract: At present, there is no national standard method to regulate the test method of thixotropy. The light industry standard of QB/T 1545 – 1992 is still available to test the thixotropy of nonmetallic mineral materials. The test method of thixotropy introduced in QB/T 1545 – 1992 is simple and has no detailed description and research on effect factors, such as the added amount of electrolyte and it is not precise enough to test thixotropy. In this research, the method of thixotropy and its affecting factors, especially the best added amount of electrolyte and the assembly time were studied by testing the thixotropy of three kinds of bentonite samples and one kind of saponite according to the standard of QB/T 1545 – 1992. It was found that there was a great impact of added electrolyte on the thixotropy. Different kinds of minerals, even different samples of the same kind of mineral have different optical amounts of electrolyte added into the mineral dispersions. Hereby, the optical amount of electrolyte should be tested for each sample. It was also found that the assembly time of the mineral dispersion has a great effect on thixotropy. The assembly time of 10 to 12 hours should be strictly adhered to, followed by the standard method of QB/T 1545 – 1992 to obtain good precision. The longer assembly time will increase thixotropy significantly, which cannot be calculated. The method of testing thixotropy and its affecting factors, in order to provide the basis for improvement for existing thixotropy test method are the main focus of this work.

Key words: bentonite; saponite; thixotropy; electrolyte dosage; aging time