

α - Al_2O_3 稳定浆料的研究*

谢灼利 孙宏伟 郑 冲

(北京化工大学化学工程学院 北京 100029)

摘 要

本文研究了分散剂种类及数量、pH 值等对大颗粒 α - Al_2O_3 陶瓷浆料稳定性的影响,得到了具有一定粘度和流动性适于制备 α - Al_2O_3 陶瓷膜管的稳定浆料。

关键词 α - Al_2O_3 浆料, 制备, 分散剂, 稳定性

分类号 TF 123

1 引言

注浆成型法是制备氧化物陶瓷膜管的传统工艺, 其对浆料的稳定性要求很严格。浆料的稳定性是指浆料反沉降、反触变、反絮凝的能力。注浆成型法一般要求浆料具有较好的流动性、适宜的粘度、不发生沉降、在模具内的吸附速度快慢合适。根据 DLVO 理论^[1]和熵稳定理论^[2], 氧化物浆料的稳定可用静电、位阻、静电位阻三种机理来指导。静电稳定是通过增加颗粒表面的同种电荷以增大双电层斥力来达到, 位阻稳定通过加入高分子化合物在颗粒表面形成吸附层, 以增加空间距离来实现, 静电位阻是通过上述两个方面同时实现。

国内外对氧化物陶瓷粉体稳定性的研究, 只有零星报道, 但大多数是研究亚微米级粉末的悬浮稳定, 对粗颗粒氧化物浆料稳定性的研究, 尚未见报道。本文试图以 400~500 目粗颗粒的 α - Al_2O_3 粉体为骨料, 探索制备性能稳定的微孔 α - Al_2O_3 陶瓷膜管制备用的浆料。

2 实验部分

2.1 实验原料与试剂

α - Al_2O_3 (天津, 工业纯), 盐酸 (分析纯), 氨水 (分析纯), 聚丙烯酸 (PAA, 工业纯), 磷酸钠 (分析纯), 羧甲基纤维素钠 (SCMC, 分析纯)。

2.2 浆料的配制

将不同种类及含量的分散剂加入不同固相含量的 α - Al_2O_3 粉体的水溶液中, 球磨 15h 后, 用 0.5N 的 HCl 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节其 pH 值。

2.3 浆料粘度的测定

将上述不同分散剂含量和不同 pH 值条件下, 固相含量为 20wt% 的悬浮液陈放一天, 用 RV20 型旋转粘度计来测定浆料的粘度。

2.4 沉降体积百分数的测定

* 1997-10-31 收到初稿, 1998-01-15 收到修改稿

将固含量为 8wt% 的悬浮液放入容量为 20mL 带有刻度的沉降管中, 陈放四天, 读出其沉积高度, 计算沉积体积占总体积的百分数。

3 实验结果和讨论

3.1 pH 值、PAA 含量对浆料稳定性的影响

图 1、2 分别为 α - Al_2O_3 浆料的沉积体积百分数、粘度随 pH 值和 PAA 含量的变化规律。从图 1 可知, 固定浆料的 pH 值, 其沉积体积百分数随着 PAA 含量的增加先减小后又逐渐增加, 在 PAA 含量为 1.8wt%~2.2wt%, (以 α - Al_2O_3 重量为基准) 这个范围内, 其沉降体积百分数最小, 表明此时的浆料最稳定。当 PAA 含量低于 1.8% 和高于 2.2% 时, 浆料的稳定性受到破坏。由于 PAA 含量较低时, 它不能完全覆盖于颗粒的表面, 这样吸附在某一表面上的高分子链将同时粘附于另一质点的未被覆盖的表面, 通过桥联的方式将两个或多个的质点拉在一起, 引起絮凝。加入过量的 PAA 时, 它本身易于在溶液中形成胶团, 引起浆料稳定性的下降。故 PAA 的加入量有一最佳值。

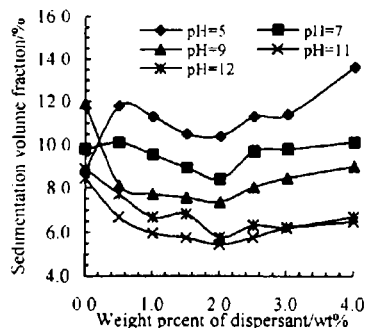


图 1 pH 值、PAA 含量对浆料沉降高度的影响

Fig. 1 Effect of different PAA content and pH on sediment height

$[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]=20\text{wt}\%$, Time=4 days

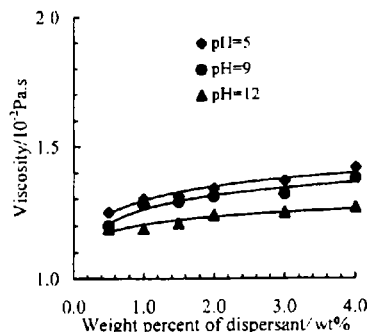
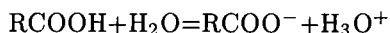


图 2 pH 值、PAA 含量对浆料粘度的影响

Fig. 2 Effect of different PAA content and pH on viscosity

$[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]=8\text{wt}\%$, Time=1 day

从图 1 可知, 当 PAA 含量相同, 改变浆料的 pH 值, 其沉积体积百分数随着 pH 值的增大而减小。这是因为 PAA 在水中存在着如下电离平衡:



该电离平衡受 pH 值的影响很大^[3]。在酸性条件下, 平衡向左移动, 使得吸附在颗粒表面上的 PAA 只起到位阻稳定作用, 沉积体积百分数变大。而在碱性条件下, 随着溶液 pH 值的增大, 即溶液中 H^+ 浓度的减小, 平衡向右移动, 溶液中 RCOO^- 含量增大, 此时, 颗粒因吸附了带同种负电的 RCOO^- 基团而互相排斥, 静电、位阻稳定共同作用, 使沉积体积百分数减少。

由图 2 可知, 相同 pH 值条件下, 在 PAA 含量为 0.5%~2.5% 的范围内, 浆料的粘度随着 PAA 含量的增大变化较小。而当含量 >2.5% 时, 其值有所升高。因为浆料的粘度实际上是浆料中 α - Al_2O_3 颗粒相互作用的宏观表现, 主要取决于颗粒表面的化学特性。因此过量

PAA 引起的粘度增加, 可以认为是由 PAA 本身的粘度值上升所引起的 [4].

PAA 含量相同时的浆料, 在酸性条件下, 其粘度值较大; 在碱性条件下, 随着 pH 值的变化, 其粘度值变化较小. 因为在酸性条件下, PAA 的电离度小, 颗粒表面 PAA 带电量少, 易产生絮凝, 使浆料粘度增高.

3.2 pH 值、SCMC 含量对浆料稳定性的影响

注浆法成形的坯, 颗粒间存在许多溶剂, 相互作用力较弱, 易收缩裂变, 为了避免这种现象, 浆料中必须有粘结剂. 由于 PAA 的粘结作用较小, 因此浆料中必须补加一定量的粘结剂. 因 SCMC 具有分散作用, 同时又有粘结作用, 本文考查了 SCMC 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浆料的分散作用, 结果如图 3、4 所示.

从图 3、图 4 可知, SCMC 和 PAA 对浆料沉积体积百分数和粘度的影响具有相类似的规律, 这是因为 SCMC 在水中存在如下水解平衡:

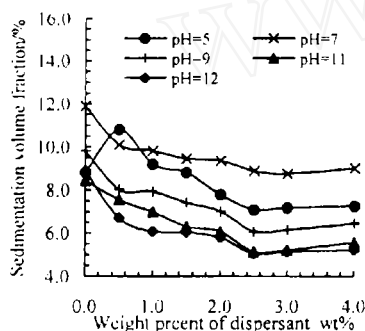
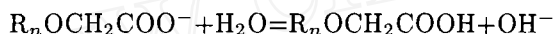


图 3 pH 值、SCMC 含量对浆料沉降高度的影响
Fig. 3 Effect of different SCMC content and pH on sediment height

$[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3] = 20\text{wt}\%$, Time=4 days

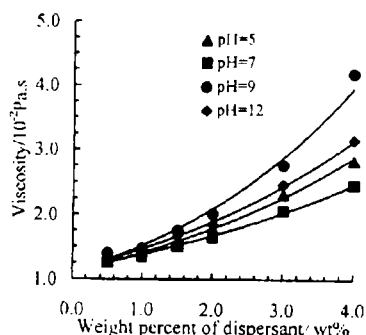


图 4 pH 值、SCMC 含量对浆料粘度的影响
Fig. 4 Effect of different SCMC content and pH on viscosity

$[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3] = 8\text{wt}\%$, Time=1 day

在酸性条件下, 平衡向右移, 使得溶液中 $\text{R}_n\text{OCH}_2\text{COO}^-$ 的数量减少, 吸附在颗粒表面上的 $\text{R}_n\text{OCH}_2\text{COOH}$ 只起到位阻稳定作用, 浆料稳定性下降, 易絮凝, 浆料粘度随之增大. 在碱性条件下, 平衡向左移动, 溶液中 $\text{R}_n\text{OCH}_2\text{COO}^-$ 离子大量存在, 此时, 颗粒因吸附了带同种电荷的大分子 $\text{R}_n\text{OCH}_2\text{COO}^-$ 基团, 静电、位阻稳定共同作用, 使颗粒间排斥力增大, 浆料稳定性增加, 粘度下降. 当 pH 值为 12 时, SCMC 含量的最佳范围为 2.3%~2.6%.

3.3 pH 值、 Na_3PO_4 含量对浆料稳定性的影响

图 5、6 分别为浆料的沉积体积百分数、粘度随 pH 值和 Na_3PO_4 含量的变化规律.

从图 5 可知, 在相同 pH 值下, 浆料的沉积体积百分数随 Na_3PO_4 含量的增加有一最佳值, 其值为 1.3% 左右. Na_3PO_4 的含量低于或高于此值时, 浆料不能获得足够的稳定. 这是因为 Na_3PO_4 中的 PO_4^{3-} 离子所带电量数较多, 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浆料可以起到静电稳定作用. 在低 Na_3PO_4 含量下, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 PO_4^{3-} 离子, 使 ζ 电位上升, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的静电排斥力增大, 颗粒不易团聚. 但 Na_3PO_4 加入量过多时, 挤入吸附层的正离子增多, 反而使扩散层变薄, ζ 电位下降, 引起颗粒的团聚. 故随着 Na_3PO_4 含量的增加, 浆料的沉积体积百分数先

减小后增大. 在同样 Na_3PO_4 含量下浆料的稳定性随 pH 值的增加而增大. 其原因是 PO_4^{3-} 离子在水中存在着类似于 PAA 和 SCMC 的水解平衡:

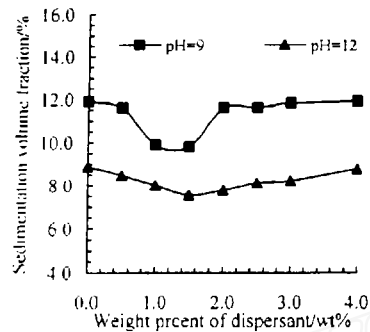
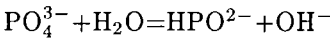


图 5 pH 值、 Na_3PO_4 含量对浆料沉降高度的影响

Fig. 5 Effect of different Na_3PO_4 content and pH on sediment height

$[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]=20\text{wt}\%$, Time=4 days

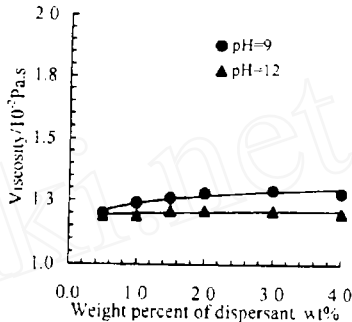


图 6 pH 值、 Na_3PO_4 含量对浆料粘度的影响

Fig. 6 Effect of different Na_3PO_4 content and pH on viscosity

$[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]=8\text{wt}\%$, Time=1 day

Na_3PO_4 对浆料的粘度影响不大, 可能是 Na_3PO_4 本身为小分子物质的缘故.

3.4 三种分散剂稳定效果的比较

从图 7 可知, PAA、SCMC、 Na_3PO_4 三种分散剂对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浆料均具有稳定作用, 其稳定性的递增顺序为: $\text{Na}_3\text{PO}_4 < \text{PAA} < \text{SCMC}$.

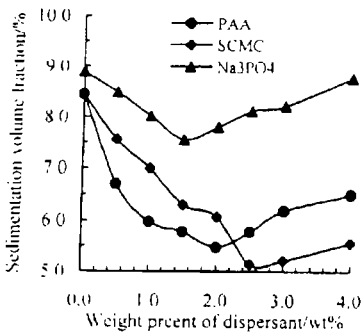


图 7 各分散剂含量对浆料沉降高度的影响

Fig. 7 Effect of different dispersant content and pH on sediment height

$[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]=20\text{wt}\%$, Time=4 days

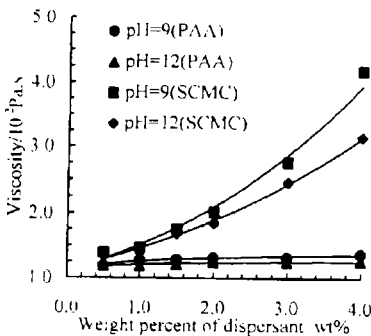


图 8 pH 值、不同分散剂含量对浆料粘度的影响

Fig. 8 Effect of different dispersant content and pH on viscosity

$[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]=8\text{wt}\%$, Time=1 day

从图 8 可知, 在 pH 值和分散剂的含量均相同时, 以 SCMC 做分散剂的浆料的粘度高于

以 PAA、 Na_3PO_4 做分散剂的浆料粘度。这是由 SCMC 本身的高粘度性所决定的。

4 结论

浆料的稳定性是注浆成型的关键。影响 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浆料稳定性的因素很多, 要获得稳定的浆料, 需加入分散剂。实验结果表明, 以 PAA 为分散剂可制得固含量较高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稳定浆料, 适于制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜管的支撑体; 而以 SCMC 为分散剂, 可以得到低固含量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稳定浆料, 适于制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜管的过渡层。

参 考 文 献

- 1 傅献彩, 沈文霞. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1992
- 2 沈 钟. 胶体与表面化学. 北京: 化学工业出版社, 1991
- 3 Evelyn, M Deliso, *et al.*, *Adv. Ceram. Mater.*, 1988, **3** (4): 407-412
- 4 Aksay I A. *J. American Ceramic Soc.*, 1988, **71** (4): 250-255

Studies On the Behavior of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Slurry

XIE Zhuo-Li SUN Hong-Wei ZHENG Chong

(Faculty of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology Beijing 100029 China)

Abstract

The influences of different kinds and contents of dispersents and pH values of slurries on the stabilities of the slurries were studied. The slurry with suitable viscosity, mobility, stability was obtained, which can be used to prepare $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ microporous membrane.

Key words slurry of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparation, stability, dispersent