

碳分纳米氢氧化铝悬浮液的流变行为与纳米粒子团聚

梁磊 郭奋*

(北京化工大学 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 碳分获得了微观粒度 $200\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ (长度 \times 厚度) 的氢氧化铝。研究了碳分悬浮液的流变行为, 在低和高剪切速率下分别表现为胀流型非牛顿流体和假塑性非牛顿流体, 同时低剪切下为时变性胀流型流体, 而高剪切下触变性不明显。研究表明悬浮液内氢氧化铝存在稳定的网络结构, 并可以在一定的温度和剪切破坏后保持和恢复, 黏度在切应力接近结构破坏强度时发生震荡。通过流变分析, 表明网络结构是悬浮液复杂流变行为的成因, 也是碳分氢氧化铝粒子生成和稳定存在的根本原因。悬浮液黏度是颗粒数量、粒度分布的函数, 是得到碳分反应制备纳米氢氧化铝团聚动力学的重要参数, 其中 $\sigma/\sigma_{\text{min}}$ 分析是可能途径之一。

关键词: 氢氧化铝; 流变; 结构; 碳分

中图分类号: TQ03-3; TB383

引言

碳分法制备纳米氢氧化铝 (ATH) 是经济可行的工业路线^[1], 但控制碳分过程 ATH 粒度的研究是困难的, 不仅因为偏铝酸钠溶液的复杂性^[2], 也因为碳分反应过程的复杂性。目前动力学机理研究^[3-4]认为碳酸化分解过程与拜耳法晶种分解过程机理上应存在很大的相似性, 并得到了类似晶种分解过程的动力学方程。研究表明粒子的长大主要不是晶体生长导致的, 反应中发生的不可逆附聚-胶结-团聚过程对粒度的影响最大^[5-7]。纳米粒子的团聚严重, 纳米 ATH 团聚不仅发生在碳分反应过程也发生在过滤、表面处理以及加工等过程。以 ATH 粒度作为碳分反应研究的控制目标, 就必须同时研究团聚动力学才可能。碳分过程中采用激光粒度仪、TEM/SEM 等观测是直观的研究方法^[8], 但粒子数量统计是个难点, 电镜也很难区分可逆的附聚与不可逆的团聚, 这种研究结果多具有实验性质。最近 AFM、胶体稳定性和流变方法被用来表征拜耳条件下三水铝石颗粒相互作用行为。文献[9]认为由于形成的颗粒网络是团聚形成的前驱体, 网络形

成动力学可能是团聚的速度决定步骤。虽然悬浮液流变特征与反应过程中粒子数量、粒径的定性分析非常吻合, 但黏度表征受许多因素影响, 选择哪个流变参数参与团聚动力学关联是难点。文献[9]采用屈服应力关联的方法; 文献[10]制备了形状规则、分散良好的六角形纳米三水铝石, 能保持上月的稳定性, 认为悬浮液存在片状网络结构并得到其本征流变方程。本文对碳分 ATH 悬浮液流体性能进行了全面研究, 发现时变性胀流型流体, 黏度在切应力接近结构破坏强度时发生震荡, 悬浮液流变特征受剪切历史的影响, 认为测量屈服应力必须考虑时间因素, 并提出 $\sigma/\sigma_{\text{min}}$ 分析的研究方法。对流变现象与反应过程进行了关联分析, 认为网络结构是悬浮液复杂流变行为的成因, 也是碳分氢氧化铝粒子生成和稳定存在的根本原因。在固定组成、粒度悬浮液流变性能研究基础上, 首先选择合适的流变参数与团聚过程关联, 然后在不同的组成、粒度、pH 值和添加剂等条件下研究这种关联, 就能获得团聚动力学的完整图象。通过流变研究获得团聚控制步骤的情况, 团聚的整体动力学路径就建立起来了。配合激光粒度研究可逆颗粒作用, 用 SEM 表征不可逆团聚的水平是研究附聚-胶结-团聚过程可行的研究方法。

拜耳结晶过程中三水铝石颗粒团聚是颗粒粒径增大的主要机理, 而黏度对于控制团聚过程十分重要, 因为悬浮液黏度是颗粒量、粒度分布的函数。所以黏度也是液相反应制备纳米 ATH 的主要指标和

收稿日期: 2005-09-01

基金项目: 国家“863”计划项目 (2002AA302605)

第一作者: 男, 1973 年生, 博士生

*通讯联系人

E-mail: guof@mail.buct.edu.cn

工业参数,同时流变研究结果对于加工与后处理过程也有指导意义。

1 实验及仪器

1.1 碳分实验

NaOH 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (摩尔比 1.3) 煮沸得到偏铝酸钠溶液,过滤至清亮后备用。碳分反应温度 $20 \sim 50$,pH 值终点 12 左右, CO_2 流量 $0.06 \sim 0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,铝酸钠溶液浓度 $0.1 \sim 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应结束后部分悬浮液洗涤干燥得到样品,其余用塑料瓶放置。

1.2 仪器

TEM 透射电镜照片是将样品(使用水作分散介质)在 TCQ-250 型超声波清洗器中分散 5 ~ 6 min 后,沉积在真空镀碳的铜网上,用日本 HITACHI H-800 型电子显微镜观察颗粒形貌并拍照。BROOK-FIELD 可编程流变仪 DV-3+, 转速 $0.01 \sim 0.99 \text{ r/min}$ 时精度 0.01 r/min , 转速 $1.0 \sim 250 \text{ r/min}$ 时精度 0.1 r/min , 使用支腿(guardleg), 剪切速率为 $0 \sim 0.5 \text{ s}^{-1}$ 时使用 1# 转子, 剪切速率为 $2 \sim 50 \text{ s}^{-1}$ 时使用 4# 转子, 样品用 Griffin 烧杯盛装, 内径 8.25 cm。计算机与 Rheocalc 3.2 软件自动采集流变数据。Brookfield TC-101 恒温水浴, 样品温度为 20, 40, 60 , 偏差 ± 1 。

2 结果与讨论

从偏铝酸钠溶液碳分制备纳米 ATH 的现象是:随着反应继续,白色 ATH 沉淀逐渐增多,悬浮液黏度增加。反应结束后,在试管中缓慢倾倒悬浮液,悬浮液发生变形,但不流动。悬浮液具有很高稳定性,存放一月后不沉降。但稳定原因不是发生凝胶,轻轻搅动悬浮液,它又恢复流动性,表明流变改变的过程是可逆的。

2.1 粒径与分布、形貌

从图 1 电镜照片看,ATH 颗粒为规则板状形貌,单个的颗粒 $200 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ (长度 \times 厚度)。

2.2 非牛顿流体

非牛顿流体是不同形状和粒径分子/颗粒的混合物,当流动时彼此碰撞,它们的粒径和黏合力决定了运动所需要的力,在不同的剪切速率下,分子/颗粒的排列方式可能变化,所以保持运动所需要的力或高或低。测试的悬浮液 ATH 质量分数 7%, Na_2CO_3 浓度 1.37 mol/L 。由图 2 可见,在小于 0.3

s^{-1} 的剪切范围内,黏度 随剪切速率的增大而增加。ATH 悬浮液为膨胀性流体。切应力 与剪切速率 曲线回归符合 $\tau = k \dot{\gamma}^n$ 关系式(k 常数, n 流动指数),说明在低剪切速率下为幂律流体, $n =$

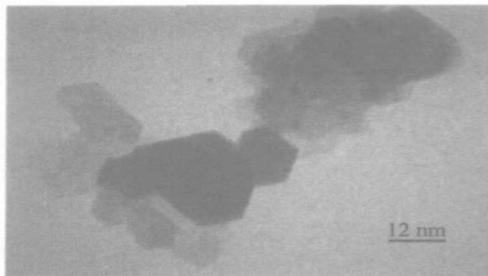


图 1 ATH 的电镜照片

Fig. 1 TEM micrograph of ATH

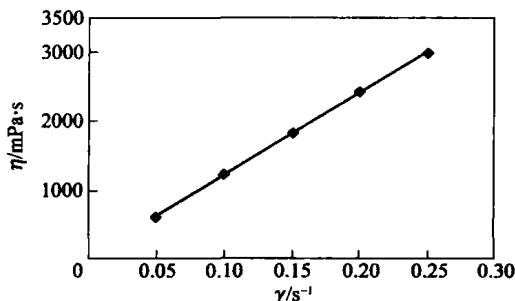


图 2 20 °C 低剪切速率-黏度曲线

Fig. 2 Viscosity flow curve at low shear rate(20 °C)

1.9835 大于 1,也表明 ATH 悬浮液为膨胀性流体。虽然与假塑性流体相比比较罕见,但在含有高浓度解絮凝固体的流体,例如黏土泥浆、糖浆、玉米淀粉糊和沙浆中还是常常可以观察到膨胀性流体现象^[11],所以 ATH 颗粒在悬浮液中很可能也是高度分散。可逆附聚是粒度得以保持的前提之一,粒度极小的 ATH 不发生附聚-胶结-团聚过程,从而能在存放中长时间保持粒度不变。

由图 3 可见在剪切速率达到 5 s^{-1} 之后,表观黏度随剪切速率的增大而减小,悬浮液为假塑性流体。

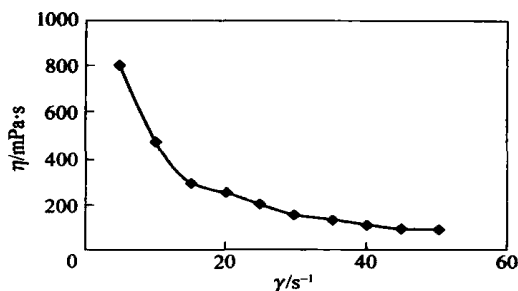


图 3 20 °C 高剪切速率-黏度曲线

Fig. 3 Viscosity flow curve at high shear rate(20 °C)

不同剪切速率下不同的流体类型说明悬浮液中分散的 ATH 颗粒很可能形成了某种结构,在低速剪切作用下,随着剪切流动的进行,结构排列逐渐整齐有序,表观黏度增加,但高速剪切下,随着剪切流动的进行,结构很快破坏,表观黏度急剧下降^[12],在剪切速率 15 s^{-1} 后黏度的下降趋缓,说明这样的剪切速率已足够破坏这种结构。

2.3 时变性流体

一些流体在恒定剪切速率的条件下黏度会改变,被称作时变性流体,逐步升高剪切速率对切应力做曲线,到一定值后再降低剪切速率对切应力做曲线。这一‘UPDOWN’曲线对于时变性流体是不重合的,形成的滞后环“hysteresis loop”是触变/震凝流体的判据。由图 4,5 可见 ATH 悬浮液是时变性流体,在低剪切速率下黏度会随时间增加,为震凝型,

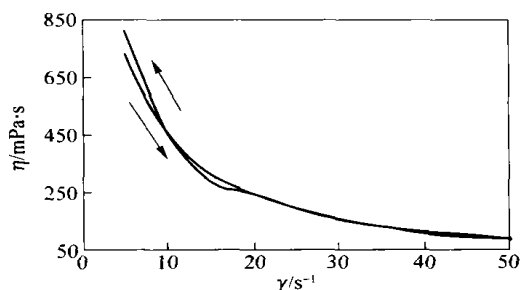


图 4 20 高剪切速率 UPDOWN 黏度曲线

Fig.4 UPDOWN flow curve at high shear rate (20)

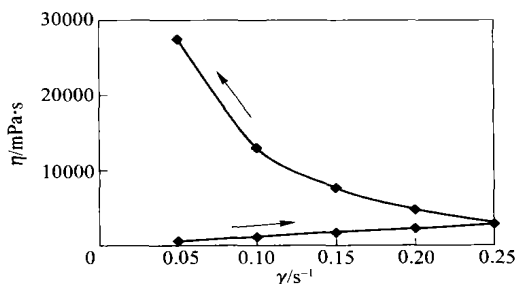


图 5 20 低剪切速率 UPDOWN 黏度曲线

Fig.5 UPDOWN flow curve at low shear rate (20)

滞后环明显;在高剪切速率下黏度会随时间降低,为触变型,但这种现象随剪切速率的增加(达到 10 s^{-1})后而逐渐消失,所以滞后环不明显。触变性与震凝性可以出现在任意的非牛顿流体中,并且可能只在特定的剪切速率下出现。时间因素差别很大,在一定的剪切速率下,一些流体在几秒内达到最终黏度,而某些流体却需要几天时间。流体结构越稳定越坚固,对外界的影响响应就愈慢,时变性就愈明

显。ATH 悬浮液在缓慢的剪切下黏度显著增加,所以缓慢倾倒试管中的 ATH 悬浮液时,它先变形后变得凝固。同时说明 ATH 颗粒形成的结构有足够的强度和稳定性。

2.4 震荡

由于流体的力学性质受系统结构变化的影响,因此,在结构调整的时段内,流变性质也随时间而变化,直到新的平衡结构形成为止。平衡结构是指结构的形成速度和破坏速度相等,处于动态平衡状态^[13]。由图 6 可见这种动态平衡:在一定恒定剪切

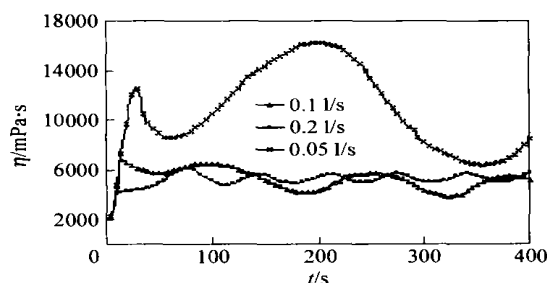


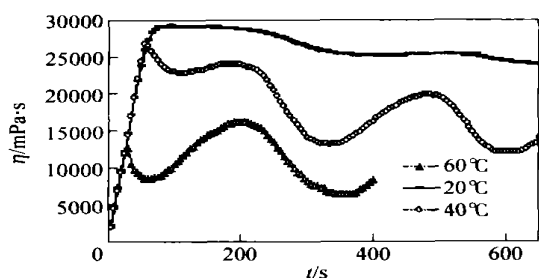
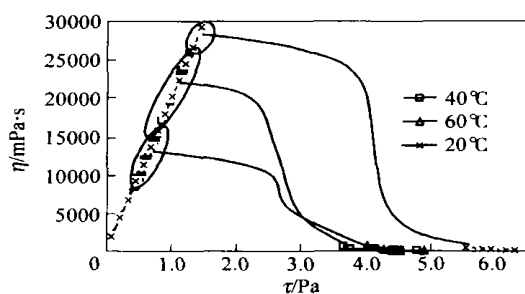
图 6 60 低速剪切下黏度时间曲线

Fig.6 Time and viscosity flow curves at various shear rates (60)

速率下,随着时间延续,黏度呈现周期性波动。且随着剪切速率的增加,震荡幅度减小,频率增加。这很容易理解,结构的调整是外界能量与结构势能的比拼,当这两个能量接近平衡时就会发生震荡。剪切速率高,结构调整快,震荡剧烈;随着剪切速率继续升高,振幅减小,频率增加,震荡曲线就接近直线,例如图 4,剪切速率达到 25 s^{-1} ,这时时变性就观测不到。这说明在低剪切速率下流变参数研究中,比如屈服应力,必须考虑时间因素,而且片状的 ATH 不可能形成单一结构,屈服应力的波动是必然的,文献[9]用单一屈服应力关联团聚动力学不妥。

2.5 η_0/η_{min} 分析

非晶系材料的剪切试验中,当切应力逐渐增大时,材料的黏度不是逐渐降低到零,而是降至恒定的极小值 η_{min} ;速度梯度与切应力的相关曲线呈‘S’形,它的两条渐进线分别是内部结构未遭破坏时的黏度 η_0 及内部结构极度破坏时的黏度 η_{min} 。这种现象表明物质内部存在有立体结构(网络)。网络越强,则差值 $\eta_0 - \eta_{min}$ 越大^[13]。由于 ATH 悬浮液在低速剪切下为时变性胀流型,所以 μ 先是随切应力升高,然后 η_0 以震荡渐进方式出现。如果把 η_0 按时间展开,从图 7 就能明显看出这种渐进方式,与剪切

图7 不同温度下时间黏度曲线(剪切速率 0.05 s^{-1})Fig. 7 Time and viscosity flow curves at various temperatures (shear rate 0.05 s^{-1})图8 不同温度下切应力-黏度曲线(剪切速率 0.05 s^{-1})Fig. 8 Shear stress and viscosity flow curves at various temperatures (shear rate 0.05 s^{-1})

速率变化下的震荡不同,不同温度下黏度的震荡的幅度和水平虽然不同,但周期类似,说明温度对于网络结构没有影响,只是强度下降。为了方便说明,把图8低速/高速剪切两部分用曲线做了连接,圈住部分是不同温度下 η_0 的震荡范围。可见ATH悬浮液的速度梯度与切应力的相关曲线,存在两个比较明显的渐进黏度,ATH悬浮液内部存在网络。由图7,8可见,不同温度下临界黏度 η_{\min} 大体在 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 左右,而 60°C 、 40°C 和 20°C 下, η_0 的范围却相差很多,分别是 $29000 \sim 24000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、 $27000 \sim 13000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 和 $16000 \sim 6000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,说明温度越低, $\eta_0 - \eta_{\min}$ 越大,网络越强,这是容易理解的——温度升高会导致结构键能的下降。结构极度破坏切应力 τ_{\max} 在 60°C 、 40°C 和 20°C 下分别约是 4 、 3.6 和 6 Pa ,说明虽然温度升高后结构强度下降,但粒子间的缔合逐渐增强,导致高速剪切所需力量上升。 $\eta_0 - \eta_{\min}$ 曲线反应了在一定系列切应力下黏度和结构的变化,准确揭示了粒子结构发展和破坏时的切应力,并反应了时间效应和震荡范围,是研究团聚动力学的可能途径。

2.6 温度对流体黏度的影响

温度升高会导致ATH网络结构强度的下降,

图7,8的结果验证了这种分析,在 60°C 、 40°C 和 20°C 下,相同剪切速率的切应力震荡范围随温度升高明显下降,从图9的剪切速率UPDOWN黏度曲线可以看出,在实验温度范围内,曲线基本类似, 20°C 黏度比 40°C 时随时间增长更快,也就是网络强度更高。图10显示,在 60°C 、 40°C 和 20°C 下,悬浮液保持了假塑性流体特征,但触变性变化不大。 40°C 黏度比 20°C 时低,而 60°C 黏度升高,说明此时粒子间的缔合增强,可能的原因是溶剂化,因为随着温度升高ATH溶解的倾向加大,粒子水力半径增加。总体说来,温度变化没有改变悬浮液时变性非牛顿流体特性和ATH网络结构,改变的只是强度。

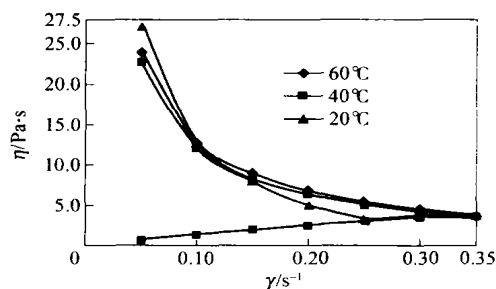


图9 不同温度下低剪切速率UPDOWN黏度曲线

Fig. 9 UPDOWN flow curves at low shear rate at various temperatures

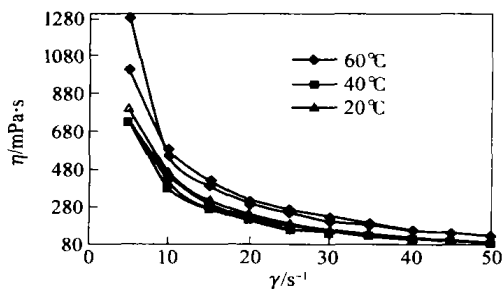


图10 不同温度下高剪切速率UPDOWN黏度曲线

Fig. 10 UPDOWN flow curves at high shear rate at various temperatures

2.7 流变行为与反应和沉降过程

随着碳分进行,溶液过饱和度不断降低,理论和实验研究推断碳分ATH晶体的生长速率很慢^[8],实际碳分中粒度的增长主要来自附聚-胶结-团聚过程^[5-6],因此控制ATH的粒度主要在控制这个过程。Seyssiecq^[7]认为团聚首先开始于流体的水力作用引起的颗粒间碰撞阶段,并认为低温度降低团聚,但没有给出解释。碳分反应初期悬浮液质量分数很低,团聚受粒子空间距离限制,碰撞几率很低。随着

反应过程延续反应液流变行为改变,质量分数增加,结构黏度增加。不过由于搅拌剪切速率远高于 50 s^{-1} ,此时反应液为假塑性流体,剪切后黏度迅速降低,对反应传质影响的有限。结构在搅拌高剪切下很快破坏,消耗了机械能量,高剪切黏度有一些升高,更重要的是粒子微观热运动受到很大抑制。尤其是达到粒子缔合浓度时,粒子形成空间网络结构,足够控制粒子热运动,粒子碰撞减弱,此时团聚受能量限制。温度越低,微观热运动越弱,而网络结构越强,胶结可能越小,所以碳分反应应该低温进行,悬浮液还应该低温存放。综上分析认为,纳米ATH悬浮液的非牛顿流体性质为控制团聚和反应提供较为理想的外部环境。反应要保证生成粒子的量足够多,这样流体的非牛顿性质明显,形成的网络结构也足够坚固。所以从这个角度,碳分应该在低温下进行并在悬浮液达到一定的质量分数后结束,一般应不低于7%,10%左右比较理想。如果粒子结构足够强,且残留过饱和度足够低(转化率高),粒子团聚和胶结就失去物理和化学条件,残留过饱和度只能用来生成晶核或使粒子生长而不是使附聚的粒子发生胶结,进而团聚成大颗粒,粒度因此得以保持。

颗粒沉降过程的剪切速率为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$,此时ATH悬浮液为时变性胀流型流体。颗粒沉降速度和时间的增加都导致黏度增长,直到沉降停止;同时,由于颗粒分散良好,不团聚,长时间存放粒度不变,沉降不会因为粒度的增加而加剧,因此悬浮液具有很高的稳定性。

3 结论

(1) 利用偏铝酸钠碳分获得微观粒度 $200 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ (长度 \times 厚度)的纳米ATH;

(2) 碳分悬浮液在低($< 0.5 \text{ s}^{-1}$)/高剪切速率($> 5 \text{ s}^{-1}$)下分别表现为胀流型非牛顿流体和假塑性非牛顿流体,同时低剪切下流体出现震凝性,为时变性胀流型流体;

(3) 悬浮液内ATH存在稳定的网络结构,并可以在一定的温度和剪切破坏后保持和恢复,20~60温度变化没有改变悬浮液时变性非牛顿流体特性和ATH网络结构,改变的只是强度。升高温度 η_0 降低,但 η_{\max} 因粒子间缔合增强而呈现波动变化;

(4) η_0/η_{\min} 分析比屈服应力分析更适合作为悬浮液的时变流体行为和团聚行为研究;

(5) 网络结构是悬浮液复杂流变行为的成因,也是碳分ATH粒子生成和稳定存在的根本原因;

(6) 为了得到粒度小的ATH,碳分应该在低温下进行并在悬浮液达到一定的质量分数后结束,悬浮液应该低温存放。

参考文献

- [1] 郭奋,梁磊,王明星,等.超重力碳分反应法合成纳米拟薄水铝石[J].材料科学与工艺,2001,9(3):305-307.
- [2] 李洁,陈启元,尹周澜,等.过饱和铝酸钠溶液结构性质与分解机理研究现状[J].化学进展,2003(5),15(3):170-176.
- [3] 李小斌,陈滨,周秋生,等.铝酸钠溶液碳酸化分解过程动力学[J].中国有色金属学报,2004(5),14(5):848-853.
- [4] 刘有智,李裕.旋转填料床中铝酸钠溶液碳化机理分析[J].华北工学院学报,2003,24(4):253-256.
- [5] 王志,毕诗文,杨毅宏,等.铝酸钠溶液碳酸化分解过程中氢氧化铝粒度和强度的变化[J].现代化工,2004,24(3):28-31.
- [6] Seyssieq I, Veesler S, Boistelle R. A nonimmersed induction conductivity system for controlling supersaturation in corrosive media: the case of gibbsite crystals agglomeration in Bayer liquors[J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 169(3): 124-128.
- [7] Seyssieq I, Veesler S, Boistelle R, et al. Agglomeration of Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals in Bayer liquors. Influence of the process parameters[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(12): 2177-2185.
- [8] Harris D R, Keir R I, Prestidge C A, et al. A dynamic light scattering investigation of nucleation and growth in supersaturated alkaline sodium aluminate solutions (synthetic Bayer liquors) [J]. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 154(6): 343-352.
- [9] Prestidge C A, Ametov I. Cation effects during aggregation and agglomeration of gibbsite particles under synthetic Bayer crystallisation conditions[J]. Journal of Crystal Growth, 2000(10): 924-933.
- [10] Wierenga A M, Lenstra T A J, Philipse A P. Aqueous dispersions of colloidal gibbsite platelets: synthesis, characterisation and intrinsic viscosity measurements [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 134(3): 359-371.
- [11] Brookfield Engineering Labs. Inc. More Solutions to Sticky Problems. USA: Brookfield Inc. [M]. 2003,

12. [12] 沈崇棠,刘鹤年. 非牛顿流体力学及其应用[M]. 北京:高等教育出版社,1989,5 - 31.
- [13] 袁龙蔚. 流变力学[M]. 北京:科学出版社,1986,7, 435.

Rheology of the nano-aluminium trihydroxide suspension obtained from carbonation precipitation and related analysis of nano-particle agglomeration

LIANG Lei GUO Fen

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology ,
Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract: The size of aluminium trihydroxide particles obtained by carbonation precipitation is shown by TEM to be 200 nm ×20 nm(L ×T). The rheology of the suspension is investigated and results show that the suspension acts as a dilatant and a pseudo-plastic Non-Newtonian fluid at low and high shear rate respectively; it is also a time-dependent dilatant Non-Newtonian fluid with low thixotropy at high shear rate. The study indicates that the aluminium trihydroxide particles in suspension form a stable network structure which can be retained or restored after temperature rise or shear destruction; the viscosity of the suspension fluctuates when the shear stress approaches the network structure destruction level. Related analyses show that the network structure is the origin of the complex fluid behavior and also the reason for nano-particle formation during carbonation precipitation and their stability in suspension. Viscosity is a function of the particle size and particle number in the suspension, and there is a very important parameter in establishing the agglomeration dynamics of the nano-alumina trihydroxide in the liquid phase. Analysis of $\eta/\dot{\gamma}_{min}$ is one of the possible ways to study this process.

Key words: aluminium trihydroxide; rheology; structure; carbonization

(上接第 16 页)

The effect of a perforated plate distributor on the hydrodynamics of a slurry bubble column at high solid concentrations

WANG Guo-feng YANG Ru ZHANG Xiao-dong LIU Hui LI Cheng-yue LI Jian-wei

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions , Ministry of Education ,
Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract: The hydrodynamics of slurry bubble columns with and without a perforated plate distributor have been investigated with a coal solid concentration of 29 %(wt) under a continuous operation mode for both liquid and solid. Flow parameters such as phase holdup and pressure fluctuation, as well as their axial and radial distributions were measured at different superficial phase velocities. It is demonstrated that the use of the perforated plate affords a high level of gas holdup, especially at higher superficial gas velocities, and nearly uniform distributions of the solid within the column.

Key words: slurry bubble column; perforated plate distributor; phase holdup; pressure fluctuation