超细颗粒的静电抗团聚分散

任俊^① 卢寿慈^② 沈健^① 喻春红^① 胡柏星^①

(^①南京大学表面和界面化学工程技术研究中心, 南京 210093; ^②北京科技大学资源工程学院, 北京 100083.

Email: racjk@yahoo.com)

摘要 在空气中, 超细颗粒的分散可用机械手段和表面改性方法来实现. 提出了一种静电抗团聚方法, 可以使超细颗粒具有显著的抗团聚分散作用, 在空气相对湿度为 70%~75% 时, 有效作用时间可达 72 h; 在干燥空气中, 静电抗团聚的极限粒径是颗粒性质和电场强度的函数, 与电场强度的平方成反比关系.

关键词 超细颗粒 抗团聚 分散 静电技术 分散度

超细颗粒粒度细、质量均匀、缺陷少, 具有一系列独特的性能, 已成为高性能复合材料和电子、陶瓷材料等高技术新材料的重要发展趋向.

在空气中, 超细颗粒极易产生自发凝并, 表现出强烈的团聚特性, “长大”生成粒径较大的二次颗粒(团聚体), 导致材料性能劣化^[1]. 可以预见, 如何保证超细颗粒在制备、贮存和随后的加工过程中保持分散而不团聚“长大”是超细颗粒技术、特别是纳米技术未来发展和应用的关键. 因此, 研究超细颗粒的抗团聚分散是十分有意义的.

通常采用机械手段进行超细颗粒团聚体的解团, 效果并不理想^[1]. 其原因在于它是一种强制性解团方法, 相互团聚颗粒尽管可以在强剪切力作用下解团, 可是粒间的作用力犹存, 没有改变, 解团后又可能迅速重新黏结团聚“长大”. 近年来, 诸多研究采用表面改性方法增强超细颗粒的抗团聚性能^[2-6]. 表面改性虽然可永久性改善颗粒的抗团聚性能, 但是由于改性颗粒表面失去了原本性质, 给它的应用带来显著影响, 有时甚至会产生极大的负面作用. 另外, 有人用有机溶剂收集保存纳米颗粒^[7], 很显然, 这种方法仍不能解决超细颗粒在空气中的团聚问题.

静电技术已在喷涂、集尘、分选、照相和印刷等领域得到了广泛应用^[8]. 根据库仑定律, 我们提出了静电抗团聚设想. 静电抗团聚就是给颗粒荷上同极性电荷, 利用荷电颗粒之间的静电斥力阻止粒间的相互团聚使其处于完全、均匀的分散状态. 让颗粒最大限度地荷电是静电

1) 任俊. 微细颗粒在液相及气相中的分散行为与新途径研究. 北京科技大学博士学位论文, 1999

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-21-2289>

抗团聚方法的技术关键.

1 实验方法

颗粒荷电有接触荷电、感应荷电、电子束照射荷电和电晕荷电等方式, 其中, 电晕荷电是目前最为有效的^[9]. 因此, 本研究采用电晕荷电方式.

实验试料是超细碳酸钙和滑石颗粒, 粒径分别为 1.77 和 1.50 μm .

抗团聚效果用颗粒体的分散度表示. 其测定方法为: 把一定质量(w_0)的超细颗粒置于分散度测定仪中, 使颗粒体自由下落, 测定落在正下方表面皿上的颗粒质量(w), 则分散度 f 表示为

$$f = (w_0 - w) / w_0, \quad (1)$$

分散度越大, 抗团聚性越强.

2 结果与讨论

静电对超细颗粒的抗团聚作用及电晕荷电的伏安特性示于图 1. 可以看出, 在未荷电时, 碳酸钙和滑石颗粒的分散度分别为 34.62% 和 36.07%, 荷电后, 随荷电时的电晕电压(V)升高, 电晕电流(I)增大, 颗粒的抗团聚性提高. 电晕电流与颗粒的抗团聚性具有较好的对应关系, 即电晕电流小, 超细颗粒的抗团聚性差, 反之, 抗团聚性就强. 这一结果可用电晕荷电原理^[10]给予解释, 即电晕电流增大, 气体电离产生的电子或离子数增多, 颗粒与电子或离子的碰撞机会增多, 荷电量增大, 使粒间的静电斥力增强. 当电晕电压增大到 29 kV 时, 电晕电流为 1.65 mA, 超细碳酸钙和滑石颗粒的分散度分别达到 60.21% 和 59.54%; 用硬脂酸改性的碳酸钙和滑石颗粒的分散度分别为 58.21% 和 57.89%. 两种方法相比, 静电对超细颗粒具有更为显著的抗团聚作用. 图 2 示出在自然状态、表面改性后及电晕荷电后超细碳酸钙和滑石颗粒体的形貌图. 可见, 颗粒体在自然状态(图 2(a)和(d)), 表面粗糙, 凸凹起伏, 呈强烈的团聚状态; 在用硬脂酸表面改性后(图 2(b)和(e))和电晕荷电后(图 2(c)和(f)), 颗粒体表面平整光滑, 两者相比, 电晕荷电比表面改性更好. 这组图从宏观角度显示的现象与实验结果一致.

颗粒的静电抗团聚分散时效性实验结果如图 3 所示. 荷电后, 超细颗粒的分散度与放置时间(t)呈递减关系, 且分散度与放置时间的关系可分为 3 个阶段. 在 72 h 内, 分散度的衰减速度较缓, 为抗团聚稳定区; 在 72~168 h 内, 分散度的衰减速度较快, 为再团聚区; 在 168~240 h 内, 分散度衰减又趋缓, 为准失效区. 因此, 在空气相对湿度 70%, 温度 20℃时, 静电抗团聚的有效期为 72 h. 根据物理学原理, 荷电物质随着放置时间增长, 其荷电量将逐渐减小. 静电抗团聚分散时效性实验结果可能就是由于荷电颗粒失电现象引起的.

超细颗粒在空气中具有强烈的团聚倾向, 团聚的基本原因是粒间存在着表面力. 即 van

图1 电晕电压对颗粒分散度的影响及电晕荷电的伏安特性

实验条件: 空气相对湿度 70%, 温度 20℃

图 2 超细碳酸钙和滑石颗粒荷电前后及表面改性后颗粒体的形貌图

碳酸钙: (a) 自然状态, (b) 用硬脂酸改性后, (c) 电晕荷电后; 滑石: (d) 自然状态, (e) 用硬脂酸改性后, (f) 电晕荷电后. 实验条件: 空气相对湿度 70%, 温度 20℃, 硬脂酸浓度 1.5%, 电晕电压 29 kV

der Waals 力 (F_A)、静电力(F_{ek})、液桥力(F_Y).

(i) van der Waals 力. 两个同质等径球形颗粒间的分子作用力可表示为^[11]

$$F_A = -\frac{Ad}{24H^2}, \tag{2}$$

式中, A 为颗粒在真空中的 Hamaker 常数, H 为粒间间距, d 为颗粒直径.

(ii) 静电力. 荷电球形颗粒间的库仑静电力 F_{ek} 为^[12]

$$F_{ek} = \frac{9}{4} \delta \epsilon_0 E_0^2 \left(\frac{\epsilon_r}{\epsilon_r + 2} \right)^2 d^2, \tag{3}$$

式中, ϵ_r 为颗粒的介电常数, d 为颗粒直径, E_0 为电场强度.

(iii) 液桥力. 不完全润湿颗粒的液桥作用力可用下式表示^[11]:

$$F_Y = -\delta ds \cos q, \tag{4}$$

式中, s 为水的表面张力, q 为润湿接触角.

静电抗团聚分散的充分必要条件是粒间的总作用力呈排斥作用力($F_T \geq 0$), 即

$$F_T = F_A + F_{ek} + F_Y \geq 0, \tag{5}$$

由上述的粒间作用力代入(5)式可得到超细颗粒静电抗团聚分散的极限粒径表达式:

图 3 电晕荷电后颗粒的分散度与放置时间的关系

实验条件: 空气相对湿度 70%, 温度 20℃, 电晕电压 29 kV

$$d \geq \left(\frac{A}{54\delta \epsilon_0 H^2} + \frac{4s \cos q}{9\epsilon_0} \right) \left(1 + \frac{2}{\epsilon_r} \right)^2 \frac{1}{E_0^2}, \quad (6)$$

当消除了粒间液桥作用, 即 $F_Y = 0$ 时, 超细颗粒的静电抗团聚分散的极限粒径应为

$$d \geq \frac{A}{54\delta \epsilon_0 H^2} \left(1 + \frac{2}{\epsilon_r} \right)^2 \frac{1}{E_0^2}. \quad (7)$$

在实际操作中, 采用加温挥发除去超细颗粒表面的表面水, 并保持环境干燥可消除粒间的液桥作用. 图4给出了电场强度与静电抗团聚分散的极限粒径的关系. 可以看出, 对某一颗粒来说, 静电抗团聚分散的极限粒径只是电场强度的函数, 与电场强度的平方成反比, 即电场强度越高, 抗团聚分散的极限粒径越小.

3 结论

静电法是一种有效的抗团聚分散方法, 它对超细颗粒具有显著的抗团聚分散作用. 在干燥空气中, 静电抗团聚的极限粒径是颗粒性质和电场强度的函数, 与电场强度的平方成反比关系. 这使我们有理由认为, 通过采用设计特殊的静电分散装置来提高荷电电场强度的方法, 有望解决亚纳米乃至纳米颗粒在空气中团聚这一难题, 推进纳米材料的工业应用.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 59574031).

参 考 文 献

- 1 卢寿慈. 粉体加工技术. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 48~50
- 2 徐跃萍, 郭景坤, 李包顺, 等. Y-TZP 超细粉料性能的研究. 无机材料学报, 1992, 7(1): 13~17
- 3 张宗涛, 赵 斌, 胡黎明, 等. 化学还原法制备纳米级 Ag 粉高分子保护机理研究. 化学学报, 1996, 54: 379~384
- 4 任 俊, 卢寿慈, 沈 健, 等. 微细颗粒在水、乙醇及煤油中的分散行为特征. 科学通报, 2000, 45(6): 583~586
- 5 山本英夫, 松山达. サブミクロン粒子の付着・分散性. 粉体工学会志, 1991, 28(3): 188~193
- 6 山本英夫, 盐路修平. サブミクロン粒子の付着力と分散性的关系. 粉体工学会志, 1990, 27(3): 159~164
- 7 左都罗, 李道火, 夏宇兴, 等. 非晶氮化硅纳米粒子的制备及量子限制效应. 无机材料学报, 1994, 9(3): 351~357
- 8 管义夫. 静电手册. 北京: 科学出版社, 1981. 439~440
- 9 鲍重光. 静电技术原理. 北京: 北京理工大学出版社, 1993. 120~129
- 10 解广润, 陈慈宜. 高压静电除尘. 北京: 水利电力出版社, 1993. 17~21
- 11 Hamaker H C. London-van der Waals attraction between spherical particles. Physica, 1937, 4: 1058~1072
- 12 Rumpf H. Particles Technology. New York: Chapman and Hall, 1990. 116~120

(2000-05-19 收稿, 2000-08-11 收修改稿)

图4 静电抗团聚分散的极限粒径与电场强度的关系

$A(\text{CaCO}_3) = 12.4 \times 10^{-20} \text{ J}$, $A(\text{滑石}) = 9.83 \times 10^{-20} \text{ J}$, 碳酸钙和滑石的 ϵ_r 分别为 6.5 和 5.8