

涂布纸高岭土主要性能指标的表征

张国富, 朱燕娟, 张 伟, 熊惠芳, 林天津

(广东工业大学 物理与光电工程学院, 广东 广州, 510090)

摘要: 就涂布纸高岭土的粒度、白度、粘度 3 个主要性能指标的常用测试方法及其原理作系统阐述. 粒度的测试方法有: X 射线衍射法、激光粒度仪、沉降法等; 白度的测试方法主要是国标 GB5950-86 所记载的方法; 粘度的测试方法主要是旋转法, 另外还有毛细管法、落体法、振动法等.

关键词: 测试方法; 粒度; 白度; 粘度

中图分类号: TB32

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2006)02-0018-06

高岭土是一种重要的非金属矿产, 由于它具有一系列优良性质, 使得它在许多工业部门中具有十分广泛的用途, 其中造纸工业是消耗高岭土的主要部门之一^[1-2]. 作为造纸涂布用高岭土, 对其物质组成、白度、粒度、粘浓度和含砂量等方面都有较高的要求, 这些因素对于涂布纸的平滑度、光泽度和涂布车速等都起着明显的制约作用^[3]. 目前国内涂布高岭土急缺, 远不能满足造纸工业的需要, 这就要求加快涂布高岭土的开发和研究. 高岭土是造纸业最通用和消耗量最大的白色颜料. 全世界精致高岭土的 75% 以上用于造纸, 年消耗量在 1 200~ 1 500 万 t^[4].

涂布纸高岭土对粒度、白度、粘度的要求都很高, 因此测量这些性能指标的方法就显得尤为重要. 本文就高岭土的粒度、白度、粘度的主要测量方法及其原理作系统阐述.

1 高岭土粒度的测试

在生产实践和科学研究中所涉及的颗粒大小, 其粒径分布范围很宽, 颗粒形状各种各样, 单位体积的颗粒数相差也很大, 所以准确测量颗粒粒度是很不容易的. 为了实现颗粒度准确测量, 科研人员作了大量的工作, 利用颗粒的各种物理性质, 研究和开发了多种颗粒粒度测量方法和测量装置. 目前测量高岭土颗粒粒度的常用方法有: X 射线衍射法、激光粒度仪和沉降法等.

1.1 X 射线衍射法

1.1.1 X 射线的产生

实验表明^[5], 真空中凡是高速运动的带电粒子撞击到任何物质时, 均可产生 X 射线. X 射线产生装置通常为 X 射线管.

1.1.2 测试原理

当以 X 射线照相法对粉末样品进行探测时, 将发现: 若晶粒大于 10^3 cm, 底片的谱线将由许多分立的斑点所构成; 当晶粒小于 10^3 cm 时, 谱线虽然变得敏锐起来, 但还不是完全连续; 只有当晶粒小到 10^4 cm 时, 才能产生完全连续的衍射谱线. 而当晶粒 $< 10^5$ cm 以后, 由于晶体结构

收稿日期: 2005-07-14

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(004009487); 广东工业大学博士启动资金(043033)

作者简介: 张国富(1979), 男, 在读研究生, 主要研究方向为新型低维纳米材料制备与应用.

完整性的下降,无序度的增加,衍射峰变宽,衍射角也发生 $2\theta \sim 2 + \delta(2\theta)$ 的转变,而且晶粒越小,宽化越明显,直至转变为漫散峰. 谢乐(Scherrer)于 1918 年从理论上推导了晶粒大小与衍射峰宽化之间的关系,表达式为^[5]

$$\beta = k \lambda D \cos \theta, \tag{1}$$

式中, D 为垂直于反射晶面的平均晶粒尺寸; β 为衍射峰值半高宽的宽化程度; θ 为布拉格角; λ 为入射 X 射线的波长($\text{\AA}$); k 为 Scherrer 常数,与晶粒形状、 β 、 D 的定义有关,粗略的计算时取为 1. 值得注意的是式(1)适用于纳米级($< 100 \text{ nm}$) 粒径的计算,对大于 100 nm 的颗粒径用式(1)计算不准确.

对于式(1)中 β 的定义, Scherrer 曾建议用 $\beta = b - b_0$, 其中 b 是试样衍射峰的半高宽, b_0 是标准样品即同样材料在粒度 $> 10^{-6} \text{ cm}$ 时测量的衍射峰的半高宽,如图 1 所示.

关于 β 值计算式,后来许多学者建议改用如下公式^[5] 计算:

$$\beta = \sqrt{b^2 - b_0^2}. \tag{2}$$

由以上两种求宽化程度 β 值的方法可见,除测出试样的衍射峰外,还要测出标准样品的衍射峰,这大大增加测量的难度,实际上很难做到这一点. 目前大多数人采用的方法是作图法求出 β 值,原理如下:

由于 $\beta = b - b_0$, 两边同除以 b 并整理得

$$\left(\frac{\beta}{b}\right) + \left(\frac{b_0}{b}\right) = 1, \tag{3}$$

式(2)变形为

$$\left(\frac{\beta}{b}\right)^2 + \left(\frac{b_0}{b}\right)^2 = 1. \tag{4}$$

式(3)、(4)对应的图线分别如图 2 (A)、(B) 所示. 图中可见,两图线只有两个交点,即 $\frac{\beta}{b}$ 只能是 0 或是 1. 由于不可能是 0, 所以 $\beta = b$, 即衍射峰的宽化程度约等于该峰的半高宽. 把 $\beta = b$ 值代入 Scherrer 方程式(1)中,可得试样晶粒的平均粒度计算式为

$$D = \frac{k \lambda}{b \cos \theta}. \tag{5}$$

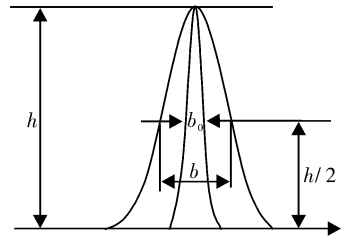


图 1 衍射峰的宽化程度

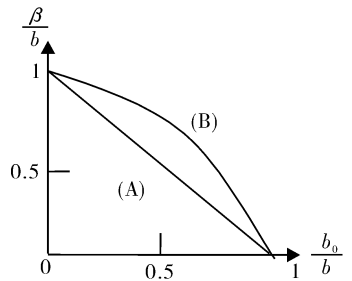


图 2 $\left(\frac{\beta}{b}\right)$ 与 $\left(\frac{b_0}{b}\right)$ 的关系曲线

1.2 激光粒度仪

1.2.1 工作原理

激光粒度仪的工作原理是基于光与颗粒之间的作用. 在光束中,一定粒径的球形颗粒以一定的角度向前散射光线,这个角度接近于与颗粒直径相等的孔隙所产生的衍射角. 当单色光束穿过悬浮的颗粒流时,颗粒产生的衍射光通过凸透镜会聚于探测器上(图 3),记录不同衍射角的散射光强度. 同时,不发生衍射的光线,经凸透镜聚集于探测器中心,不影响发生衍射的光线,因此激光束经过颗粒流时产生一个稳定的衍射谱,其衍射光的强度 $I(\theta)$ 与颗粒的粒径有如下关系^[6]

$$I(\theta) = \frac{1}{\theta} \int_0^{\infty} R^2 n(R) J_1^2(\theta KR) dR, \tag{6}$$

式中 θ 是散射角度, R 是颗粒半径, $I(\theta)$ 是以 θ 角散射的光强度, $n(R)$ 是颗粒的粒径分布函

数, $K=2\pi/\lambda$, λ 为激光的波长, J_1 为第一型贝叶斯函数. 根据测得的 $I(\theta)$, 可由上述方程反演求得粒径分布 $n(R)$, 详细的方程求解见文献[7, 8].

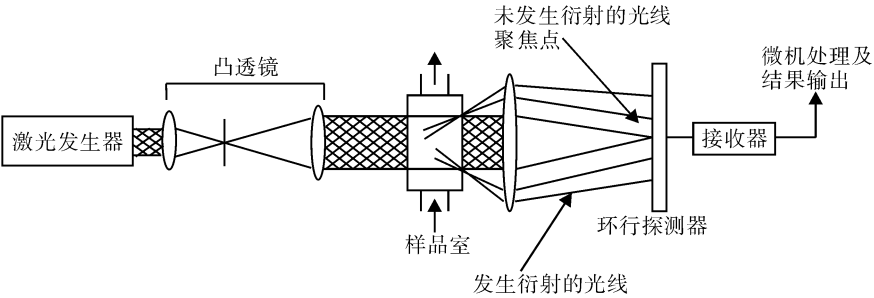


图 3 激光粒度仪工作原理示意图

1.2.2 操作步骤

在测量前首先应接好连接激光粒度仪与计算机的连线, 开启计算机, 然后打开仪器, 让它预热半小时左右, 使激光器输出功率达到稳定. 将被测高岭土样品在样品池内配置成一定浓度的悬浮液, 对悬浮液的要求是颗粒能均匀地分散在溶液中但不溶解、变形及产生其它物理和化学变化. 然后使 He-Ne 激光器发出的激光束通过样品池, 此时样品池内悬浮颗粒将会产生散射光, 散射光由光电探测器接收, 并经放大和 A/D 转换后经 RS232 或 USB 接口送入计算机, 经计算机数据处理后即可可以显示或打印出被测颗粒的粒径分布及比表面积等参数.

1.3 沉降法

1.3.1 沉降原理

沉降法是根据不同粒径的颗粒在液体中的沉降速度不同而测量粒度分布的一种方法. 它的基本过程是把样品放到某种液体中制成一定浓度的悬浮液, 悬浮液中的颗粒在重力或离心力作用下将发生沉降. 不同粒径颗粒的沉降速度是不同的, 大颗粒的沉降速度较快, 小颗粒的沉降速度较慢. 颗粒的沉降速度与粒径的关系可用 Stokes 定律来表示: 在重力场中, 悬浮在液体中的颗粒受重力、浮力和粘滞阻力的作用将发生运动, 其运动方程为^[9]

$$v = (\rho_s - \rho_l)gx^2/18\eta, \tag{7}$$

式中 v 表示颗粒的沉降速度, x 表示颗粒的直径, ρ_s 和 ρ_l 分别表示颗粒和沉降液的密度, g 表示重力加速度, η 表示液体的粘度系数, 对确定的液体其 η 是确定的. 式(7)中, 只要测得 ρ_s 、 ρ_l 及颗粒的沉降速度 v , 就可以算得颗粒的直径.

1.3.2 离心沉降法

根据 Stokes 定律式(7): 沉降速度与颗粒直径的平方成正比, 因此细颗粒的沉降速度要慢很多, 比如两个粒径比为 1: 10 的颗粒, 其沉降速度之比为 1: 100. 为了加快细颗粒的沉降速度, 缩短测量时间, 现代沉降仪大都引入离心沉降方式. 在离心沉降状态下, 颗粒的沉降速度与粒度的关系变为

$$v_c = \frac{(\rho_s - \rho_l)\omega^2rx^2}{18\eta}, \tag{8}$$

这就是 Stokes 定律在离心状态下的表达式. 由于离心转速每分钟都在数百转以上, 离心加速度 ω^2r 远远大于重力加速度 g , 使得 $v_c \gg v$, 所以粒径相同的情况下, 采用离心沉降的时间将大大短于普通沉降时间.

1.4 3 种方法的比较

表 1 可见,对 3 种常见形态(球状、片状、管状)高岭土,球状结构粒度可用 3 种方法中的一种测量,在合适的粒度范围内,准确度都较高;片状或管状结构的高岭土,其粒度不宜用 X 射线衍射测量,基于它们的粒度通常都在 μm 量级,因此,用沉降法测量,其准确度较高,且操作方便,设备成本低,是目前普遍采用的方法.

表 1 不同测量粒度方法的优缺点

测量方法	优点	缺点
X 射线衍射法	不损伤样品、无污染、快捷、对球状颗粒测量精度高,能得到有关晶体结构及成份的大量信息 ^[10] .	X 射线辐射对人体有较大伤害. 测量片状或管状结构的高岭土颗粒时误差较大. 且对球形颗粒粒径 $< 100\text{nm}$ 时才较准确.
激光粒度仪	1) 测量范围宽,现在最先进的激光光散射粒度测试仪可以测量 $0.05 \sim 3\,000\,\mu\text{m}$ 范围的粉体颗粒 ^[11] . 2) 测定速度快,自动化程度高操作简单. 由于应用了 Fourier 变换,使得光散射原理很容易地通过计算机数值计算实现. 3) 对球状颗粒测量准确度高,重现性好.	1) 配制的高岭土悬浮液浓度要较低,浓度高时光线无法正常穿过,因此无法准确得到光强分布信息,从而使测量精度下降. 2) 测量片状或管状高岭土颗粒时会引起误差. 因为有关粒径分布的公式(6)是建立在球形粒子模型基础上.
沉降法	1) 结构简单,设备成本低. 2) 操作简便,适于测各种形状的颗粒,且在一定粒度范围内测量准确度高.	1) 不能测量不沉降的乳液颗粒度. 2) 测量速度慢,时间长,重现性差. 3) 测量范围局限性大,对于 $2\,\mu\text{m}$ 以下的颗粒,布朗运动起主导作用,导致测试结果偏小 ^[12] . 4) 测量结果易受环境温度、操作手法等因素的影响.

2 高岭土白度的测试

白度是高岭土产品最主要的性能指标之一,尤其是对造纸涂布级高岭土,其白度的高低直接影响到所涂纸张的光学性能. 白度是一个对白颜色作评价和度量的参数. 一件物品的白度,很大程度上是主观决定的,往往因人而异,无法统一定量.

2.1 国际上高岭土白度的概念及测试方法

从光学原理上讲,高岭土的白度可以定义为:“白光(可见光)在物体上的总体反射率和各段波长反射的均匀程度”^[13]. 绝大部分纸张和高岭土产品的总体反射率介于 $50\% \sim 90\%$ 之间,其各波长反射率之差可高达 $20\% \sim 30\%$,故白感要低.

世界上最常用的白度测试方法有两种^[14]: ASTM(American Society of Testing and Materials——美国标准协会)方法和 CIE(Commission International Eclairage——国际光照度委员会)方法. 高岭土白度的测试方法有两种: TAPPI 所用标准的编号为“T 646 on- 94”1981 年起被 ASTM 接受为标准方法; ISO 所用的正式方法为“ISO2469、2470”.

2.2 中国高岭土白度的概念和测试方法

与国外一样,白度的概念最早在造纸工业上被用来衡量纸浆和纸张的光学性质. 在国家标准 GB5463. 1-85 中,对白度是这样定义的:“以氧化镁标准白板对特定波长的单色光的绝对反射比为基准,以试样板对相应波长测得的绝对反射比(以百分数表示)称为白度”.

我国高岭土白度的测试方法主要采用国标 GB5950-86《建筑材料与非金属矿产品白度测试方法通则》所载测试方法. 国产白度仪测定白度的步骤参见文献[15].

3 高岭土粘度的测量

3.1 粘度测量设备及其表示方法

粘度是流体的重要物理量, 用来表示流体粘性的大小, 其单位为 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ (泊). 粘度值的测定采用粘度计. 粘度计有很多种, 如毛细管粘度计、落球粘度计、旋转式粘度计、倾斜板粘度计以及振动片粘度计等. 由于不同种类粘度计适用于不同粘性液体测量, 测量的结果也有一定的差异, 为了衡量标准的统一, 造纸工业用高岭土的粘度有两种表示方法: 一种是以某一固含量时的粘度值表示, 另一种是以某一粘度值时的固含量即粘浓度表示. 通常高岭土的粘浓度是指 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时的固含量, 它通过计算获得, 即试样在最佳分散条件下测定不同固含量时的粘度值.

国家制定了测量高岭土矿浆粘度的标准, 据 1993 年制定的国标 GB/T 14563-14565-93^[6] 的规定, 高岭土矿浆粘度值需采用 NDJ-1 型旋转式粘度计 (图 4) 测定. 目前, 高岭土加工企业和应用单位多数采用这类粘度计, 因此, 本文主要介绍旋转式粘度计测量原理及操作方法.

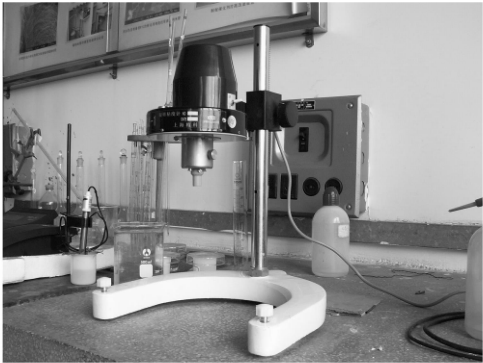


图 4 NDJ-1 型旋转式粘度计

3.2 旋转法测粘度的基本原理

当流体与浸入其中的物体 (如圆筒、圆锥、圆板、球及其他形状的刚性体) 二者之一或二者都作旋转运动时, 物体将受到流体粘性力矩的作用而改变原来的转速或转矩. 旋转法的原理是通过测量流体作用于物体的粘性力矩或物体的转速来确定流体的粘度. 流体通常是处于物体与容器的间隙中, 根据物体与容器的几何形状, 旋转粘度计可分为同轴圆筒式、单圆筒式、锥-板式、锥-筒式、锥-锥式、板-板式旋转粘度计等.

NDJ-1 型旋转式粘度计属同轴圆筒式结构, 它的工作原理是将液体装于两同轴安装的圆筒间隙中, 设内外圆筒的半径分别为 R_i 及 R_a , 内筒的浸入深度为 h (图 5). 当内筒相对外筒以角速度 ω 旋转时, 可以算出液体的粘度 η ^[7]

$$\eta = \frac{M}{4\pi h \omega} \left(\frac{1}{R_i^2} - \frac{1}{R_a^2} \right), \tag{9}$$

其中 M 为粘性力矩. 当内筒不动, 外筒旋转或内外筒以不同速度旋转时, 也可推导出同样的公式, 但式中 ω 分别用 ω_a 或 $\omega - \omega_i$ (或 $\omega_i - \omega_a$) 代替, ω 是外筒相对于内筒的转速. 故可将上式改为下面的通式 (即用 ω 代替 ω)^[7]

$$\eta = \frac{M}{4\pi h \omega} \left(\frac{1}{R_i^2} - \frac{1}{R_a^2} \right). \tag{10}$$

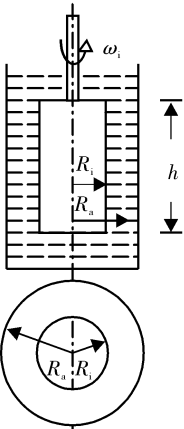


图 5 同轴圆筒式粘度计结构示意图

3.3 粘度值的测量及复验规则

由于诸多因素如浓度、pH 值及分散剂的种类和用量等都会影响粘度值的测量结果, 所以必须严格按照国标步骤^[6] 操作. 通常在粘度测量过程中, 因环节多, 易产生偶然误差和系统误差,

这样还需要用“复验规则”对所测量结果的正确性加以验证. 根据国标^[16], 其复验规则为: 同一试样两次测定结果相对误差不得大于 0.5%. 当测定结果在允许误差范围内时取其算术平均值作为试验报告值, 如测定结果超过允许误差应另行称样复验, 复验结果与原测定之任一结果相对误差不大于 0.5% 时, 取其算术平均值作为试验报告值.

4 结语

造纸涂布用高岭土的 3 个主要性能指标中, 白度和粘度的测量方法和所用仪器都较单一, 不受高岭土结构形态的限制, 白度均采用白度仪测量, 粘度均采用粘度计测定. 对于高岭土粒度的测定, 要根据其形态特征及粒度大小采用不同的测量方法. 球状高岭土可选用任一种方法测定, 但激光粒度仪因其测量范围宽且快速准确及设备成本远低于 X 射线衍射仪而可作为首选; 片状或管状高岭土的粒度测定, 当精度要求高时, 要用沉降法测定, 准确度要求不太高时用激光粒度仪测定将达到省时、快速、廉价的目的.

参考文献:

- [1] 张锡秋. 高岭土[M]. 北京: 轻工业出版社, 1989.
- [2] 王宝芝编译. 造纸工业是目前需要高岭土的主要市场[J]. 非金属矿, 1988, 11(6): 57-62.
- [3] 周国平, 林毓川. 沉积风化型高岭土矿床及其特征[J]. 矿床地质, 1991, 10(3): 272-281.
- [4] 宋宝祥. 高岭土在造纸工业中的开发应用及前景[J]. 非金属矿, 1997, 20(115): 13-20.
- [5] 祁景玉. X 射线结构分析[M]. 上海: 同济大学出版社, 2003.
- [6] 陈仕涛, 王建, 朱正坤, 等. 激光衍射法与比重计沉降法所测粒度参数的对比研究——以海滩泥沙为例[J]. 泥沙研究, 2004, 23(3): 64-68.
- [7] Weiner B B. Particle and spray sizing using Laser diffraction[J]. Society photo-Optical Instrumentation Engineer, 1979, 13(10): 53-56.
- [8] Agrawal Y C, Riley J B. Optical particle sizing for hydrodynamics based on near forward scattering[J]. Society Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1984, 20(4): 68-76.
- [9] 彭进强. 粒度测量——沉降法与激光法[J]. 佛山陶瓷, 1994, 32(2): 46-49.
- [10] 胡林彦, 张庆军, 沈毅. X 射线衍射分析的实验方法及其应用[J]. 河北理工学院报, 2004, 26(3): 83-87.
- [11] 衷玉燕, 白华萍, 李凤生. 激光光散射法的原理及其在超细粉体粒度测试中的应用[J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(5): 59-62.
- [12] 王惠玲. 超细粉体粒度测试方法浅析[J]. 无机盐工业, 2004, 36(4): 49-51.
- [13] James P Casey. 纸浆、纸化学及化学工艺(第三版, 卷 III)[M]. 纽约: John Wiley & sons, 1981: 1828-1937.
- [14] 袁军, 马兰芳. 高岭土的白度和亮度极其测试方法[J]. 非金属矿, 1996, 19(6): 20-25.
- [15] 马兰芳. 高岭土的粘度及其改进[J]. 非金属矿, 2000, 23(5): 16-18.
- [16] GB/T14563-14565-93, 中华人民共和国国家标准[S].
- [17] 陈惠钊. 粘度测量[M]. 北京: 中国计量出版社, 2003.

(下转第 33 页)

Study on Removing Ammonium Nitrogen from Wastewater by Immobilized Microorganism

FENG Ben-xiu¹, LAI Zi-ni^{2,3}, CHEN Jun-bin⁴, ZHANG Kong-quan⁴, YU Yit-mian⁵

(1. Faculty of Environment Science and Technology, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China;

2. Zhujiang Aquiculture Academy, Guangzhou 510380, China;

3. Faculty of Material, Northwestem Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

4. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China;

5. Experiment Center, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract: A technics used to efficiently remove NH_4^+-N in the water treatment is studied with the carrier of PVA entrapping nitrobacteria in this paper. It is reported that 1% sodium alginate, 4% SiO_2 , 0.3% CaCO_3 are the good additives for PVA beads immobilized nitrifying bacteria by PVA crosslinked with boric acid. The beads have well mechanical intensity and diffusion characteristics. At the same time the NH_4^+-N removal efficiency is very high with these beads which are made under the conditions of 10% PVA, 2% active carbon, 32 h crosslinked time and 1 vol. nitrifying bacteria in 2 vol. gelatin. The NH_4^+-N removal efficiency could reach 80% or more in 42 h. The effect is remarkable.

Key words: immobilized microorganism; entrapment; nitrifying bacteria; NH_4^+-N ; polyvinyl alcohol (PVA)

(上接第 23 页)

Characterization of the Main Function Parameters of Coated Paper Kaolin

ZHANG Guo-fu, ZHU Yan-juan, ZHANG Wei, XIONG Huifang, LIN Tian-jin

(Faculty of Physics & Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology Guangzhou 510090, China)

Abstract: This paper systematically expatiates the common testing method and theory of three main capability index of coated paper Kaolin's grain size, whiteness, and viscosity. The testing methods of grain size are X radial diffraction, laser granularity apparatus, sedimentation method, etc. The testing method of whiteness is mainly the method of the country standard GB5950-86. The testing method of viscosity is mainly circyn-gyrate method, and there are also the capillary method, the falling method and the vibrancy method, etc.

Key words: testing method; grain size; whiteness; viscosity