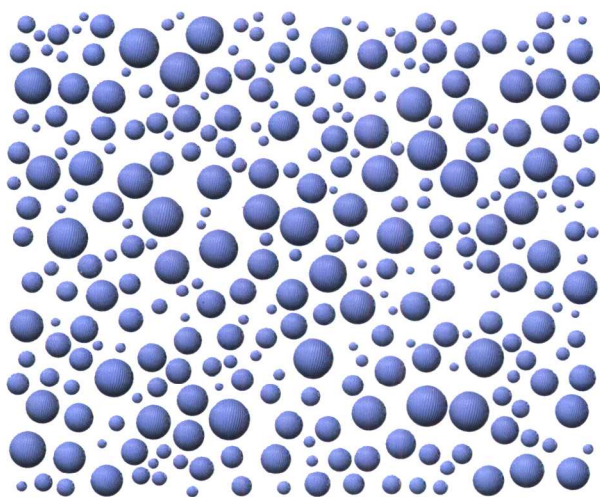


任俊 沈健 卢寿慈 著

颗粒分散科学与技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

颗粒分散科学与技术

任俊 沈健 卢寿慈 著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

颗粒分散科学与技术/任俊, 沈健, 卢寿慈著.
北京: 化学工业出版社, 2005.4
ISBN 7-5025-6861-1

I. 颗… II. ①任…②沈…③卢… III. 颗粒-
分散 (化工) IV. 0648

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 053045 号

颗粒分散科学与技术

任俊 沈健 卢寿慈 著

责任编辑: 邢 涛

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 陈 静

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11 $\frac{3}{4}$ 字数 310 千字

2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6861-1/TB·133

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着科学技术的迅速发展及各学科、工程技术领域的相互渗透，颗粒技术作为一门新兴交叉学科，引起了人们的广泛关注和极大兴趣，特别是随着超细颗粒分散的重要性逐渐被人们所认识和揭示，分散技术在超细颗粒（纳米颗粒）技术、复合材料、化学化工、石油、冶金、建筑、能源、食品、医药、建材、环境、农业等所有工业领域，已成为提高产品（材料）质量和性能，提高工艺过程效率不可或缺，而且是十分重要的技术手段。因此，迫切需要有一部讨论颗粒分散，同时又充分反映该领域科技进步的专著。我们撰写这部书就是试图系统地总结国内外有关颗粒分散技术的最新研究成果和生产实践，以促进超细颗粒技术及其相关工业的发展。

《颗粒分散科学与技术》从胶体化学、表面（界面）化学理论、材料学及颗粒技术出发，系统地介绍了颗粒的性质、颗粒间的相互作用、颗粒表面改性、颗粒在不同介质中的分散理论、分散特征、分散方法和技术，同时对分散剂、分散的评价方法、典型设备以及分散技术的应用等也做了介绍。

本书是一部系统论述颗粒分散科学技术的专著，作者衷心期望它的出版有助于相关行业加深和拓宽对颗粒分散这门多学科、跨行业的新兴综合性科学技术的兴趣和研究。同时，对相关行业的科技工作者有一定参考价值。

著者

2005年1月

目 录

1 导论	1
1.1 分散体系	1
1.2 分散稳定性	4
1.3 颗粒的分散	7
参考文献	9
2 颗粒的性质	10
2.1 颗粒的体相性质	10
2.1.1 颗粒的大小	10
2.1.1.1 单一颗粒的粒径	10
2.1.1.2 颗粒群的平均粒度	13
2.1.2 颗粒的形状	14
2.1.3 颗粒的表面积	14
2.1.3.1 颗粒的表面积及比表面积	15
2.1.3.2 表面积的测量	15
2.1.4 颗粒的磁学性质	18
2.1.4.1 颗粒的磁性	18
2.1.4.2 颗粒的磁化	19
2.1.5 颗粒的光学性质	21
2.1.5.1 光在分散体系中的传播	21
2.1.5.2 光的散射	22
2.1.5.3 光的反射	23
2.1.5.4 光的吸收	24
2.1.5.5 光的衰减	24
2.1.6 颗粒的带电	25
2.1.6.1 颗粒带电机理	25
2.1.6.2 颗粒分散体的电性	27

2.2 颗粒的表面(界面)性质	29
2.2.1 颗粒表面的不饱和性	29
2.2.2 颗粒表面的非均质性	29
2.2.2.1 颗粒的表面缺陷	29
2.2.2.2 表面原子的位错	30
2.2.3 颗粒的表面能和表面自由能	32
2.2.4 颗粒的表面活性	34
2.2.5 颗粒表面能估算及测定	35
2.2.5.1 颗粒表面能的估算	35
2.2.5.2 颗粒表面能的测定	36
2.3 颗粒表面的润湿性	38
2.3.1 润湿的物理意义	38
2.3.1.1 粘附	38
2.3.1.2 浸湿	39
2.3.1.3 铺展	39
2.3.2 颗粒表面接触角与临界表面张力的关系	41
2.3.3 颗粒的亲液性与疏液性	42
2.3.4 颗粒表面润湿性的测定	44
2.3.4.1 润湿接触角法	44
2.3.4.2 浸湿热法	46
2.4 颗粒表面的动电学	48
2.4.1 颗粒表面电荷的起源	48
2.4.1.1 晶格同名离子或带电离子的吸附或解离	48
2.4.1.2 晶格取代	48
2.4.1.3 颗粒表面的离子优先溶解	48
2.4.2 颗粒表面双电层模型	50
2.4.2.1 扩散双电层理论 Gouy-Chapman 模型	51
2.4.2.2 Stern-Gouy 双电层模型	53
2.4.3 双电层中的电位	54
2.4.3.1 表面热力学电位 φ_0	54
2.4.3.2 动电位 ζ	55
2.4.4 颗粒表面电位与润湿性的关系	56
2.4.4.1 接触角与表面电位的关系	56

2.4.4.2 润湿热与零电点的关系	57
2.4.4.3 浸湿热与偶极矩的关系	59
2.4.5 颗粒表面的化学反应	60
2.4.5.1 颗粒表面的水解反应	60
2.4.5.2 溶解组分与颗粒表面的化学反应及表面转化	61
参考文献	63
3 颗粒间的相互作用	66
3.1 颗粒在液相中的相互作用	66
3.1.1 范德华作用	66
3.1.1.1 范德华作用力	66
3.1.1.2 Hamaker 常数与表面自由能的关系	69
3.1.1.3 颗粒表面吸附层对范德华作用的影响	72
3.1.2 静电作用	74
3.1.2.1 双电层静电斥力	75
3.1.2.2 颗粒表面的吸附层对静电作用的影响	81
3.1.3 空间位阻作用	82
3.1.3.1 空间位阻作用的一般描述	82
3.1.3.2 空间位阻作用	83
3.1.3.3 影响空间位阻作用的因素	87
3.1.4 溶剂化作用	89
3.1.5 疏液作用	92
3.1.5.1 疏液作用的起因	92
3.1.5.2 疏液作用与作用距离的关系	94
3.1.6 磁吸引作用	95
3.1.6.1 强磁性颗粒间的磁吸引作用	95
3.1.6.2 强磁性颗粒与弱磁性颗粒间的磁吸引作用	96
3.1.6.3 弱磁性颗粒间的磁吸引作用	97
3.1.7 几种作用力的综合特性	98
3.2 颗粒在空气中的相互作用	98
3.2.1 范德华作用	98
3.2.2 静电作用	99
3.2.2.1 接触电位差引起的静电作用	99
3.2.2.2 库仑作用	100

3.2.2.3 由镜像力产生的静电作用	101
3.2.3 液桥作用	102
3.2.3.1 液桥的产生及特征	102
3.2.3.2 液桥作用的数学描述	102
3.2.4 空气中静电力、范德华力及液桥力的比较	103
参考文献	104
4 分散剂	108
4.1 无机电解质类分散剂	108
4.2 表面活性剂	111
4.2.1 表面活性剂的分类	111
4.2.2 表面活性剂的结构特征	113
4.2.3 表面活性剂分散剂的 HLB 值	114
4.2.3.1 HLB 值	114
4.2.3.2 HLB 值的计算	116
4.3 偶联剂	118
4.3.1 硅烷偶联剂	119
4.3.2 钛酸酯偶联剂	121
4.3.3 铝酸酯偶联剂	123
参考文献	125
5 颗粒的表面改性	126
5.1 颗粒表面的物理改性	126
5.1.1 电磁波辐照改性	126
5.1.2 等离子体改性	127
5.2 颗粒表面的化学改性	132
5.2.1 颗粒表面对气体(蒸气)的吸附	132
5.2.2 颗粒在液体中的吸附模型	134
5.2.3 颗粒表面对分散剂的吸附	135
5.2.3.1 电解质在颗粒表面的吸附	135
5.2.3.2 非电解质在颗粒表面的吸附	143
5.2.3.3 高分子表面活性剂在颗粒表面的吸附	144
5.2.3.4 偶联剂在颗粒表面的吸附	149
5.2.4 颗粒表面与分散剂的吸附特征	151
5.3 颗粒的机械力化学改性	152

5.3.1	机械力诱导颗粒晶体结构变化	153
5.3.1.1	晶格畸变	153
5.3.1.2	颗粒的非晶化	155
5.3.1.3	晶型转变	157
5.3.1.4	结晶构造整体结构变形	158
5.3.2	机械力诱导颗粒表面物理化学性质的变化	158
5.3.2.1	溶解度	158
5.3.2.2	离子交换容量	159
5.3.2.3	电性	159
5.3.2.4	水化性能	161
5.3.2.5	表面吸附能力	161
5.3.3	机械力化学反应	162
	参考文献	164
6	颗粒在液相中的分散与调控	167
6.1	颗粒在液相中的分散原理	167
6.1.1	颗粒的润湿	168
6.1.2	颗粒悬浮体系的分散/团聚状态	168
6.1.3	颗粒在水-气界面的漂浮粒度与润湿性关系	169
6.1.4	悬浮液中颗粒分散的判据	170
6.1.5	颗粒分散的调控因素与其润湿性的关系	170
6.2	颗粒在不同介质中的分散特征	171
6.3	颗粒在液相中分散的主要影响因素	174
6.3.1	在水中分散的主要影响因素	174
6.3.1.1	pH 值及 ζ 电位的影响	174
6.3.1.2	电解质的影响	180
6.3.1.3	分散剂浓度的影响	182
6.3.2	在非水介质中分散的主要调控因素	185
6.3.2.1	颗粒粒径与稳定性的关系	185
6.3.2.2	水分对颗粒表面 ζ 电位的影响	186
6.3.2.3	ζ 电位对分散稳定性的影响	187
6.3.2.4	介电性质对颗粒分散性能的影响	187
6.3.3	体系温度	188
6.4	颗粒在液相中的分散与调控	190

6.4.1	介质调控	190
6.4.2	分散剂调控	194
6.4.2.1	无机电解质	195
6.4.2.2	高分子分散剂	197
6.4.2.3	表面活性剂	199
6.4.3	机械搅拌分散	204
6.4.4	超声分散	207
6.4.4.1	超声乳化	208
6.4.4.2	超声分散	208
6.4.4.3	超声雾化	208
	参考文献	212
7	颗粒在空气中的分散与调控	215
7.1	颗粒的团聚行为	215
7.2	颗粒团聚的根源	216
7.2.1	颗粒的带电	216
7.2.2	表面吸附对颗粒团聚的作用	216
7.2.2.1	水分子吸附对颗粒间抗张强度的影响	216
7.2.2.2	空气湿度对不同颗粒团聚的影响	218
7.2.2.3	吸附分子种类对颗粒间抗张强度的影响	218
7.2.3	粒间作用力与颗粒直径的关系	219
7.3	颗粒在空气中的分散与控制	220
7.3.1	干燥分散	221
7.3.1.1	加热干燥分散	221
7.3.1.2	冷冻干燥分散	221
7.3.2	机械分散	223
7.3.3	表面改性分散	225
7.3.3.1	表面改性对颗粒分散性的影响	225
7.3.3.2	表面改性分散的机理	228
7.3.4	静电分散	229
7.3.4.1	静电分散的主要因素	230
7.3.4.2	静电分散的适用极限判据	233
7.3.5	复合分散	236
7.3.5.1	复合分散对同质颗粒的分散	237

7.3.5.2	复合分散对异质颗粒的分散	237
7.3.5.3	复合分散优化工艺条件及分散结果	237
	参考文献	239
8	液-液乳化分散	240
8.1	乳状液	240
8.2	乳化分散的类型	241
8.2.1	混合方式	242
8.2.1.1	机械搅拌分散	242
8.2.1.2	胶体磨分散	242
8.2.1.3	超声波乳化分散	242
8.2.1.4	均化器乳化分散	242
8.2.2	乳化剂的加入方式	242
8.2.2.1	自然乳化分散法	242
8.2.2.2	瞬间成皂法	242
8.2.2.3	界面复合物生成法	243
8.2.2.4	转相乳化分散法	243
8.3	乳化分散的稳定性及其主要影响因素	243
8.3.1	乳化分散的稳定性	243
8.3.1.1	乳化分散的不稳定过程	243
8.3.1.2	乳化分散的稳定性	246
8.3.2	乳化分散的主要影响因素	247
8.3.2.1	界面膜的性质	247
8.3.2.2	界面张力	249
8.3.2.3	外相的黏度	250
8.3.2.4	温度	250
8.4	乳化分散的转换	250
8.4.1	乳化分散的转换机制	251
8.4.2	相对体积分数与乳化分散转换的关系	251
8.4.3	对抗性乳化分散剂与乳化分散转换的关系	253
8.4.4	乳化分散转换的稳定效应	253
8.5	乳化分散的稳定方法	257
8.5.1	化学稳定	258
8.5.2	机械稳定	258

8.5.3 冻融稳定	260
8.5.4 贮藏稳定	261
8.6 微乳液	262
参考文献	265
9 气-液分散	267
9.1 气体在液体中分散的方法	267
9.1.1 机械搅拌分散	267
9.1.2 气体通过多孔介质分散	269
9.1.3 从液体中自析分散	269
9.2 气泡的浮升速度	271
9.3 气泡表面的电性	272
9.4 气泡的相互兼并	274
9.5 气泡的抗兼并途径	276
9.5.1 添加起泡剂	276
9.5.2 提高机械搅拌强度	278
9.6 气泡在液体中的分散程度	279
9.6.1 气泡的 Sauter 平均直径	279
9.6.2 比表面	279
参考文献	280
10 分散设备	281
10.1 湿式分散设备	281
10.1.1 超声波分散机	281
10.1.2 机械搅拌分散机	282
10.1.3 磨机设备	283
10.1.4 万能式混合分散机	284
10.1.5 Megatron 混合分散机	285
10.1.6 Polytron 篮式混合分散机	285
10.1.7 Beadless 分散机	286
10.2 干式分散设备	288
10.2.1 搅拌型分散机	288
10.2.2 喷嘴式分散机	288
10.2.3 NMG 高速搅拌混合机	289
10.2.4 CMW 型混合机	289

10.2.5 气流分散混合器	290
参考文献	290
11 颗粒分散的应用	291
11.1 在粉体工程中的应用	291
11.1.1 在超细粉碎分级中的应用	291
11.1.2 在超细颗粒制备中的应用	293
11.1.3 在颗粒粒度测试中的应用	298
11.2 在颜料工业中的应用	300
11.2.1 颜料的种类及用途	300
11.2.2 颜料粒径与着色的关系	301
11.2.3 颜料的分散过程	301
11.2.3.1 润湿	302
11.2.3.2 研磨与分散	302
11.2.3.3 稳定	302
11.2.4 颜料分散的界面调控	303
11.2.5 颜料的分散工艺	306
11.2.5.1 分散工艺	306
11.2.5.2 分散过程的特点	308
11.3 在磁性涂料中的应用	309
11.3.1 颗粒分散的操作条件	309
11.3.1.1 磁记录材料及介质搅拌磨	309
11.3.1.2 分散状态与操作条件	310
11.3.1.3 分散时间及分散功耗与操作条件	311
11.3.2 颗粒的表面改性及分散性能	312
11.3.2.1 表面改性的方法	312
11.3.2.2 表面改性与分散性能	313
11.3.2.3 矫顽力与分散性能	314
11.4 在油田钻井中的应用	314
11.4.1 钻井液的分散稳定性	315
11.4.1.1 黏土颗粒的表面电位	315
11.4.1.2 黏土颗粒间的结构	316
11.4.1.3 聚合物的保护作用	316
11.4.1.4 正电溶胶的稳定作用	316

11.4.2 分散剂及其作用机理	316
11.5 在矿物工程中的应用	317
11.6 在农药中的应用	320
11.6.1 农药的分类	321
11.6.2 分散体系的稳定性	321
11.6.3 农药的分散制剂	322
11.7 在混凝土工程中的应用	323
11.7.1 水泥的水化作用	324
11.7.1.1 胶溶期	324
11.7.1.2 凝结期	324
11.7.1.3 硬化期	324
11.7.2 水泥浆的流动性和分散稳定性	324
11.7.3 外加剂	325
11.7.3.1 高性能分散剂	325
11.7.3.2 高效保塑分散剂	328
11.8 在水煤浆工业中的应用	328
11.8.1 CWM 的成浆原理	329
11.8.2 CWM 分散剂选择	331
11.8.3 CWM 的主要影响因素	333
11.8.3.1 CWM 的浓度与表观黏度的关系	333
11.8.3.2 分散剂结构对 CWM 流变性的影响	335
11.8.3.3 分散剂用量对 CWM 流变性的影响	337
11.8.3.4 金属离子对 CWM 流变性的影响	338
11.8.3.5 CWM 温度	339
11.8.3.6 煤粒子级配与成浆性能的关系	339
11.8.4 CWM 的稳定性	341
11.8.5 CWM 的制备工艺	342
参考文献	343
12 颗粒分散的评价方法	345
12.1 颗粒在液体中分散的评价方法	345
12.1.1 沉降法	345
12.1.2 浊度法	346
12.1.3 显微镜法	346

12.1.4	粒度分布测量法	347
12.1.5	流变法	347
12.1.6	测力法	347
12.2	颗粒在空气中分散的评价方法	348
12.2.1	分散率法	348
12.2.2	粘着力法	349
12.2.3	图像分析法	350
12.2.4	分散指数法	350
12.2.5	分散度法	351
12.3	液-液乳化分散的评价方法	351
12.3.1	乳状液液珠直径分布曲线法	351
12.3.2	液珠数目或液珠体积变化速率法	351
12.3.3	光度法	352
12.3.4	分相测定法	352
12.3.4.1	分水率	352
12.3.4.2	分油率	352
12.3.4.3	乳化率	353
12.3.4.4	浓相体积变化分数法	353
12.4	气-液分散的评价方法	354
12.4.1	气流法	354
12.4.2	搅动法	355
参考文献		355

1 导 论

1.1 分散体系

分散体系是指一种或一种以上物相以颗粒形式离散分布在某种连续相中所构成的多相体系。在分散体系中连续相称为分散介质，而离散分布的颗粒称为分散相或分散体。分散相及分散介质可以是固体、液体或气体。因此，分散体系共有：气-气、气-液、气-固、液-气、液-液、液-固、固-气、固-液、固-固九种形式。

Rumpf^[1]进一步将分散体系的概念扩展到两种连续相互相穿透而形成的混合物，称之为紧密型分散体系或连续型分散体系；与之对应，在连续相中颗粒彼此互不接触而呈离散分布的体系称为离散型分散体系。另外，对于高浓度离散分布的颗粒，颗粒与颗粒之间可能接触，并不形成液桥而连通，有明显的边界，例如粒料堆及浓料浆，它们也是离散型分散体。图 1-1 是 Rumpf 提出的分散体系分类。

由图 1-1 可见，按照此种分类，分散体系几乎涵盖了自然界中的大部分物体。考察分散体的粒度大小，可见，除了分子水平的混合物之外，分散颗粒有粗有细。对于液相分散颗粒，粗的可到 1mm，而对于固相分散颗粒，粒度大都在 $10\mu\text{m}$ 以下。通常，所说的分散体系指的就是离散型分散体系。本书将主要讨论离散型分散体系中的几种，如固-气、固-液、液-液、气-液等分散体系。

另一方面，按照胶体科学的界定^[2]，胶态分散体系中，分散相的粒度大约在 $10^{-9}\sim 10^{-7}\text{m}$ 范围内。小于粒度上限 $10^{-7}\sim 10^{-6}\text{m}$

($0.1 \sim 1 \mu\text{m}$) 的颗粒易于受介质分子热运动的影响, 在分散介质中做明显的无序布朗运动; 而粒度下限 10^{-9}m 仅比一般分子或离子直径稍大。对于较粗的分散相, 其粒度扩展到 10^{-5}m 甚至更大, 此种分散体系一般称做粗分散体系。

分散介质	分散相	10 ⁻¹⁰ 10 ⁻⁹ 10 ⁻⁸ 10 ⁻⁷ 10 ⁻⁶ 10 ⁻⁵ 10 ⁻⁴ 10 ⁻³ 10 ⁻² 10 ⁻¹ 1 10
		1nm 1μm 1mm 1m
g	g-s	气体混合物 → 在各种大容积气体中的混合物 雾 } 气溶胶 → 气-液混合物 } 悬浮体 烟 } 气-固混合物 }
l	g-s	溶液 水溶液 } 气泡体系 → 在各种大容积液体中的混合物 乳状液 } 悬浮液 → }
s	g-s	固溶体 合金, 混晶 } 干凝胶, 如硅胶 } 多孔固体 凝胶 } 液相充填多孔固体 共晶体 }
s	高散型分散体	附聚物 粒料堆 糊状物(膏) 浓料浆
	l-g g-s l-l	泡沫 海绵状物(泡沫材料), 蜂窝状物 高黏混合物(存在液相连续区)
		连续型分散体系

图 1-1 分散体系分类

g—气相; l—液相; s—固相

表 1-1 是典型分散介质与分散相及常见的分散体系组合举例^[3]。

表 1-1 典型的分散介质与分散相^[3]

分散介质	分散相	备 注
水	大多数无机盐、氧化物、硅酸盐、无机颗粒、金属颗粒等	二氧化钛, 铅白, 氧化锌(锌白), 锌钡白, 石墨, 铁黑, 炭黑, 苯胺黑, 铁黄, 铁红, 铬黄, 铬绿, 铁蓝; 联苯胺黄, 耐光黄, 镍偶氮黄, 酞菁蓝, 酞菁绿, 大红粉, 钨白, 碳酸钙, 硅酸钙, 瓷土, 云母, 氢氧化铝, 滑石粉, 硅石, 锌粉, 铝粉, 黄铜粉, 二氧化钛包覆的鳞片状云母, 鱼鳞, 碱式碳酸铅, 掺杂有活性剂的硫化锌或硫化镉如 ZnS/Cu 、 ZnS/Ag , 掺有铈或钍等放射性元素的硫化物等, 红丹, 云母片, 玻璃鳞片等
有机极性液体	乙二醇、乙醇、环己醇、甘油、丙酮等	无机颗粒、金属颗粒等
有机非极性液体	环己烷、二甲苯、苯、四氯化碳、煤油、烷烃类油等	大多数疏水颗粒等