

重质碳酸钙粉体改性研究

靳涛¹, 刘立强¹, 吕宪俊²

(1. 山东科技大学材料学院, 山东 青岛 266510,

2. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510)

摘要:采用硬脂酸、钛酸酯、十二烷基苯磺酸钠、磷酸酯及其不同配比对 CaCO₃ 进行表面改性处理。通过对改性效果分析, 讨论各改性剂的改性特点及最佳配比, 寻找碳酸钙的改性最佳工艺。对碳酸钙表面改性, 按活性大小改性剂的排序为: 硬脂酸 > 钛酸酯 > 磷酸酯 > 十二烷基苯磺酸钠, 且复合改性剂比单一改性剂对碳酸钙表面改性效果明显。

关键词:重质碳酸钙; 表面改性; 改性剂; 活性

中图分类号: TQ423.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)01-0074-04

Improvement of surface modification of ground calcium carbonate powder

JIN Tao¹, LIU Li-qiang¹, LU Xian-jun²

(1. College of Material Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China;

2. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

Abstract: Different modifiers such as stearic acid, titanate coupling agent, sodium dodecyl benzene sulfonate and phosphorate are applied to improve the surface activity of ground calcium carbonate powder. The surface modification effect by adding these modifiers is analyzed, the characteristics and the dosage of modifiers are discussed, the best parameters of these processes by adding different modifiers are obtained. The sequence of surface modification effect for ground calcium carbonate powder is: stearic acid > titanate coupling agent > phosphorate > sodium dodecyl benzene sulfonate, and the surface modification effect upon ground calcium carbonate by composite modifiers are better than that of single modifier.

Key words: ground calcium carbonate; surface modification; modifier; activity

碳酸钙是目前有机高聚物基质材料中用量最大的无机填料, 由于价廉、无毒而广泛应用于橡胶、塑料、造纸、涂料、日用化工产品等领域。碳酸钙粒子表面分布有强亲水性的羟基, 表现为碱性, 与有机高聚物基质材料的界面性质不同, 二者的相容性差, 难以在基质材料中分散均匀以及和基质材料形成强的结合力, 造成两材料之间的界面缺陷, 使复合材料某些性能下降。改变传统碳酸钙产品的性能, 以满足新材料、新技术发展的需要, 是碳酸钙工业急需解决的问题。通过碳酸钙表面改性来改善其和基质材料的相容性, 是提高碳酸钙产品档次的可行途径。本文探讨采用复合改性剂对碳酸钙表面进行干法改性处理, 并试验评价了改性效果。

1 试验

1.1 主要原料、试剂及设备

重质碳酸钙, 浙江省长兴县方解石微粉有限公司; 硬脂酸, 温州化学用料厂; 钛酸酯偶联剂, 南京曙

光化工厂; 液体石蜡, 江苏宜兴市瑞运化工有限公司; 磷酸酯, 无锡市红星化工厂; 十二烷基苯磺酸钠, 分析纯, 广州市新向阳化工有限公司; SLG 型连续粉体改性机, 江阴市启泰非金属工程有限公司。有关样品分析仪器自制。

1.2 试验步骤

向 SLG 型连续粉体改性机中缓慢加入调配好的改性剂, 运行至一定时间后关机, 取出样品。测定样品的有关性能, 以确定最佳的中试改性工艺参数或条件, 通过活化度来确定改性剂用量、改性时间、温度^[1-3]。

选用大的漏斗、容器, 向其中倒入蒸馏水, 分批次称取 500 g 制备的碳酸钙粉末撒在液面上, 并用玻璃棒搅拌一定时间, 取出上层悬浮活性碳酸钙, 在 100~120℃ 下放入烘箱干燥 2 h, 最后进行称重。依据公式进行活化度计算: 活化值 = (样品中漂浮部分的质量/样品总质量) × 100%

1.2.1 各改性剂最佳用量的确定

将重质碳酸钙粉 4 000 g 和硬脂酸按质量分数

收稿日期: 2007-09-26; 修回日期: 2007-11-27

作者简介: 靳涛(1972-)男, 博士生, 讲师, 从事粉体改性、隔热涂料应用研究, jintao@sdust.edu.cn; 刘立强(1965-)男, 教授, 博士生导师, 从事纳米材料、光电材料技术开发和研究。

1.5%~3.5%的比例,每次试验增加0.5%硬脂酸的量,在110~130℃之间,改性15 min,停机取样500 g分析。同理:将螯合型钛酸酯偶联剂^[4-6]、十二烷基苯磺酸钠、磷酸酯按质量分数1.0%~3.0%的比例,各改性剂每次增加0.5%的量分别加入物料,改性后依次取样分析。

1.2.2 各改性剂最佳改性时间的确定

粉体改性所需要的时间取决于粉体和药剂之间充分、均匀混合接触时间的长短。SLG型改性机以其独特的改性工艺设计,能使改性药剂与粉体在短的时间内达到充分、均匀的分散混合,也就大幅缩短了粉体表面改性活化的时间,提高了改性效率。按质量分数取2.5%硬脂酸的量,螯合型钛酸酯偶联剂、十二烷基苯磺酸钠、磷酸酯的量分别是2.0%、1.5%、2.5%。在110~130℃之间,改性10~

30 min,每次增加操作时间5 min。停机依次取样分析。

1.2.3 各改性剂最佳改性温度的确定

在110~130℃和90~110℃分别改性重质碳酸钙15 min,停机依次取样分析。

1.2.4 复合改性剂改性效果分析

按质量分数分别是2.0%、1.5%、2.5%,取螯合型钛酸酯偶联剂、十二烷基苯磺酸钠、磷酸酯,在110~130℃之间分别改性5 min,再分别和硬脂酸2.5%的量复合改性10 min,停机取样分析。

2 结果分析与讨论

2.1 活化值

各种改性剂在不同试验条件下的活化值见表1至表4。

表1 添加硬脂酸时的试验数据

	使用量/g					时间 ^① /min					温度 ^① /℃	
	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	10	15	20	25	30	110~130	90~110
活化值/%	78.5	82.3	95.5	95.0	93.1	82.5	95.5	96.6	95.1	94.2	95.5	93.1

注:①试验时间及温度的测定均在硬脂酸质量分数为2.5%时的数据。

表2 添加钛酸酯时的试验数据

	使用量/g					时间 ^① /min					温度 ^① /℃	
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	10	15	20	25	30	110~130	90~110
活化值/%	62.2	79.5	90.2	90.0	89.5	78.5	90.2	94.2	94.5	93.8	90.2	88.5

注:①试验时间及温度的测定均在钛酸酯质量分数为2.0%时的数据。

表3 添加十二烷基苯磺酸钠时的试验数据

	使用量/g					时间 ^① /min					温度 ^① /℃	
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	10	15	20	25	30	110~130	90~110
活化值/%	66.3	75.3	74.8	73.9	74.1	65.0	75.3	79.1	75.2	74.7	75.3	73.2

注:①试验时间及温度的测定均在钛酸酯质量分数为1.5%时的数据。

(上接第73页)

由于废水中苯胺含量降低,回收苯胺的量为20.805 t/a,按照苯胺12 000元/t计算,则可节省苯胺费用24.97万元/a左右。上述4项分析相加可知,工艺改造后能节省费用130.41万元/a。设备投资包括1台换热器、1台喷射泵和1个闪蒸罐,总投资费用约20万元,投资回收期不到2个月。

4 结论

对含苯胺废水回收装置进行了分析,提出了节能降耗的改造方案。通过增加少量设备,工艺改造应用于处理含苯胺废水9万t/a的装置,新鲜蒸汽消耗量原来的2.5 t/h降低到1.7 t/h,降幅达32%;

循环水用量由原来的180 t/h降低到120 t/h,降幅达33%;排放废水中苯胺质量分数由原来的 500×10^{-6} 降低到 200×10^{-6} 。经过经济核算,可为企业节省费用130.41万元/a。

参考文献

- [1] 聂永平,邓正栋,袁进.苯胺废水处理技术研究进展[J].环境污染防治技术与装备,2003,4(2):77-81.
- [2] 刘志奎,殷康.共沸蒸馏治理苯胺废水技术示范[J].化工矿物与加工,2003(3):33-35.
- [3] 中国石化集团南京化学工业有限公司.硝基苯废水或苯胺废水或其混合废水的全生化处理方法:中国,1644529[P].2005-07-27.
- [4] 吴丽丽,周集体,张爱丽,等.膜萃取处理高浓度含苯胺废水[J].化工进展,2007,26(5):715-719. ■

表 4 添加磷酸酯时的试验数据

	使用量/g					时间 ^① /min					温度 ^① /℃	
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	10	15	20	25	30	110~130	90~110
活化值/%	76.8	85.5	88.2	89.8	89.3	80.2	89.8	90.1	92.5	91.1	89.8	84.5

注:①试验时间及温度的测定均在钛酸酯质量分数为 2.5% 时的数据。

由表 1 可知:随着各种改性剂加入量的增加, CaCO_3 活化指数不断增大,当达到一定值时,再增加改性剂的加入量,活化指数已不再增大。当硬脂酸加入量达 2.5% 时,活化指数已达 95.5%;继续增加硬脂酸的加入量,活化指数变化不大。钛酸酯偶联剂加入量达 2.0% 时,活化指数已达 90.2%,继续增加加入量,活化指数略减小。烷基苯磺酸钠、磷酸酯都遵循同样的规律。并且,其活化性强弱大小顺序是:硬脂酸 > 钛酸酯偶联剂 > 磷酸酯 > 烷基苯磺酸钠。分析其原因:不同的改性剂与碳酸钙粉体的结合力不同,也可能因不同的机理在起作用。随着钛酸酯偶联剂的加入,碳酸钙表面由亲水性渐变为亲油性,活化指数增大。当改性剂的用量为某一值时,刚好将重质碳酸钙粉表面全部覆盖,活化指数达一极限值,再增加改性剂的加入量,活化指数已不再增加,甚至出现降低,其原因可能是改性剂活性大的疏水基团之间的范德华力较强,在改性碳酸钙表面将产生多层物理吸附,而使得部分改性剂的极性基向外,使得疏水性降低。烷基苯磺酸钠是一种阴离子活性剂,活化值降低较大。

复合改性剂对碳酸钙表面改性数据见表 5。

表 5 复合改性剂对 CaCO_3 表面改性的试验数据

	活化值/ %	吸油值/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	分层液的 比例/%
未改性的 CaCO_3		0.86	
硬脂酸	95.5	0.68	1.8
钛酸酯	90.2	0.72	2.0
烷基苯磺酸钠	75.3	0.79	3.1
磷酸酯	89.8	0.76	2.2
硬脂酸 + 钛酸酯	98.8	0.56	1.0
硬脂酸 + 磺酸钠	96.4	0.64	1.5
硬脂酸 + 磷酸酯	98.1	0.60	1.2

复合偶联剂的作用效果更好,使得活化值增加,硬脂酸 + 钛酸酯的复合改性效果最理想,活化值能达到 98.8%;

2.2 吸油值

用分析天秤分批次称取 $A = 500 \text{ g}$ 试样置于玻

璃板上,滴入邻苯二甲酸二丁酯,在滴加过程中,用干净玻璃棒搅拌,直至样品全部粘在玻璃棒上,记下此时邻苯二甲酸二丁酯用量 $B(\text{mL})$ ^[7]。吸油值用 B/A 表示,数据见表 5。

改性后 CaCO_3 的吸油值都有明显下降,并且活化值高,吸油值就小。这是因为吸油值与 CaCO_3 粒子的平均粒径、堆砌密度等有密切关系, CaCO_3 粒子经表面处理后,其堆积密度降低,分散度提高,颗粒间隙减小,吸油量也减小。虽然改性剂的覆盖降低了 CaCO_3 表面极性,从而削弱了 CaCO_3 粒子间相互作用和聚集程度,使之变得更加疏松, CaCO_3 比表面积增大,从而吸油量增大,但此吸油量增大不至于抵消前述作用。各种改性剂单独使用不如与其他改性剂复合使用效果好,吸油值是一个间接反映物体比表面积和孔隙率的指标,由于所用原料为重质碳酸钙,孔隙率几乎为 0,比表面积的大小和颗粒间的间隙决定吸油值大小。未改性的碳酸钙的吸油值较高,说明其粒子表面没有被改性剂所覆盖,其堆积密度较大,分散度小,颗粒间隙数目大,吸油量高。

2.3 沉降体积

分批次称取 500 g 试样,置于带磨口塞的刻度量筒中,加液体石蜡至 100 mL,上下振动 3 min,在室温下静置 30 h,记录沉积物所占总容积^[8]。求得 $V(\text{分层液})/V(\text{沉积物})$ 。

对重质碳酸钙粉体进行表面改性,使原来亲水性表面变为疏水性表面,颗粒在不同介质中的分散性是表征这一性能的重要指标。对于液体与改性粒子相容性好的体系,粒子在其中分散好,不易黏聚,沉积物所占有的体积大,硬脂酸 + 钛酸酯改性体系分散性能好,静止 30 h 分层液体体积分数仅为 1.0%;反之,粒子分散性差,易聚集,沉积速度快,沉积物所占体积较小,烷基苯磺酸钠改性效果最差,分层液体积分数为 3.1%,沉积速度快。

2.4 灼损率

取试样若干盛于表面皿中,分别在 300、400、500、600℃ 时灼烧,每次灼烧完后,称其质量,然后计算每次的灼损率。

表6 各体系灼损率 %

改性剂	温度/℃			
	300	400	500	600
硬脂酸	1.4503	1.6502	1.8245	2.8562
钛酸酯	1.6052	1.7956	1.8801	2.9562
烷基苯磺酸钠	1.4652	1.5859	1.7563	3.0787
磷酸酯	1.7560	1.8321	1.9812	3.0960

由表6可看出,开始一段温度内试样质量减少大部分是由于CaCO₃表面结合水、游离水及很少一部分改性剂的失去,在以后更高温度下,试样质量的减少则大部分是接枝的改性剂脱离CaCO₃表面的结果。由于各改性剂的热稳定性不同,因而脱离的结果也不尽相同。从表中可知,硬脂酸、烷基苯磺酸钠及钛酯酸热稳定性较好,经300℃灼烧后,灼损率较小,稳定性好;而磷酸酯由于分解温度低,在大于170℃就分解,热稳定性差,改性剂损失多,500℃时改性剂基本损失完全,在600℃,试样质量损失大于改性剂量和表面结合水损失之和,说明碳酸钙开始分解。

3 结论

(1)在改性过程中,改性剂的活性大小顺序是:

硬脂酸 > 钛酸酯偶联剂 > 磷酸酯 > 烷基苯磺酸钠,热稳定性呈现明显不同。

(2)复合改性剂比单一改性剂改性效果要理想,添加硬脂酸 + 钛酸酯的效果最理想,活化值达到98.8%。

(3)通过改性剂不同性能的测试,反映了改性后的碳酸钙与有机相相容性得到提高,为在涂料、塑料、橡胶等各行业的应用奠定了基础。

参考文献

- [1] 梁少俊,黄津梨,刘明登,等.钛酸脂表面处理碳酸钙的研究[J].无机盐工业,1997(5):31-32.
- [2] 潘鹤林.碳酸钙粉末表面处理的研究进展[J].化工进展,1996(2):40-42.
- [3] 王勇,李瑞海,王贵恒,等.碳酸钙表面的辐照处理[J].成都科技大学学报,1994(4):19-24.
- [4] 郑水林.粉体表面改性[M].北京:中国建材工业出版社,1995:65-67.
- [5] 郑典模.复合改性剂对碳酸钙表面处理的研究[J].南昌大学学报:工科版,2002(3):88-91.
- [6] 王训道,周铭,蒋登高,等.复合偶联剂改性纳米CaCO₃工艺研究[J].化工矿物与加工,2005(4):9-11.
- [7] 陈均志,赵艳娜,唐宏科.新型铝-锆酸酯偶联剂的制备及其对轻质碳酸钙表面性能的影响[J].化学世界,2004(3):137-139.
- [8] 刘立华,刘会媛,刘冬莲.铝酸酯偶联剂改性纳米碳酸钙效果研究[J].化工矿物与加工,2005(3):4-6. ■

霍尼韦尔发布新的无线设备状态监控产品 OneWireless EHM, 第一套能够提供完整光谱信息以进行更有效维护的无线产品

霍尼韦尔与SKF公司合作,日前推出了OneWireless™ Equipment Health Monitoring (EHM)新产品,为霍尼韦尔工业无线解决方案系列增添了新的成员。OneWireless EHM可以用无线的方式将完整的光谱信息,包括振幅和使用参数信息,从现场传送到工厂控制室,从而减少设备故障,并通过降低维护成本来提高绩效表现。

OneWireless EHM是一个紧凑的、8频道(4X振动,4X 4-20 mA)的监测设备,通过霍尼韦尔的无线工业网络进行通信。它收集加速度、速率、温度和轴承状态数据,并将数据提交给过程操作员和维护人员,提醒他们注意设备出现的任何问题。OneWireless EHM是一个可替代人工操作,对诸多旋转设备,例如泵、压缩机和电机等,进行巡检的低成本、高效率的解决方案。

霍尼韦尔过程控制部全球无线业务总监杰夫·贝克(Jeff Becker)表示:“有线设备仪器解决方案可以提供有效的状态监控,但是设备和安装的成本太高而不适合实际应用,为数不多的几种无线解决方案在功能和提供信息上也

都差强人意。OneWireless EHM能够在设备出现故障前提供查明问题所需的所有信息。它是现场的另一双‘慧眼’,帮助技术人员更好地提前预测并计划维护,防止停工”。

OneWireless EHM拥有捕获和分析设备状态信息所需的一切,包括数据获取设备、数据库管理软件以及安装服务。EHM软件可以推断出可能存在的轴承缺陷、校准不当、泵的气穴现象和叶轮磨损等问题,然后将这些数据转化成预警信息,显示在工厂分布式控制系统(DCS)和霍尼韦尔资产管理平台上。此外,该系统可以在4h之内安装在预置的OneWireless网络上,而且便于和霍尼韦尔DCS集成。

除了独立的OneWireless EHM套件之外,霍尼韦尔现在还提供OneWireless EHM起动装置工具包,其中包含能够无线监控4~8个工厂资产所需的所有套件,具体设置可以根据单个装置的需要而定。

欲知更多关于OneWireless和能够提高业务表现的霍尼韦尔解决方案的其他信息,请访问www.honeywell.com/ps。(王法)