

咸丰重质碳酸钙的干法改性研究

胡盛^{1,2}, 高雪², 洪颖², 熊枝敏², 袁晓慧², 胡卫兵^{1,2}

(1. 湖北民族大学 生物资源保护与利用湖北省重点实验室, 湖北 恩施 445000;

2. 湖北民族大学 化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000)

摘要:以咸丰重质碳酸钙 (heavy calcium carbonate) 为原料, 高分子乳液为改性剂, 通过干法改性制备了改性碳酸钙。采用单因素实验设计探讨了改性剂用量对碳酸钙改性效果的影响, 结果分析表明, 当改性温度为 80 ℃, 改性时间为 50 min, 转速为 500 r/min, 高分子乳液用量为咸丰重质碳酸钙质量的 3% 时, 改性碳酸钙的活化率达 90.8%, 改性效果较好。利用 FT-IR、XRD、SEM、Zeta 电位对碳酸钙进行表征, 结果表明, 高分子乳液已成功接枝到碳酸钙表面。改性碳酸钙的特征衍射峰向高角度偏移, 但高分子乳液改性并未改变响碳酸钙晶型。改性碳酸钙的 Zeta 电位从 14.1 mV 提高到 29.8 mV, 粒径较小, 分散性有所增强。

关键词:重质碳酸钙; 干法改性; 高分子乳液; 活化率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.028

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 03-0176-05

恩施具有丰富的重质碳酸钙储量, 仅咸丰县忠堡镇重质碳酸钙储量高达 8000 万 t 以上, 且咸丰重质碳酸钙品质高, 是当地的支柱产业。重质碳酸钙是一种用途广泛的无机填料, 具有来源广、成分稳定、白度高、产量高等优点^[1-3], 常作为填料与高分子集体复合, 但重质碳酸钙表面有许多羟基, 使其亲水疏油, 呈极性, 很难在呈非极性的有机高分子中均匀分散, 影响产品的性能^[4], 故要对重质碳酸钙进行改性。目前重质碳酸钙的改性方法^[5]主要有机械力学改性、表面包覆改性、化学反应改性等, 常用的改性剂主要有偶联剂^[6]、脂肪酸及其盐^[7]、表面活性剂^[8]、高聚物^[9]及复合改性剂^[10]。其中高分子乳液改性剂, 具有成本低、改性重碳酸钙分散效果好的优点, 成为研究热点^[11]。咸丰工业化改性重质碳酸钙粉体仍存在生产成本低, 改性效果不理想, 为了提高武陵山区重质碳酸钙在工业领域的使用价值和作为新材

料产业支柱武陵山区经济发展, 必须对咸丰重质碳酸钙粉体进行表面改性研究^[12-13]。

1 实验部分

1.1 主要原料

重质碳酸钙, 咸丰县湖北恒旭新材料科技股份有限公司; 高分子乳液自制; 自制蒸馏水。

1.2 咸丰碳酸钙干法改性过程

将咸丰碳酸钙 (calcium carbonate, CaCO₃) 放入烘箱在 110 ℃ 进行干燥 24 h, 去除水分后, 称取一定质量的干燥的重质碳酸钙粉加入到三颈烧瓶, 放入 80 ℃ 的水浴锅中电动搅拌, 转速为 500 r/min, 在三颈烧瓶中加入高分子乳液 (其中高分子乳液质量分别为干燥重质碳酸钙质量的 0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2%、1.4%、3.0%、6.0%、9.0%), 电动搅拌 50 min, 冷却出料即为改性重质碳酸钙 (modified calcium carbonate, 简记为 M-CaCO₃)。

收稿日期: 2020-01-07; 改回日期: 2020-03-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21461008); 恩施州科技计划项目 (D20180027); 湖北民族大学博士启动基金项目 (MY2017B023)

作者简介: 胡盛 (1983-), 男; 博士, 副教授, 研究方向为高分子复合材料。

1.3 复合材料的表征

采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪，对重质碳酸钙改性前后物相组成进行测试，扫描范围 $10 \sim 80^\circ$ 。通过美国 Thermo Nicolet 公司产的 Avatar 370 型傅里叶变换红外光谱仪测试重质碳酸钙改性前后化学键或官能团的变化，采用 KBr 压片，波数范围： $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。利用扫描电子显微镜 (JSM-6510LV 型，日本电子株式会社) 观察重质碳酸钙改性前后的微观结构及分散性。采用美国布鲁克海文仪器公司产的 ZetaPlus 型 Zeta 电位仪测试重质碳酸钙表面的 Zeta 电位变化。

活化率的测定方法：称取 5 g 改性碳酸钙，记为 m ，置于 250 mL 分液漏斗中，加 200 mL 水，振摇 5 min，然后置于漏斗架上，静止 180 min，待明显分层后，一次性将下沉碳酸钙放入预先在干燥至恒重的坩埚式过滤器中，抽滤除去水，移入恒温箱内，干燥至恒重，记为 m_2 。活化率具体计算为：活化率 $= [1 - (m_2 - m_1) / m] \times 100\%$ ，其中 m_2 为干燥后坩埚和未包覆碳酸钙的质量，g； m_1 为坩埚的质量，g； m 为改性碳酸钙质量，g。

2 结果与讨论

2.1 较佳干法改性条件

图 1 为不同改性剂用量对改性重质碳酸钙活化率的影响。

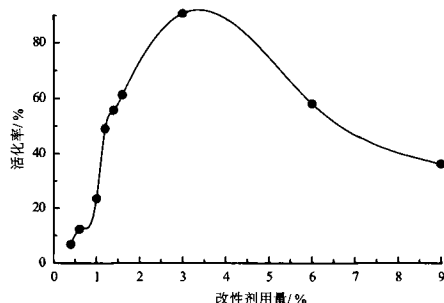


图 1 改性剂用量对改性重质碳酸钙活化率的影响
Fig.1 Effect of the amount of modifier on the activation rate of modified heavy calcium carbonate

从图 1 可以看出，随着改性剂用量的增加，改性重质碳酸钙活化率先增加后减小，当改性剂高分子乳液用量为重质碳酸钙质量 3% 时，改性重质碳酸钙的活化率最大，为 90.8%。这主要是因为高分子乳液对重质碳酸钙成功进行了包覆改性，提高了重质碳酸钙的活化率，当改性剂用量较多时，高分子乳液自身聚合交联，从而影响重质碳酸钙的改性效果^[14]。

因此，当温度为 80°C ，高分子乳液用量为重质碳酸钙质量的 3%，改性时间 50 min，转速 500 r/min 时，改性重质碳酸钙的改性效果较好。并在此较佳条件下制备改性重质碳酸钙，并对其产物进行了 FT-IR、XRD、Zeta 分析和微观形貌表征。

2.2 FT-IR 分析

图 2 为重质碳酸钙干法改性前后的 FT-IR。

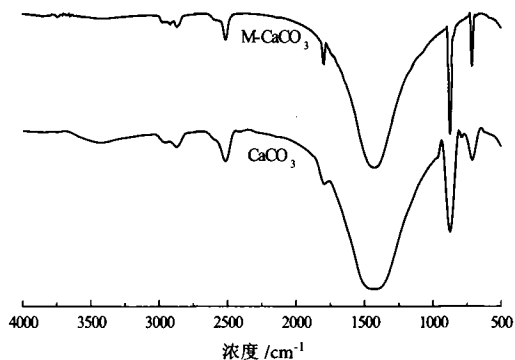


图 2 重质碳酸钙和改性重质碳酸钙的 FT-IR
Fig.2 FT-IR spectra of CaCO_3 and M-CaCO_3

从图 2 可知，在 1400 cm^{-1} 、 870 cm^{-1} 、 710 cm^{-1} 附近出现重质碳酸钙典型特征吸收峰^[15]，分别对应 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动、面外弯曲振动和面内弯曲振动峰； 3400 cm^{-1} 附近属于重质碳酸钙表面 -OH 的伸缩振动吸收峰；经过高分子乳液改性后，位于 3400 cm^{-1} 附近的 -OH 伸缩振动吸收峰强度明显减小，说明干法改性降低了重质碳酸钙的亲水疏油性；同时发现在 3750 cm^{-1} 附近出现了 N-H 的伸缩振动峰，说明高分子乳液已成功改性重质碳酸钙。

2.3 XRD 分析

图 3 为重质碳酸钙和改性重质碳酸钙的 XRD。

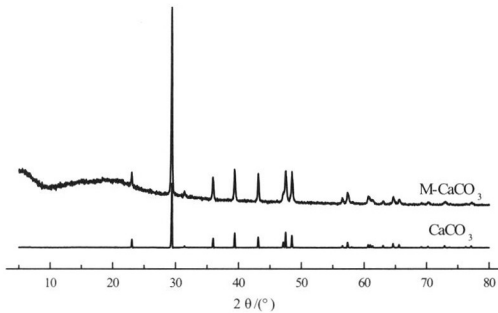


图 3 重质碳酸钙和改性重质碳酸钙的 XRD
Fig.3 X-ray diffraction of CaCO₃ and M-CaCO₃

从图 3 可以看出，重质碳酸钙改性前后，产物的特征衍射峰峰型基本保持一致，其在 2θ 为 29.4°、39.4°、47.8° 附近均出现了强烈的衍射峰，分别对应重质碳酸钙的 (104)、(113)、(116) 晶面^[16]；说明高分子乳液的改性并未改变重质碳酸钙的晶型。但改性重质碳酸钙的特征衍射峰向右边略微偏移，由于晶面距与衍射角度成反比例关系，故改性重质碳酸钙层间距呈减小趋势，可能是高分子乳液包覆所致。

2.4 Zeta 电位变化

图 4 为不同改性剂用量对改性重质碳酸钙的 Zeta 电位的影响。

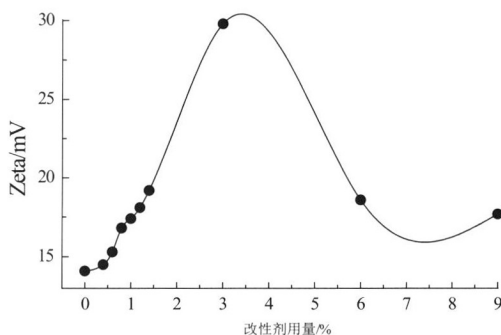


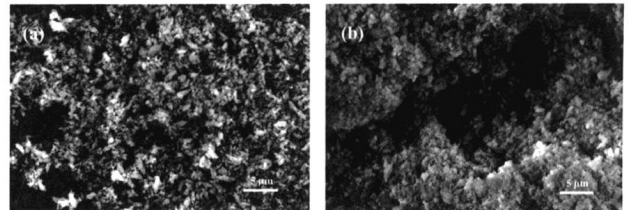
图 4 改性剂用量对改性重质碳酸钙 Zeta 电位的影响
Fig.4 Effect of the amount of modifier on the Zeta potential of modified heavy calcium carbonate

粉体 Zeta 电位绝对值大于 25 mV 稳定，且电位值越大越不容易团聚。从图 4 可知，随着改性剂用量的增加，其 Zeta 电位绝对值先增加后变小，当改性剂用量为 3.0% 时，其 Zeta 电位绝对值较大

为 29.8 mV，说明改性重质碳酸钙分散性较好，这是因为经过高分子乳液包覆在重质碳酸钙表面，防止其团聚。

2.5 微观结构

图 5 为重质碳酸钙和改性重质碳酸钙的 SEM 图。



重质碳酸钙 (a) 和改性重质碳酸钙 (b) 的微观结构

图 5 重质碳酸钙

Fig.5 Scanning electron microscope of CaCO₃

从图 5 可以看出，重质碳酸钙团聚明显，棱角分明；经过高分子乳液改性后的重质碳酸钙蓬松，且较圆滑，分散性较好，粒径更小，这是因为高分子乳液已成功包覆在重质碳酸钙表面的原因。

3 结 论

(1) 以咸丰碳酸钙为原料，高分子乳液为改性剂，采用干法改性成功制备了改性碳酸钙。当改性温度为 80 °C，高分子乳液所占咸丰碳酸钙的质量比为 3%，改性时间为 50 min，转速为 500 r/min 时，改性咸丰重质碳酸钙的活化率最大，为 90.8%。

(2) 改性碳酸钙的特征衍射峰向高角度偏移，但改性并未改变响碳酸钙物相组成。改性碳酸钙的 Zeta 电位的绝对值提高到 29.8 mV，粉体粒径变小。

参考文献：

[1] 朱珊. 碳酸钙表面处理及其在聚合物改性中的应用 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
ZHU S. Surface treatment of calcium carbonate and its application in polymer modification [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.

[2] 郑水林. 重质碳酸钙生产技术现状与趋势 [J]. 无机盐工业, 2015, 47(5): 1-3+26.

- ZHENG S L. Current situation and trend of heavy calcium carbonate production technology [J]. *Inorganic Chemicals Industry*,2015,47(5):1-3+26.
- [3] 汪杰, 孙思佳, 丁浩, 等. 硬脂酸钠改性碳酸钙在水中聚团及机理研究 [J]. *非金属矿*, 2018,41(2):1-3.
- WANG J, SUN S J, DING H, et al. Study on agglomeration and mechanism of calcium carbonate modified by sodium stearate in water [J]. *Nonmetallic ore*, 2018,41(2):1-3.
- [4] 王千, 谭必恩. 重质碳酸钙改性研究进展 [J]. *化工进展*, 2015,34(S1):137-143.
- WANG Q, TAN B E. Progress in the modification of heavy calcium carbonate [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*,2015,34(S1):137-143
- [5] 聂立君, 赵丽娜, 刘怡丽. 碳酸钙的制备与表面改性研究进展 [J]. *化学世界*, 2015 (9):560-563.
- NIE L J, ZHAO L N, LIU Y L. Research progress on preparation and surface modification of calcium carbonate [J]. *Chemical World*,2015 (9):560-563.
- [6] 王友, 曾一文, 覃康玉, 等. 硬脂酸-钛酸酯偶联剂改性重质碳酸钙粉体研究 [J]. *无机盐工业*, 2016,48(6):38-40.
- WANG Y, ZENG Y W, QIN K Y, et al. Study on modification of heavy calcium carbonate powder with stearate-titanate coupling agent [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016,48(6):38-40.
- [7] 赖俊伟. 改性脂肪酸对重质碳酸钙的表面修饰及其在聚合物中的应用 [D]. 广州: 广东工业大学, 2012.
- LAi J W. Surface modification of heavy calcium carbonate by modified fatty acids and its application in polymer [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2012.
- [8] 刘宏, 尹少华. 三种双生磷酸酯表面改性剂改性碳酸钙表面性质的研究 [J]. *当代化工*, 2012,41(5):457-459.
- LIU H, YIN S H. Study on surface properties of calcium carbonate modified by three double phosphate surface modifiers [J]. *Contemporary Chemical Industry*,2012,41(5):457-459.
- [9] 陈子成, 张黎. 阳离子壳聚糖和羧甲基纤维素对造纸沉淀碳酸钙填料的改性 [J]. *硅酸盐通报*, 2016,35(5): 1602-1605.
- CHEN Z C, ZHANG L. Modification of cationic chitosan and carboxymethyl cellulose on prevalent calcium carbonate fillers for papermaking [J]. *Chinese Journal of Silicate*,2016,35(5): 1602-1605.
- [10] 雷鹏飞. 碳酸钙涂层填充剂的表面改性及应用研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019.
- LEI P F. Study on surface modification and application of calcium carbonate coating filler [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2019.
- [11] 潘鹤林. 碳酸钙粉末表面处理的研究进展 [J]. *化工进展*, 1996,25(2):40-42.
- PAN H L. Research progress on surface treatment of calcium carbonate powder [J]. *Chemical Engineering Progress*, 1996,25(2):40-42.
- [12] 秦燕, 廖海达, 朱南洋, 等. 超细碳酸钙的表面改性研究 [J]. *材料导报*, 2015,11(29):52-55.
- QIN Y, LIAO H D, ZHU N Y, et al. Study on surface modification of ultrafine calcium carbonate [J]. *Materials Review*, 2015,11(29):52-55.
- [13] 王天强, 刘旭, 王腾腾, 等. 超细重质碳酸钙表面改性及在硅橡胶中的应用研究 [J]. *有机硅材料*, 2018,32(6): 459-463.
- WANG T Q, LIU X, WANG T T, et al. Study on surface modification of ultrafine heavy calcium carbonate and its application in silicone rubber [J]. *Organic Silicone Materials*, 2018,32(6): 459-463.
- [14] 吴翠平, 郭永昌, 魏晨洁, 等. 人造石材用重质碳酸钙填料的表面改性研究 [J]. *非金属矿*, 2016,39(4): 21-23.
- WU C P, GUO Y C, WEI C J, et al. Study on Surface Modification of Heavy Calcium Carbonate Filling for Artificial Stone [J]. *Nonmetallic Ore*,2016,39(4): 21-23.
- [15] Zebariad S M, Golmakanivoon S. Influence of Strian Rate on the Toughening Effect of CaCO₃ in Polypropylene/CaCO₃ Composites [J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2013,19(4):271-275.
- [16] 牟玉强. O/W 乳状液体系下碳酸钙晶体结构及形貌的研究 [D]. 沈阳: 东北石油大学, 2018.
- MOU Y Q. Study on crystal structure and morphology of calcium carbonate in O/W emulsion system [D]. Shengyang: Northeast Petroleum University, 2018.

(下转至 175 页)

Beneficiation Study on Sodium Bentonite in Changle District, Shanlong

Wei Neng, Xu Yongqiang, Yang Yong, He Yaqun

(School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: In this study, combination analysis by modern analytical instruments such as scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray fluorescence (XRF) were conducted to perform the mineralogical characteristics on sodium bentonite in Changle district. The effects of different dispersants and separation processes (including natural sedimentation, natural and centrifugal sedimentation) on the purification effect of bentonite were explored. The results show that under natural sedimentation process, the intensity of the three factors is settling time > dispersant dosage > dispersion time. The optimum variables combination is dispersant dosage 0.6%, dispersing time 2.5 h, and settling time 4 h. In view of the fineness of the embedded grains of impurities such as low-temperature quartz and polysilicon mica in the raw ore, the natural sedimentation method cannot make a quick and effective separation of the bentonite. Therefore, a "one roughing one cleaning" process was proposed, which is a combined process of natural sedimentation and centrifugal method. It shows that the grade of bentonite concentrate has increased by 10% ~ 11%.

Keywords: Sodium bentonite; Natural settlement; Centrifugal; Sorting process

////////////////////////////////////
(上接 179 页)

Study on Dry Modification of Heavy Calcium Carbonate from Xianfeng

Hu Sheng^{1,2}, Gao Xue², Hong Ying², Xiong Zhimin², Yuan Xiaohui², Hu Weibing^{1,2}

(1. Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization of Hubei Province, Hubei Minzu University, Enshi, Hubei, China; 2. School of Chemical and Environment Engineering, Hubei Minzu University, Enshi, Hubei, China)

Abstract: The modified heavy calcium carbonate was prepared by dry modification with heavy calcium carbonate from Xianfeng as raw material and polymer emulsion as modifier. The effects of amount of modifier on the modification of modified heavy calcium carbonate were investigated by the complete randomized design. The results showed that when the modification temperature was 80 °C, the modification time was 50 min, the speed was 500 r/min, and the amount of sodium stearate was 3% of the quality of heavy calcium carbonate from Xianfeng, the activation rate of modified heavy calcium carbonate by sodium stearate was highest, reaching 90.8%. The heavy calcium carbonate was characterized by using Fourier transform infrared spectra (FTIR), X-Ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Zeta potential. The results from FT-IR spectra showed that the heavy calcium carbonate was modified by polymer emulsion, which have been grafted onto the surface of heavy calcium carbonate. The characteristic diffraction peaks of modified heavy calcium carbonate shift to a high angle, but the modification did not change the phase of calcium carbonate. The Zeta potential of the modified heavy calcium carbonate was increased from 14.1 mV to 29.8 mV. The particle size of the modified heavy calcium carbonate was small and its dispersion has been enhanced.

Keywords: Heavy calcium carbonate; Dry modification; Polymer emulsion; Activation degree