

重质碳酸钙干法超细与改性一体化工艺研究

王林江¹, 吴大清¹, 苏达谋²

(1. 广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 桂林工学院, 桂林 54100)

[摘要]在气流粉碎机中对重质碳酸钙进行干法超细与改性一体化工艺研究。通过控制改性剂种类、改性剂用量、给料粒度、给料速度,产品活化率达97%、吸油率16.20%、20天吸水率7.01%,白度91.5,粒度(d_{50})8.0 μm 。碳酸钙的吸水和吸油率均降低。对超细与改性一体化机理进行了讨论。

[关键词]重质碳酸钙 超细与改性 干法 机理

[中图分类号]P588.24, ID91 [文献标识码]A [文章编号]0495-5331(2001)02-0072-02

1 前言

碳酸钙是一种重要的工业矿物原料。分布广,资源丰富,生产能耗低(超细碳酸钙的生产能耗为3kW/kg,而补强型碳黑为32.385kW/kg)。碳酸钙在橡胶工业、塑料工业、造纸工业、涂料工业和环保方面得到广泛应用。根据加工工艺的不同,碳酸钙填料分为轻质碳酸钙(轻钙)和重质碳酸钙(重钙),轻钙用化学方法生产,重钙用物理方法生产。由于轻钙的生产能耗较重钙大,国际上轻钙的产量常因能源危机而下降,重钙的产量则不断上升。超细粉碎和表面改性是碳酸钙的重要加工工艺,能将碳酸钙从填充性填料转变为功能性填料,提高其在复合材料中的分散性和与有机高聚物的相容性,大大提高产品性能和扩大其应用领域。超细粉碎与表面改性一体化工艺有干法和湿法,本文采用干法工艺。与湿法工艺相比,干法工艺的机械效率较低,其优点是可省去投资大、能耗高的喷雾干燥设备。而且影响因素较少,工艺控制较方便。

2 样品、试剂与试验方法

试验样品为方解石,其主要化学组成为(%) : CaO 55.1, CO₂ 43.30, SiO₂ 0.15, Al₂O₃ 0.11, Fe₂O₃ 0.05, K₂O 0.013, Na₂O 0.014, MgO 0.65。样品粒度(d_{50})74 μm 。取-325目样品分析其白度为93.2,密度2.79 g/cm³,比表面积0.279 m²/g。

样品混合用GH-2干式3维混合机,超细与改性在QS50扁平式气流粉碎机中进行,工作压力0.7 MPa~1 MPa,加料压力0.3 MPa~0.5 MPa。

改性效果采用活化率和吸油率两项指标评价,活化率越高、吸油率越低,改性效果越好。粉碎效果

用产品粒度评价,用欧美克激光粒度仪测定。

3 试验结果及讨论

3.1 改性剂种类对粉碎与改性效果的影响

选用硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸锌3种改性剂,混合均匀后在气流粉碎机中进行超细与改性处理。固定条件为:进料粒度200目,给料速度34.5 g/min,工作压力0.8 MPa,改性剂用量1.5%。结果见表1,可以看出,总的说来,在气流粉碎机中的超细和改性效果均较好,吸油率在17%以下,活化率大于91%,粒度(d_{50})小于9 μm 。相对而言,以硬脂酸钙的效果较好,而且其成本较低。

3.2 改性剂用量对粉碎与改性效果的影响

在其他固定条件相同(同3.1)的情况下,以硬脂酸钙为改性剂,在不同试剂用量时的结果如表2。改性剂用量对改性和粉碎效果影响较大,随着改性剂用量的增加吸油率降低,活化率提高,粒度下降,当试剂用量为2.0%时效果趋于稳定,活化率达94.8%,吸油率16%,粒度8.0 μm 。

表1 改性剂种类的影响

改性剂种类	硬脂酸	硬脂酸钙	硬脂酸锌
试验次数	5	5	5
吸油率平均值(%)	16.92	15.97	16.62
活化率平均值(%)	91.3	94.1	91.4
直径(d_{50} , μm)	8.90	8.7	8.7

表2 硬脂酸钙用量的影响

试剂用量(%)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
试验次数	5	5	5	5	5
吸油率平均值(%)	17.20	17.00	16.20	16.00	16.50
活化率平均值(%)	84.8	89.4	94.1	96.8	95.5
粒度(d_{50} , μm)	9.2	9.0	8.6	8.0	8

3.3 给料速度对改性效果的影响

给料器为电磁震荡型,由电流大小控制震荡频率,进而控制给料速度。在气流粉碎机中,主要依靠

[收稿日期]1999-02-01; [修定日期]1999-10-01; [责任编辑]张启芳。

72 [基金项目]国家自然科学基金(批准号40072014)资助项目。

颗粒间的碰撞达到超细和改性目的,如果给料速度太低,颗粒少,他们在粉碎区内的碰撞几率小,因而粉碎和改性效果较差。随着给料速度的增加,粉碎和改性效果变好。但当给料速度超过一定限度时,由于设备本身的气流动力限制,使每个颗粒获得的动能下降,从而影响颗粒的粉碎和改性。

试验中,以硬脂酸钙为改性剂,用量 2%,在给料速度 34.5g/min 时达到最佳效果,吸油率 16.2%,活化率 97%,粒度(d_{50}) 8.1 μm ,如表 3。

表 3 给料速度的影响

给料速度 g/min	20	25	30	35	40
试验次数	5	5	5	5	5
吸油率平均值(%)	16.8	16.7	16.2	16.4	16.5
活化率平均值(%)	93	93	97	97	94
粒度(d_{50}) μm	9.1	8.6	8.1	8.3	9.9

3.4 给料粒度对改性效果的影响

该试验设备的容许给料速度为 - 24 μm (- 60 目),在其他条件相同的情况下,我们分别用 - 245 μm , - 165 μm , - 95 μm , - 74 μm , - 47 μm 五个粒级样品进行试验(表 4)。可以看出,给料粒度对改性效果的影响不很明显,但对粉碎效果影响较大,在给料粒度为 - 74 μm 时,吸油率为 16.2%,活化率为 97%,产品粒度(d_{50}) 达 8.0 μm 。在更细的料粒度条件下,可能由于混合均匀程度的影响,改性效果反而下降。

表 4 给料粒度的影响

给料粒度(μm)	- 246	- 165	- 95	- 74	- 47
试验次数	5	5	5	5	5
吸油率平均值(%)	16.8	16.4	16.3	16.2	17.2
活化率平均值(%)	92.6	93	96	97.5	92
产品粒度(d_{50}) μm	11	9.1	8.4	8.0	7.8

3.5 产品理化性能

采用气流粉碎机超细与改性一体化工艺处理后的产品性能发生了显著变化(表 5)。产品粒度(d_{50}) 已达 8.0 μm ,吸油率 16.20%,二十天吸水率为 7.01%,产品白度略有下降,但不影响其应用。重质碳

酸钙已由亲水性填料转变为亲油疏水性填料。

表 5 改性前后理化性能

项目	白度	吸水率(%)	吸油率(%)	粒度(d_{50}) μm
改性前	93.2	20.1	18.3	+ 47
改性后	91.5	7.01	16.2	8.0

4 超细与改性一体化机理分析

过去,碳酸钙的超细粉碎和表面改性是不同的设备中分阶段完成的,改性工艺一般在捏合机中进行,由于捏合机提供的简单搅拌混合,不能使矿物与改性剂之间产生有效的亲和,改性剂在矿物表面的附着作用弱且不均匀,改性产品对制品力学性能增强的效果有限。

在超细粉碎与表面改性一体化工艺中,利用粉碎机械力效应对矿物表面的激活作用,粉碎过程中矿物新鲜表面和高活性表面大量出现,这些表面因结构和结晶变化而出现局部能量的增高,使矿物与改性剂的反应能力增强。许多研究表明,改性通过药剂与矿物表面活性点或表面的中间反应态进行反应而实现,因此,新鲜表面,特别是高活性表面成为矿物与改性剂之间高效反应的基础^[1]。

另一方面,经改性处理矿物的表面自由能被大大降低,碳酸钙经硬脂酸处理后表面自由能由 207.9 mJ/m^2 降为 41.4 mJ/m^2 ^[2]。表面自由能的降低导致颗粒粉碎断裂的最小应力降低,结果使粉碎变得容易,效果提高。不仅如此,作为非金属矿物的两项重要深加工技术,超细粉碎和表面改性的工艺结合,对强化生产工艺,降低成本都具有相当重要的意义。

[参考文献]

- [1] 吴季怀,等.天然矿物的深加工及其在橡塑弹性体中的应用[J].华侨大学学报,1997(4):373~376.
- [2] 丁浩,等.矿物表面改性研究的现状与前景展望[J].矿产保护与利用,1997(1):21~26.

STUDY ON THE ULTRAFINE AND MODIFICATION TECHNOLOGY OF HEAVY CALCITE BY DRY WAY

WANGLin - jiang ,WU Da - qing ,SU Da - mou

Abstract : Studying of the ultrafine and modification technology of heavy calcite by dry way achieves good result. By control of the modification agent kinds and quantity ,powder supply rate and particle size ,the product activation rate is 97% ,the rate of absorb oil 16.20% ,percent sorption water of twenty days 7.01% ,whiteness 91.5 ,particle size (d_{50}) 8.0 μm . The surface characteristic is changed from hydro philicity into lipophilicity. The mechanism of ultrafine and modification has been discussed.

Key words : heavy calcite ,ultrafine and modification ,by dry way ,mechanism

[第一作者简介]



王林江(1962年-),男,1986年毕业于昆明理工大学地质系矿产地质勘查专业,获硕士学位,现在中国科学院广州地球化学研究所攻读博士学位,从事矿物材料研究。

通讯地址:广州五山 中国科学院广州地球化学研究所 邮政编码:510640