



硬脂酸钠湿法改性盐泥的研究

杨 杰, 钱海燕, 姜露露

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 采用硬脂酸钠改性剂对盐泥进行湿法改性, 研究改性温度、改性时间及改性剂用量对改性效果的影响规律, 采用活化指数、接触角及红外光谱分析对改性盐泥进行表征。结果表明: 在最佳工艺条件下, 活性盐泥的活化指数为 97.70%, 接触角为 126.5°, 改性盐泥由亲水性变成疏水性; 硬脂酸钠和盐泥以化学键结合。

关键词: 盐泥; 硬脂酸钠; 湿法改性; 活化指数; 接触角

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2015)02-0083-04

Study on Wet Modification of Salt Sludge by Sodium Stearate

YANG Jie, QIAN Haiyan, JIANG Lulu

(College of Materials Science and Engineering,

Nanjing Technology University, Nanjing 210009, China)

Abstract: The salt sludge was modified with sodium stearate by wet process. The influence of modification temperature, modification time and surfactant dosage was studied. The modified salt sludge was characterized by active index, contact angle and IR. The results indicate that the active index of modified salt sludge is 97.70%, the contact angle is 126.5° at the optimum condition. The modified salt sludge changes from hydrophilic to hydrophobic completely. The sodium stearate is attached to the salt sludge by chemical bonds.

Keywords: salt sludge; sodium stearate; modification; active index; contact angle

盐泥一般指工业盐水精制时所产生的以钙、镁离子及硫酸根、碳酸根离子为主的下脚料或盐矿开采产生的副产物。盐泥的主要成分是 CaCO_3 、 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及可溶性钠盐等。对盐泥的处理方法主要是分离提纯出主要物质以及经过表面处理后作为高分子聚合物的填料。关云山^[1]通过对氨碱法制纯碱时产生的一级盐泥进行碳化反应, 制取可溶性 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 再经过加热分解, 得到 MgCO_3 。周林鑫^[2]对

盐泥依次进行洗涤、除杂、压滤、配料、烘干、粉碎、筛分来分离出多用途的、轻质的、有阻燃功能的橡胶、塑料制品填充料。张友新^[3]使用钛酸酯偶联剂 NDZ-105 对盐泥进行活化处理, 并填充到多孔聚氯乙烯(PVC)管材中, 实验结果显示, PVC 管材不仅具有较好的力学性能, 而且热稳定性也得到提升。李梅生等^[4]采用钛酸酯偶联剂对盐泥进行干法改性, 对填充了表面处理后的盐泥的聚氨酯进行性能测试, 发现达到了填充碳酸钙粉体的效果。

为了防止大宗盐泥污染环境, 使资源得到有效利用, 本文中通过对盐泥进行表面处理, 使其成为可作为高分子聚合物填料的有用材料。由于湿法工艺比干法工艺更高效, 且盐泥本身含水量也较大, 因此本文中使用改性剂硬脂酸钠对清洗后的盐矿开采产生的盐泥进行湿法表面改性, 通过分析红外光谱探讨改性机理, 并系统研究改性温度、改性剂用量及改性时间对改性效果的影响规律, 同时确定最优改性参数。

1 实验

1.1 原料

主要原料包括: 二级盐泥, 中盐金坛盐化有限责任公司, 化学成分如表 1 所示; 硬脂酸钠, 化学纯, 广东省汕头市西陇化工厂。

表 1 二级盐泥的化学组成

Tab. 1 Chemical composition of secondary salt sludge

组分	CaCO_3	CaSO_4	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	NaCl	Na_2SO_4	Al_2O_3	SiO_2	SrO
质量分数/%	86.68	9.62	3.07	0.25	0.60	0.29	0.54	0.39

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备包括: HH-S 型数显恒温水浴锅, 江苏省金坛市医疗仪器厂; JJ-2 型增力电动搅拌器, 浙江省杭州仪器电机厂; HG101-1 型烘箱, 江苏省南京实验仪器厂; JY2502 型电子天平, 上海精密科学仪器有限公司; SHB-II 型循环水真空泵, 河南省泰康科教器材厂; AVATAR360 型红外光谱仪, 美国尼高力公司。

收稿日期: 2014-07-07, 修回日期: 2014-08-18。

第一作者简介: 杨杰(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为材料工程。
E-mail: 794156477@qq.com。

通信作者简介: 钱海燕(1969—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为可控粉体材料的制备。E-mail: qianhaiy@163.com。

1.3 实验方法

1.3.1 表面改性

准确称取 10 g 盐泥,加入到 100 mL 水中,配成悬浮液,再转入到 500 mL 三口烧瓶中,水浴加热到一定温度后,加入占干泥质量不同分数的硬脂酸钠改性剂,反应一定时间,产物用蒸馏水反复洗涤多次,抽滤后 105 ℃ 烘干 4 h,制得改性盐泥。

1.3.2 活化指数测量

由于未改性的盐泥表面是极性亲水的,因此在水中很容易沉降,而改性盐泥表面引入非极性的有机分子而变为疏水性,能够漂浮在水面,可以用活化指数来衡量改性效果的好坏^[5]。

用量筒量取 200 mL 水加入到 500 mL 的烧杯中,加入准确称取的 1 g 改性盐泥,搅拌一定时间后静置 2 h,除去上层漂浮物并抽滤下层沉淀,烘干后称重。活化指数公式^[6]为

$$H = \frac{m - m_1}{m} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: H 为活化指数,%; m 为盐泥总质量,g; m_1 为沉淀的盐泥质量,g。

1.3.3 接触角测量

准确称取 1.5 g 改性盐泥,在粉末压片机上使用 10 MPa 的压力进行压片成型,保压 1 min,制成平整光滑的圆片^[7]。采用接触角测试仪对圆片进行滴水,测定气-液界面和固-液界面的 2 条切线将液滴(水滴)夹在其中时所成的角度,取 3 次的平均值作为该样品的接触角。

1.3.4 红外光谱分析

称取 2 mg 改性盐泥和约 100 mg 干燥过的 KBr 粉体,一起放入玛瑙研钵中研细,混合均匀后倒入压片器中制成薄圆片,然后放到仪器的样品架上,进行红外光谱测量。样品在红外光谱仪进行漫反射透射谱测试,波数范围为 500~4 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 改性温度对改性效果的影响

改性剂质量为盐泥干基质量的 2.5%,改性时间确定为 40 min,不同的改性温度对盐泥改性效果的影响如图 1 所示。由图可知,活化指数及接触角随着改性温度的提高逐渐增大,80 ℃ 时达到最大值,再升高温度,开始有所减小。其原因一是随着改性温度的升高,改性剂活性提高;二是硬脂酸钠与盐泥的反应属于化学吸附,而吸附反应和解吸附在一个体系中是同时存在的一对可逆反应,吸附属于放热反应。温度较低时,利于该反应过程的进行;温度升高,则吸附过程逐渐向解吸附的方向移动,但是吸附速率仍大于解吸附的速率,吸附量随着温度的升高而增大;当温度提高到一定程度

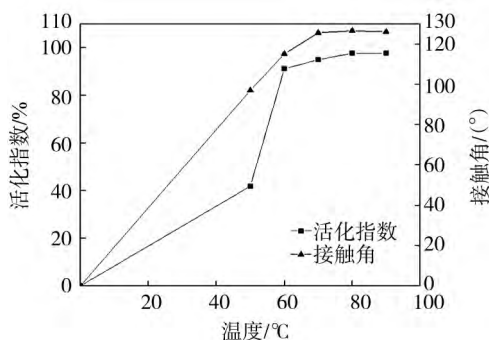


图 1 活化指数及接触角与改性温度的关系

Fig. 1 Relationship between active index, contact angle and modification temperature

时,吸附和解吸附达到平衡,此时吸附量最大;如果继续升高温度,则解吸附占主导,吸附量小于解吸附量,影响改性效果。由此可知,最佳反应温度为 80 ℃。

2.2 改性剂用量对改性效果的影响

固定改性温度为 80 ℃,改性时间为 40 min,改性剂用量对盐泥改性效果的影响如图 2 所示。由图可知:在改性温度及改性时间确定的前提下,活化指数及接触角呈先增大后平稳的趋势;当硬脂酸钠的质量分数为 2.5%时,活化指数为 97.70%,接触角为 126.5°;继续增大改性剂用量,数值变化较小。由此可知,硬脂酸钠的质量分数为 2.5%时,改性效果最佳。

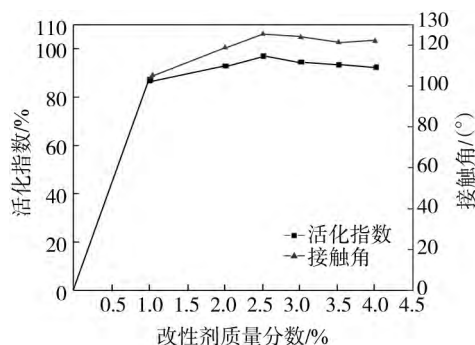


图 2 活化指数及接触角与改性剂用量的关系

Fig. 2 Relationship between active index, contact angle and surfactant dosage

2.3 改性时间对改性效果的影响

保持改性剂质量分数为 2.5%、改性温度为 80 ℃ 不变,改性时间对改性效果的影响如图 3 所示。可以看出,随着改性时间的增加,改性盐泥的活化指数及接触角逐渐增大,主要原因是硬脂酸钠与盐泥的反应是吸附反应,只有足够的时间才能充分接触使反应进行完全。改性时间为 40 min 时,活化指数及接触角均达到最大值,而继续增加反应时间,两者数据变化不大,因此改性 40 min 可以达到最佳改性效果。

综合以上分析,确定硬脂酸钠改性盐泥的最佳改性条件如下:改性温度为 80 ℃,硬脂酸钠质量分数为

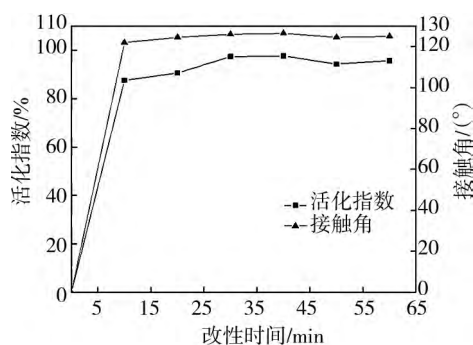


图3 活化指数及接触角与改性时间的关系

Fig. 3 Relationship between active index, contact angle and modification time

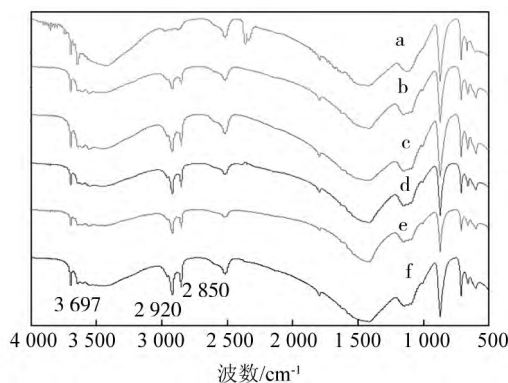
2.5%, 改性时间为 40 min。

3 改性机理

为了研究硬脂酸钠对盐泥的改性机理及不同工艺条件对改性效果的影响, 对不同改性条件下及未改性盐泥进行红外光谱分析。

3.1 改性温度对盐泥红外光谱的影响

确定改性剂质量分数为 2.5%, 改性时间为 40 min, 得到不同改性温度时活性盐泥及未改性盐泥的红外光谱(IR), 如图 4 所示。由图可知, 波数为 $3\,697\text{ cm}^{-1}$ 处为盐泥中氢氧化镁表面—OH 的特征吸收峰, 硬脂酸钠改性后的盐泥在波数为 $2\,920$ 、 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了—CH₃ 及—CH₂—碳氢伸缩振动吸收峰, 说明硬脂酸钠与盐泥产生了化学吸附^[8]。还可以看出, 随着改性温度的升高, 该特征吸收峰出现逐渐增强的趋势。



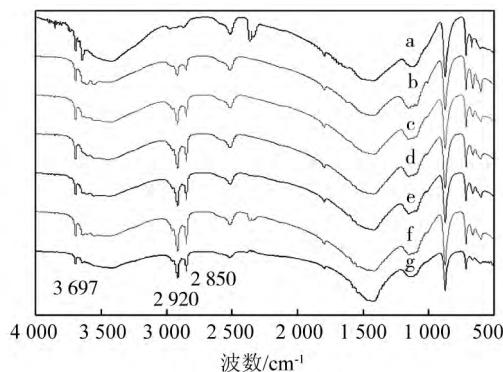
a—未改性; b—f—改性温度分别为 50、60、70、80、90 °C。

图4 不同改性温度时盐泥的红外光谱图

Fig. 4 IR spectrum of salt sludge at different modification temperatures

3.2 改性剂用量对盐泥红外光谱的影响

改性温度为 80 °C 及改性时间为 40 min 保持不变, 图 5 为不同改性剂用量时活性盐泥的红外光谱图。由图可知, 随着改性剂用量的增大, 波数为 $2\,920$ 、 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰更加尖锐, 因此硬脂酸钠对盐泥的改性效



a—g—改性剂质量分数分别为 0、1.0%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%。

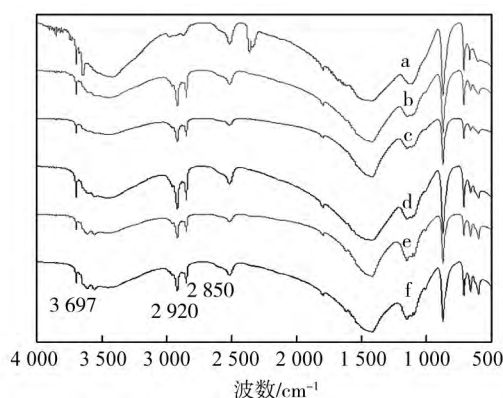
图5 不同改性剂用量时盐泥的红外光谱图

Fig. 5 IR spectrum of salt sludge with different surfactant dosage

果越好, 当硬脂酸钠用量增大到一定程度后, 吸收峰变化不大, 与活化指数及接触角变化趋势较吻合。

3.3 改性时间对盐泥红外光谱的影响

固定改性温度为 80 °C 及改性剂质量分数为 2.5%, 不同改性时间时盐泥的红外光谱图如图 6 所示。由图可知, 随改性时间的增加, —CH₃ 及—CH₂—的特征吸收峰逐渐增强, 这符合之前接触角及活化指数的变化趋势, 但时间过长, 吸收峰开始变弱, 原因可能是硬脂酸钠分子是以单分子层的方式吸附在盐泥表面的, 它们之间的结合力比较微弱, 长时间的持续搅拌会导致部分的结合键被破坏而影响了有机分子的包覆。



a—f—改性时间分别为 0、20、30、40、50、60 min。

图6 不同改性时间时盐泥的红外光谱图

Fig. 6 IR spectrum of salt sludge with different modification time

4 结论

利用盐泥湿含量大的特点采用湿法工艺对盐泥进行改性, 通过探讨改性温度、改性剂用量及改性时间对盐泥改性效果的影响规律以及不同改性条件下盐泥的红外光谱, 可以得到以下结论:

1) 硬脂酸钠湿法改性盐泥的最佳工艺条件如下: 改性温度为 80 °C , 改性剂质量分数为 2.5%, 改性时间为 40 min; 在此条件下, 盐泥的活化指数达到 97.70%,

(下转第 89 页)

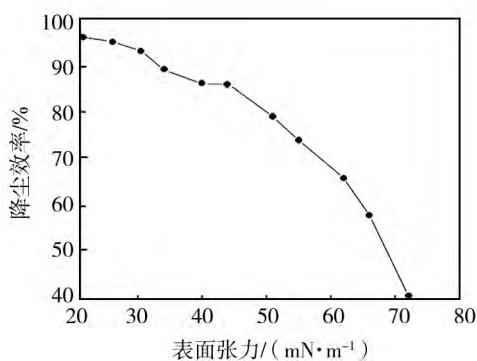


图4 表面张力对降尘效率影响

Fig. 4 Effect of surface tension on dustfall efficiency

小于 30 mN/m 是比较理想的。

结合图 3(a)和图 4 得到润湿接触角和降尘效率的关系,如图 5 所示。可以看出,两者表现为较明显的线性关系,线性拟合出方程为

$$y=94.5-0.493x, \quad (14)$$

拟合度 R 为 96.4%,说明煤尘的润湿性在一定程度上能够决定降尘效率,因此如何进一步研究煤尘的润湿性问题必然成为解决矿井湿式降尘的关键。

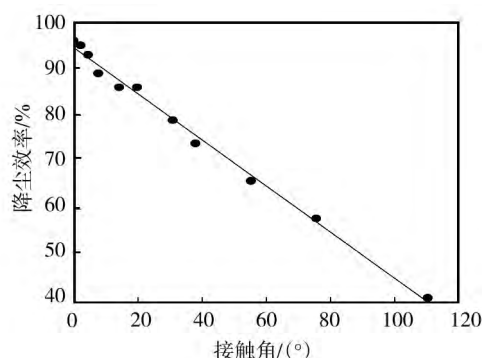


图5 润湿接触角与降尘效率的关系

Fig. 5 Relationship between wetting contact angle and dustfall efficiency

(上接第 85 页)

接触角为 126.5°。

2)硬脂酸钠改性盐泥存在化学吸附,红外光谱分析表明,硬脂酸钠在盐泥表面形成了化学键合。

参考文献(References):

- [1] 关云山. 氨碱法纯碱生产中废液废渣的治理和综合利用[J]. 青海大学学报:自然科学版, 2003, 21 (4): 34-39.
- [2] 周林鑫. 利用盐泥开发三有产品[J]. 中国氯碱, 2001 (9): 27-29.
- [3] 张友新. 活化盐泥填充 PVC-ACR 复合材料在异型材中的应用研究[J]. 新型建筑材料, 2012 (1): 53-57.

4 结论

1)考虑到煤尘与液滴间分子作用力和煤尘表面渗流的特性,建立了煤尘润湿的格子 Boltzmann 数值模型,从润湿接触角和润湿所需时间来衡量液滴表面张力对煤尘润湿性的影响。

2)分析了 LBM 数值模拟和实验的情况下液滴表面张力对煤尘的润湿接触角和润湿时间的影响,两者显示出一致性质,减小液滴表面张力能够大大地提高煤尘润湿性,当表面张力减小到小于 25 mN/m 时,煤尘表现为完全润湿。

3)通过现场测试不同表面张力的液滴对降尘效率的影响,说明煤尘的润湿性越好,降尘效率也就越高,进一步验证了 LBM 数值模拟的合理性。

参考文献(References):

- [1] 石广岩,赵永林. 井下粉尘多参数检测的自适应方法[J]. 中国粉体技术, 2004, 10 (4): 9-12.
- [2] 李华伟. 煤矿呼吸性煤尘及其综合控制[J]. 中国安全科学学报, 2005, 15 (7): 67-69.
- [3] 周立霞,王超才. 粉煤灰粒度分布及其活性的灰系统研究[J]. 中国粉体技术, 2009, 15 (6): 68-71.
- [4] 赵振保,杨晨,孙春燕,等. 煤尘润湿性的实验研究[J]. 煤炭学报, 2011, 36 (3): 442-446.
- [5] 杨静,谭允祯,伍修锐,等. 煤尘润湿动力学模型的研究[J]. 煤炭学报, 2009, 34 (8): 1105-1109.
- [6] WINKELS K G, WEIJES J H, SNOEIJER A E. Initial spreading of low-viscosity drops on partially wetting surfaces[J]. Physical Review: E, 2012, 85 (5): 1-4.
- [7] 刘邱祖,寇子明,韩振南,等. 基于格子 Boltzmann 方法的液滴沿固壁铺展动态过程模拟[J]. 物理学报, 2013, 62(23): 234701-1-234701-7.
- [8] 张迎新,王社新,白云鹏. 润湿剂提高喷雾降尘效果实验研究[J]. 煤炭工程, 2009(4): 84-85.
- [9] 刘邱祖,韩振南,王志坚,等. 呼吸性粉尘润湿机理及润湿剂复配实验研究[J]. 中国粉体技术, 2014, 20 (2): 2-6.

[4] 李梅生,周守勇,赵宜江,等. 氯碱废渣盐泥的干法表面改性及填充性能研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3 (9): 1658-1662.

[5] 韩跃新,陈经华,王泽红,等. 纳米碳酸钙表面改性研究[J]. 矿冶, 2003, 12 (1): 48-51.

[6] 刘立华. 硬脂酸镁改性碳酸钙研究[J]. 清洗世界, 2011, 27 (12): 9-14.

[7] 张星辰,常永芳,次立杰,等. 纳米碳酸钙的湿法表面改性[J]. 精细化工, 2005, 22 (增刊 1): 89-92.

[8] DING Hao, LU Shouci, DENG Yanxi, et al. Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17 (5): 1100-1104.