



# 重晶石表面改性工艺

王 健, 丁 浩, 周 红

(中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要** 通过控制单因素实验条件, 油酸钠作为改性剂, 对重晶石进行疏水调控, 探究其改性后的效果与改性剂用量、改性温度、改性时间以及  $\text{BaSO}_4$  质量分数之间的关系。结果表明: 重晶石改性的优化条件是: 油酸钠的质量分数为 1.0%、改性时间为 15 min、改性温度为  $80^\circ\text{C}$ 、 $\text{BaSO}_4$  的质量分数为 30%, 获得改性后的重晶石润湿接触角度为  $128^\circ$ , 使重晶石表面从亲水性转化为疏水性。

**关键词** 重晶石; 油酸钠; 表面改性; 疏水调控

中图分类号: TQ110.2 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2017)02-0062-04

## Study on surface modification of barite

WANG Jian, DING Hao, ZHOU Hong

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** By controlling single experimental conditions, barite was prepared through hydrophobic agglomeration with sodium oleate. The relationships among the after-modified barite and the amount of sodium oleate, modification temperature, modification time, slurry concentration were expounded. The results show that the optimal modification conditions are as follow: the amount of sodium oleate 1.0%, modification time 15 min, modified temperature  $80^\circ\text{C}$ , the concentration of slurry 30%. The wetting contact angle of after-modified barite is  $128^\circ$ , the surface of barite is changed into hydrophobic.

**Keywords:** barite; sodium oleate; surface modification; hydrophobic agglomeration

以矿物为包核物、结晶  $\text{TiO}_2$  为包膜物的矿物- $\text{TiO}_2$  复合矿物材料具有类似二氧化钛的效果, 并且可以改善二氧化钛在生产过程中存在的环境污染问题以及成本过高的问题<sup>[1]</sup>。我国重晶石储量丰富、价格较

低、白度高、化学稳定性好, 且重晶石密度与  $\text{TiO}_2$  密度接近, 可以作为矿物- $\text{TiO}_2$  复合材料中的包核基体<sup>[2]</sup>。重晶石属于钡类硫酸盐矿物, 其主要的化学成分为  $\text{BaSO}_4$ , 其中  $\text{BaO}$  的质量分数为 65.7%,  $\text{SO}_3$  的质量分数为 34.3%, 成分中常见 Sr、Pb 等大半径的 2 价阳离子<sup>[3]</sup>。重晶石是我国重要的无机非金属矿物, 其应用领域广泛, 被大量应用于油气钻井、水泥、油漆填料等领域。我国重晶石储量位居世界第一, 占世界总储量的 41.7%<sup>[4]</sup>。钛白粉作为重要的无机非金属材料, 被广泛应用于涂料油漆工业、塑料工业、造纸工业、食品和药品工业、油墨工业<sup>[5]</sup>。钛白粉是重要的白色颜料, 占全部白色颜料用料的 80%, 也是钛系的最主要产品, 世界上 90% 的钛资源都用来制造钛白粉, 并且它是应用广泛、市场需求量很大的一种白色无机颜料<sup>[6]</sup>。

在我国重晶石价格比较低廉, 纯度较高的重晶石具有白度高、化学稳定性好并且易于粉碎加工<sup>[7]</sup>, 重晶石密度与  $\text{TiO}_2$  密度接近, 可以作为矿物- $\text{TiO}_2$  复合颗粒特定的包核基体。目前, 由于我国对于重晶石的加工技术较为落后, 重晶石优异的性能受到限制, 产品的附加值较低, 不符合资源合理利用的原则<sup>[8]</sup>。同时为了解决  $\text{TiO}_2$  在生产和应用上存在的问题, 如钛白粉生产技术有待改进、生产过程中会产生大量副产物、环境污染严重、生产成本过高<sup>[9-11]</sup>等, 开始研究和制备以重晶石为包核基体的矿物- $\text{TiO}_2$  复合材料。

为了提升重晶石与  $\text{TiO}_2$  的复合效果, 本文中以重晶石为原料, 使用油酸钠作为改性剂, 对重晶石表面进行改性处理, 通过控制在改性过程中的实验条件参数, 优化重晶石改性条件, 改善重晶石表面性能, 为与  $\text{TiO}_2$  复合奠定基础。

## 1 实验

### 1.1 原料与试剂

实验使用的重晶石产自湖北咸丰, 重晶石原料的遮盖能力较差, 不具备颜料性能, 原料的接触角为  $22.2^\circ$ , 具有强烈的亲水性。实验中所用的改性剂为油

收稿日期: 2016-01-01, 修回日期: 2016-11-08。

第一作者简介: 王健(1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向为材料学。E-mail: 1246582010@qq.com。

通信作者简介: 丁浩(1964—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为材料学。E-mail: dinghao@cugb.edu.cn。

酸钠( $C_{17}H_{33}COONa$ ) 纯度为分析纯,由北京化工厂生产,是一种常用的表面活性剂<sup>[12]</sup>。

### 1.2 实验方法

重晶石颗粒表面诱导疏水调控的原理是:通过在恒温浆料体系中加入油酸钠有机改性剂,引发有机改性剂在颗粒表面吸附,使颗粒表面形成一层碳氢长链的有机物包覆层,从而改变和调控颗粒表面的疏水性。主要过程和步骤:1)称取 5 g 的粉体颗粒与水,配置浆料;2)加入有机改性剂溶液,恒温搅拌;3)改性产物进行干燥研磨。具体的改性工艺流程如图 1 所示。

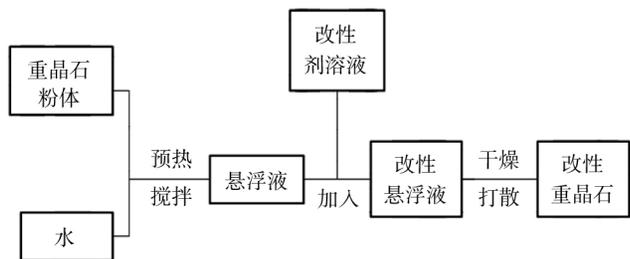


图 1 重晶石表面改性工艺流程

Fig. 1 Process of barite surface modification

### 1.3 表征方法

#### 1.3.1 接触角

润湿接触角  $\theta$  是指气、液、固三相交界处的气-液界面和固-液界面之间的夹角<sup>[13]</sup>。润湿接触角是评价颗粒表面疏水性的重要指标。当接触角小于  $90^\circ$  时,颗粒表面呈现亲水性;当接触角大于  $90^\circ$  时,颗粒表面呈现疏水性,接触角越大说明颗粒疏水改性效果越好,当接触角大于  $120^\circ$  时,颗粒呈现超疏水性。

#### 1.3.2 活化指数

活化指数<sup>[15]</sup>反映了表面疏水的颗粒在气水界面上因受到三相润湿周边的粘着力、重力、浮力和静水压力等综合作用呈现的在界面漂浮的行为。活化指数  $H$ =样品中漂浮部分质量/样品总质量<sup>[14]</sup>。

#### 1.3.3 红外光谱分析

实验采用由是上海珀金埃尔默仪器有限公司生产的 Spectrum100 红外光谱仪,对改性前、后的重晶石进行分析对比,判断重晶石表面改性情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 重晶石表面改性工艺条件优化

#### 2.1.1 油酸钠用量

通过控制单因素变量的方法,当  $BaSO_4$  质量分数为 30%、改性温度为  $80^\circ C$ 、改性时间为 15 min 的条件下,探究油酸钠质量分数对重晶石表面改性效果的影响,其变化规律如图 2 所示。

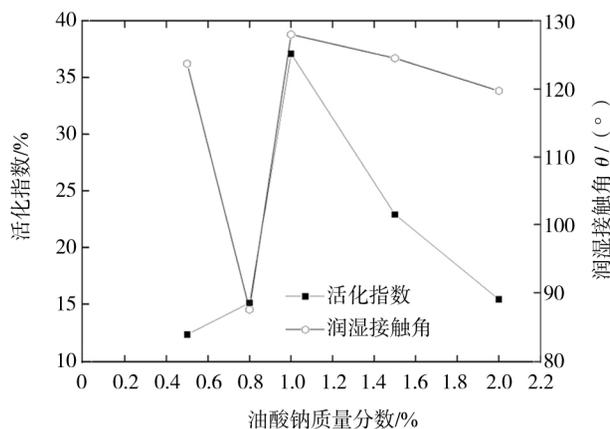


图 2 油酸钠质量分数对重晶石表面改性的影响

Fig. 2 Influence of sodium oleate dosage on surface modification of barite

从图可以看出,当油酸钠质量分数达到 1.0% 时,重晶石接触角接近  $130^\circ$ ,达到超疏水效果,但是随着油酸钠的含量增加,其接触角和活化指数逐渐减小,说明油酸钠质量分数为 1.0% 时,改性剂已经将重晶石表面全部覆盖,因此,选取油酸钠质量分数为 1.0% 作为优化条件。

#### 2.1.2 改性温度

加入油酸钠质量分数为 1.0% 作为实验的固定条件,其余改性条件为改性时间 30 min,  $BaSO_4$  质量分数为 30%,探究改性温度对于重晶石表面疏水程度的影响,见图 3。

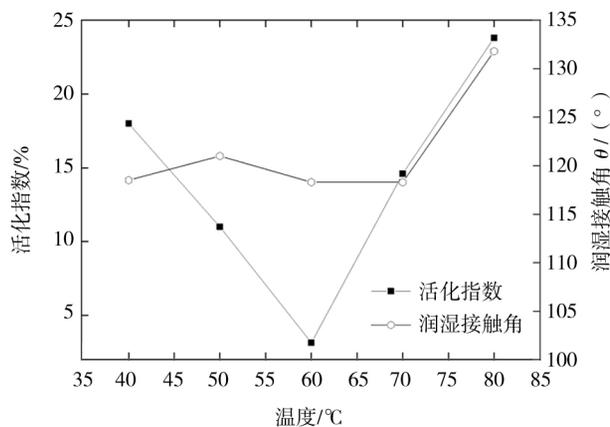


图 3 改性温度对重晶石表面改性的影响

Fig. 3 Influence of temperature on barite surface modification

由图 3 可知,改性温度在  $70^\circ C$  前,重晶石的润湿接触角大约在  $120^\circ$  附近波动,当改性温度上升至  $80^\circ C$  时,接触角达到最大,同时重晶石的活化指数达到最大,因此,改性温度  $80^\circ C$  为优化条件。

· 粉体加工与处理 ·

### 2.1.3 改性时间

将油酸钠质量分数 1.0%、改性温度 80 °C 设置为实验固定条件,在 BaSO<sub>4</sub> 质量分数为 30% 的条件下,探究改性时间对重晶石表面改性效果的影响,见图 4。

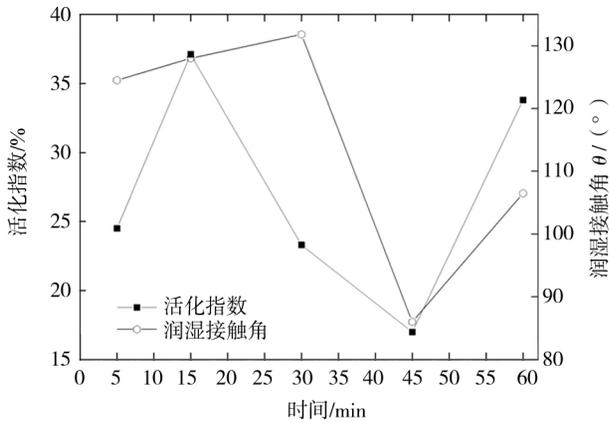


图 4 改性时间对重晶石表面改性效果的影响  
Fig. 4 Influence of time on barite surface modification

从图 4 表可知,改性后重晶石的接触角与活化指数分别在 15、30 min 达到最大值,但是重晶石改性 5、15、30 min 后的接触角在 130~135° 之间波动,变化并不明显,考虑到实际应用的问题,最终选改性时间 15 min 为优化条件。

### 2.1.4 BaSO<sub>4</sub> 的质量分数

实验的固定条件为油酸钠质量分数为 1.0% ,改性温度 80 °C ,改性时间为 15 min ,探究 BaSO<sub>4</sub> 质量分数对重晶石改性效果的影响,见图 5。

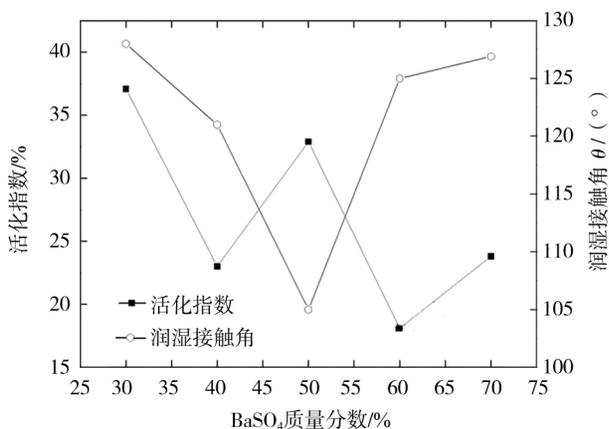


图 5 BaSO<sub>4</sub> 质量分数对重晶石表面改性的影响  
Fig. 5 Influence of concentration of slurry on barite surface modification

从图 5 可以看出,重晶石的润湿接触角与活化指数在 BaSO<sub>4</sub> 质量分数为 30% 时,同时达到了最大值。

因此,最终选取 BaSO<sub>4</sub> 质量分数为 30% 作为优化条件。

通过以上单因素实验的结果表明,使用油酸钠对重晶石表面进行改性,可以诱导其表面改变为疏水性,并且疏水效果优异。改性重晶石的优化条件为,油酸钠质量分数为 1.0% ,改性温度为 80 °C ,改性时间为 15 min ,BaSO<sub>4</sub> 的质量分数为 30%。

### 2.2 改性重晶石红外光谱分析

重晶石以及改性后的重晶石进行红外光谱分析,结果如图 6 所示。

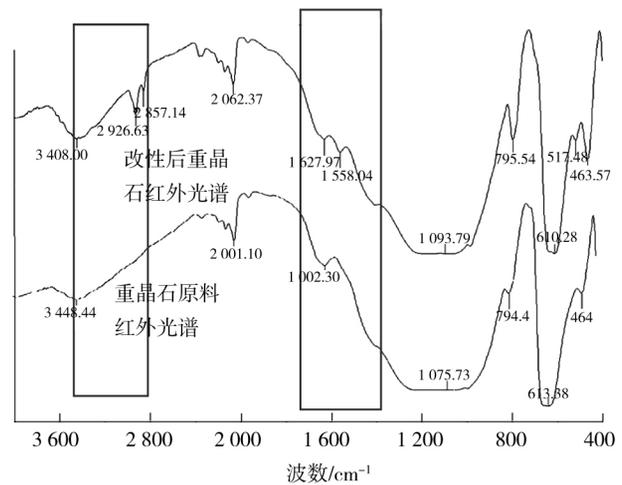


图 6 重晶石及改性后重晶石的红外光谱图  
Fig. 6 IR spectra of barite and modified barite

从图 6 中可以看出:改性后的重晶石在 2 927、2 857 cm<sup>-1</sup> 处出现油酸钠中亚甲基与甲基对称和非对称吸收峰,这说明 C<sub>15</sub>H<sub>35</sub>COO 已经包覆在重晶石表面;在 1 558 cm<sup>-1</sup> 处,改性后的重晶石与原料重晶石相比产生了新的吸收峰,说明羰基与重晶石表面形成新的化学键,出现 COO—Ba 键的伸缩吸收峰,这个峰的出现说明在重晶石在改性过程中,油酸钠中羧基基团与重晶石水解产生的羟基基团发生了酯类反应。以上分析表明,重晶石表面被油酸钠覆盖并产生了化学反应。

### 3 结论

油酸钠作为改性剂,可以使重晶石表面由亲水性转化为疏水性,并且疏水效果优异,润湿接触角高达 128°。优化后的重晶石表面改性工艺条件为,油酸钠质量分数为 1.0% ,改性时间为 15 min ,改性温度为 80 °C ,BaSO<sub>4</sub> 质量分数为 30%。通过红外光谱对重晶石与改性后重晶石进行分析发现,重晶石表面已经被有机基团覆盖,并且在改性过程中重晶石表面与油酸钠发生了化学反应,为进一步与 TiO<sub>2</sub> 复合奠定了基础。

(下转第 98 页)

### 3 结论

以 TEOS 对碳酸钙进行 SiO<sub>2</sub> 包覆改性后, 使其在弱酸性环境下稳定存在。以制得 CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 为基质, 通过原位聚合法在其表面包覆一层导电聚苯胺, 制备出 CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-PANI 导电复合粉体。随着 (CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) 与 An 质量比的增加, 导电复合粉体电导率逐渐减小, 其形貌发生变化。当  $m(\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2):m(\text{An})$  增大至 3:1 时, 导电粉体复合制备过程中会生成硫酸钙。该导电复合粉体在温度 200 °C 以下具有良好的耐热性和较高的电导率, 在导电涂料领域具有较为广阔的应用前景。

#### 参考文献(References):

- [1] ZHANG P, HONG R Y, CHEN Q, et al. Aluminum-doped zinc oxide powders: synthesis, properties and application[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25(2): 678-692.
- [2] 徐静, 苏雅丽, 陈瑜, 等. 聚苯胺导电涂料的研制[J]. 材料开发与应用, 2015, 30(1): 20-23.
- [3] 王树国, 何秦, 司士辉. 聚苯胺/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的制备及其防腐性能[J]. 精细化工, 2009(8): 804-808.
- [4] 胡传波, 郑燕升, 青勇权, 等. 聚苯胺/纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的制备

- 及其防腐性能研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(1): 86-90.
- [5] BALA H, ZHANG Y, YNAG H, et al. Preparation and characteristics of calcium carbonate/silica nanoparticles with core-shell structure[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 294(1): 8-13.
- [6] YUN S, SONG Q Q, ZHAO D M, et al. Study on the inorganic-organic surface modification of potassium titanate whisker[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(10): 4444-4448.
- [7] SUN X, GAN M, MA L, et al. Fabrication of PANI-coated honeycomb-like MnO<sub>2</sub> nanospheres with enhanced electrochemical performance for energy storage[J]. Electrochimica Acta, 2015, 180: 977-982.
- [8] YUAN G, CHEN X F, LI X, et al. The synthesis of calcium carbonate microparticles with multiple morphologies through self-assembly method[J]. Powder Technology, 2015, 284: 253-256.
- [9] GOPALAKRISHNAN K, SYKTAN S, GOVINDARAJ A, et al. Supercapacitors based on composites of PANI with nanosheets of nitrogen-doped RGO, BC<sub>1.3</sub>N, MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>[J]. Nano Energy, 2015, 12: 52-58.
- [10] PACH L, HRABE Z, SVETIK S, et al. Preparation and thermal behavior of CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite[J]. Materials Research Bulletin, 1998, 33(11): 1653-1660.
- [11] ZHANG S, LI X. Synthesis and characterization of CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles[J]. Powder Technology, 2004, 141(1): 75-79.

(上接第 64 页)

#### 参考文献(References):

- [1] 曹虎. 液相机械力化学法制备硅灰石/TiO<sub>2</sub> 复合颗粒材料及应用[D]. 北京: 中国地质大学(北京) 2007.
- [2] 王洋, 李珍, 武慧君等. 机械力化学法制备 TiO<sub>2</sub>-重晶石颜料[J]. 中国粉体技术, 2013, 19(6): 32-33.
- [3] 李胜荣. 结晶学与矿物[M]. 北京: 地质出版社: 297.
- [4] 张世洋, 张艳, 于汶加, 等. 中国重晶石供需形式及出口前景[J]. 中国矿业, 2014, 23(10): 17-22.
- [5] 左新雅, 徐德朋. 近十年来钛白粉研究进展[J]. 山东化工, 2013, 42(4): 5-48.
- [6] 姜志刚, 王建伟. 钛白粉的应用及其应用指标解析[J]. 上海涂料, 2014, 52(5): 52-55.
- [7] 周红, 丁浩, 杨倩茹. 机械力化学法制备重晶石-TiO<sub>2</sub> 复合颗粒与颜料性能研究[J]. 化工矿物与加工, 2015(2): 18-24.

- [8] 周红, 丁浩, 沈凯. 重晶石表面疏水改性对表面能与颗粒分散性的影响[J]. 化工矿物与加工, 2015(5): 11-12.
- [9] 郑允星. 白炭黑在水介质中分散及与二氧化钛颗粒复合研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京) 2014.
- [10] 丁浩, 刘玉芹, 周红. 中国钛白粉生产环境效应及可持续发展[J]. 地学前缘, 2014, 21(5): 294-299.
- [11] 佚名. 高成本束缚钛白粉行业发展[J]. 中国粉体工业, 2014(4): 27.
- [12] 丁建芳, 姜继森. 油酸钠对油相法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的表面改性研究[J]. 无机材料学报, 2007, 22(9): 859-863.
- [13] 于守仁. 碳酸钙与二氧化钛颗粒疏水聚团复合与表征[D]. 北京: 中国地质大(北京) 2012.
- [14] 赵宁, 卢晓英, 张晓艳等. 超疏水表面的研究进展[J]. 化学进展, 2007, 19(6): 861-862.
- [15] 李焱. 矿物表面性质对矿物/TiO<sub>2</sub> 复合颗粒结构与性能的影响[D]. 北京: 中国地质大(北京) 2010.