

超细轻质碳酸钙制备

金 鑫 袁 伟

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘 要: 利用电导仪跟踪 CaCO_3 乳液碳化过程, 研究结果表明, 生成的 CaCO_3 粉末材料的粒径与反应温度、石灰乳液浓度及碳化用二氧化碳的通气速率有关, 反应过程主要受 CO_2 的吸收速率控制, 但当 CO_2 的流量增大时则反应速率同时受 CO_2 的吸收及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解速率共同影响。在研究过程中, 试验了各种表面活性剂对产品分散性能的影响, 探索单分散碳酸钙的制备条件和过程控制。

关键词: 超细碳酸钙; 成核; 生长; 分散

中图分类号: TQ 132.32

在国内外制备超细颗粒碳酸钙的研究中, 以石灰乳液饱和碳酸法的研究报道最多, 在该法的合成制备过程中, 氢氧化钙与二氧化碳的碳化反应过程是最关键的步骤, 通过控制不同的反应条件, 添加不同种类的添加剂, 可获得不同形态晶形的超细碳酸钙^[1]。在碳化过程中, 通过测定反应体系的电导率和 pH 值来观察、检测碳化反应的进行状态^[2]。

在不同条件下, 反应以二氧化碳的吸收或氢氧化钙的溶解为控速步骤, 而碳酸钙晶核的生成和生长的控制是整个碳化反应的关键过程^[3]。碳化反应在 CaCO_3 粒子晶核形成后, 进入了一个相对稳定的粒子生长形成阶段, 可在此阶段通过加入适当的助剂或调节适当的反应条件, 控制特定的晶面的生长而合成一定晶形和粒径的 CaCO_3 产品^[4,5]。

1 石灰乳液碳化反应过程的基本特征及 CaCO_3 的生长过程

在石灰乳液碳化反应过程中, 采用电导率仪观察、跟踪整个反应历程, 可得到电导率随反应时间的变化曲线, 如图 1 所示, 曲线 1 为通入 CO_2 气体流量 $q_v(\text{CO}_2) = 5 (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ (相对于每克氧化钙, 以下同), 反应液的电导率变化曲线; 曲线 2 为通入 CO_2 气体 $q_v(\text{CO}_2) = 15 (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 时反应液的电导率变化曲线。

溶液中的导电物质为 OH^- 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 等, 其中以 OH^- 的摩尔电导率最

大。由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度远大于 CaCO_3 的溶解度, 电导率主要被 OH^- 和 Ca^{2+} 离子浓度所左右。

当 CO_2 流量较小时 (图 1 曲线 1), 反应开始后的相当一段时间内, 反应液电导率基本保持不变, 当反应接近结束时, 发生突变, 降至最低, 随后又稍有升高。 CO_2 溶解吸收过程为控速过程, 碳化反应主要发生在气膜附近, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解速率大于 CO_2 吸收速率。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 大量存在时, 反应液中的导电物质得到及时补充, 反应液的电导率不会因 CO_2 导入和 CaCO_3 的生成而发生明显变化。当碳化反应将近完全时, 乳液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量已大为减少, 溶解出的 Ca^{2+} 、 OH^- 已不足以补充反应所消耗的量, 反应乳液的电导率发生突变。当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应完全后, 过量的 CO_2 气体与 CaCO_3 反应生成溶解度较大的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 溶液的电导率又稍有上升。

CO_2 气体的导入流量较大时, 电导率随时间的变化如图 1 中曲线 2, 当刚通入 CO_2 时, 电导率迅速下降至一定程度, 而后又逐渐回升至接近通入 CO_2 前的水平, 其后的变化类似于 CO_2 流量较小时的情况。刚通入 CO_2 时, 溶液中的 Ca^{2+} 和 OH^- 离子的浓度较大, 对 CaCO_3 形成了较大的过饱和度, 促使 CaCO_3 粒子瞬间大量成核, 形成了粒径很小的 CaCO_3 晶粒, 此晶粒粒径很小, 表面活性很高, 易吸附到乳液中大量存在的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒表面, 形成了 CaCO_3 粒子对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子的非均相包覆, 阻碍了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解, 溶液中消耗的 Ca^{2+} 和 OH^- 不能及时补充, 电导率迅速降低。随着 CaCO_3 粒子的长大, 表面能的降低及吸附层下 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解, Ca -

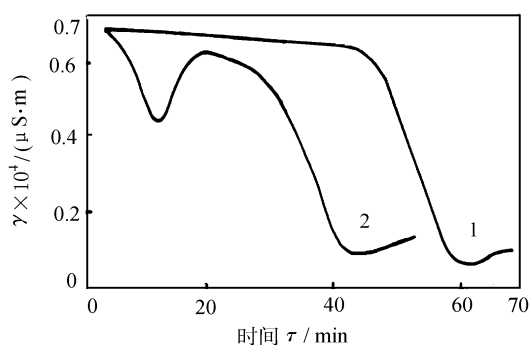


图 1 反应液电导率 与碳化时间 的关系

Fig. 1 The graph of the conductance velocity and the carbonization time of the reaction solution

CO_3 颗粒从 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面解脱, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解过程恢复, 反应乳液的电导率逐渐恢复。由于 CO_2 的通入速率大, 溶液中 Ca^{2+} 、 OH^- 消耗较快, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解所产生的离子不能完全补充, 反应液的电导率不能完全恢复通入 CO_2 前的水平。 CO_2 的流量进一步增大, 总反应时间也不发生明显改变。

2 温度 t 对 CaCO_3 粒径 D 的影响

在石灰乳液碳化过程中, 温度对产品的粒径和晶形有较大的影响。研究中, 试验了不同温度对 CaCO_3 晶体粒径的影响。实验中, 碳化用 $q_v(\text{CO}_2) = 5(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$, 实验所得反应温度与粒径关系如表 1 所示。

表 1 反应温度与产品 CaCO_3 粒径的关系Table 1 Relations between the reaction temperature and the particle diameter of the product CaCO_3

$t/$	D/nm	晶体形状
8 ~ 9	80	立方
12 ~ 13	120	短棒状
16 ~ 17	250	棒状
20 ~ 21	400	棒状
24 ~ 25	800	纺锤

由电镜照片分析可知, 当温度逐渐升高时, CaCO_3 晶体的轴向逐渐长大, 晶体的形状由立方形逐渐变为棒状, 晶体的长径比随反应体系温度的升高而逐渐增大, 粒子的晶体变大。当温度升至 24 以上时, 晶体除在其轴向方向生长外, 其径向部分的生长过程也开始明显化, 粒子的形状由棒状逐渐向纺锤状变化。因此, 为了获得理想晶形和粒径的超细

轻质 CaCO_3 , 适当地控制碳化反应温度是十分必要的, 首先在反应初期有较多的晶核生成, 晶核数量及晶核浓度只与溶液中的各种形成沉淀的物质的浓度有关, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 属溶解度随温度升高而降低的微溶物质, 可适当降低温度, 增加其溶解度。碳化反应温度应在条件允许的情况下保持在较低水平, 但不易过低。除了控制反应温度外, 还需其它条件保证 CaCO_3 产品的粒径微细化。

3 流量对 CaCO_3 粒径的影响

石灰乳液饱和碳酸法制备超细 CaCO_3 时, CO_2 的通入速率对 CaCO_3 的生成将起着重要作用。研究中, 固定反应温度为 12 ~ 14, 控制不同的碳化用 CO_2 气体流量体积, 所得结果如表 2 所示。

表 2 二氧化碳流量与 CaCO_3 晶体粒径关系Table 2 Relations between the flow of CO_2 and the particle diameter of CaCO_3 crystal

$q_v(\text{CO}_2)/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	D/nm	晶体形状
3.8	200	长棒状
4.5	130	短棒状
6.7	85	立方
9.0	40	立方

从表 2 可见, 合成轻质 CaCO_3 时, 导入的 CO_2 气体的流量对 CaCO_3 晶体的粒径有很大的影响, 随着 CO_2 流量的增大, 产品的粒径不断减小, 当 CO_2 的流量增大到 6.7 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 以上时, CaCO_3 晶体的粒径可满足纳米级材料对粒子尺寸的要求。这是因为 CO_2 气体流量增大时, 单位时间内 CO_2 的溶解量增大, 开始沉淀的 CaCO_3 的过饱和度增大, 可产生更多的 CaCO_3 晶核, 受溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶出速率及离子的扩散速率的限制, 二氧化碳吸收的气液膜中溶解形成的 CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 的离子积可始终保持远大于 CaCO_3 的溶解度, 最终得到粒径小、晶形近似为立方形的产品。随着 CO_2 气体导入流量的增大, CaCO_3 晶核数量增多, 将使反应初期的石灰乳液的粘度逐渐增大, 在 CO_2 气体的流量达到一定程度时, 反应液变成凝胶状态, 将严重影响产品的超细粉体性能。

4 碳化反应过程中凝胶现象的防止

为防止凝胶现象, 首先采用了在反应液中加入不同表面活性剂的方法, 但效果均不太理想, 只能延

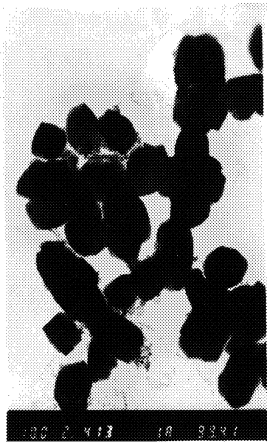
缓凝胶产生的时间,减少凝胶持续的时间和程度。笔者采用降低反应体系的石灰乳液质量分数的方法,合成过程中反应温度为 $12 \sim 14$, $q_v(\text{CO}_2) = 8.5 \sim 9.0 \text{ (mL} \cdot \text{min}^{-1})$,实验结果如表 3 及图 2 所示。

表 3 石灰乳液浓度对碳酸钙制备的影响

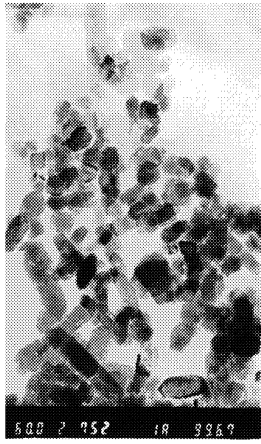
Table 3 The influence of the lime emulsion concentration on the preparation of CaCO_3

石灰乳液 w	凝胶持续时间 ϕ/min	D/nm	电镜照片
0.053	8	800	图 2(a)
0.037	5	120	图 2(b)
0.031	2	40	图 2(c)
0.027 5	无	30	图 2(d)

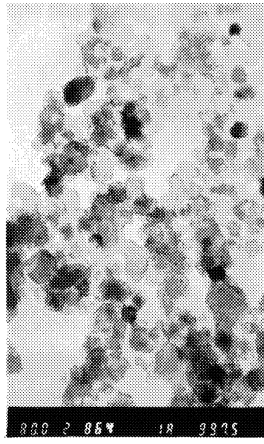
由表 3 可见,有效地减轻凝胶现象的产生和凝胶的持续时间,产品的分散性能得到改善,粒径降低。这是由于当石灰乳液的浓度降低时,乳液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮粒子浓度也随之降低,可减轻通入二氧化碳气体后形成的 CaCO_3 晶粒与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒的相互吸附、粘连、凝聚,从而能有效地减轻或防止凝胶现象的产生。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 属于微溶化合物,溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度并不会因为乳液的稀释而降低。因此,在通入二氧化碳气体时,所形成的对碳酸钙的过饱和度不会降低,产生的 CaCO_3 的晶核浓度不会降低。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液的浓度的降低,使后续的 CaCO_3 晶核生长过程相对缩短,晶体生长的程度减弱,产品粒径减小。



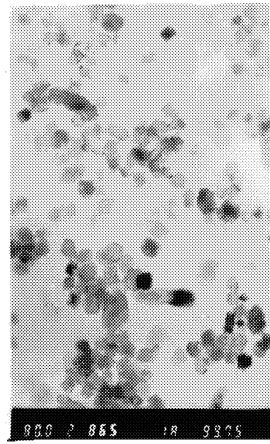
(a) $w_1 = 0.053$



(b) $w_2 = 0.037$



(c) $w_3 = 0.031$



(d) $w_4 = 0.0275$

图 2 不同质量分数石灰乳液的电镜照片

Fig. 2 TEM photographs of the quality fraction of lime

5 超细轻质 CaCO_3 分散性能的改善

在碳化反应的最终阶段,溶液中的 $\text{pH} = 11 \sim 12$ 突变至约为 $\text{pH} = 8$,此时,因 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过量而吸附在粒子表面的 OH^- 离子迅速减少,粒子表面的 zeta 电势也随之发生突变,使粒子的相互排斥作用降低,极易发生粒子之间的吸附团聚而形成热力学上稳定的粒径较大的颗粒。因此,在这一阶段之前,应在反应液中加入一定的表面活性材料作为分散剂,用以包覆在 CaCO_3 颗粒的表面,阻止部分 CaCO_3 颗粒的凝聚,从而得到分散性能良好的 CaCO_3 微粒。实验中使用了不同相对分子质量的聚丙烯酸类化合物、十二烷基磺酸盐、聚乙二醇等表面活性材料作分散剂以达到分散目的。

在上述表面活性剂中,聚丙烯酸类表面活性剂

的分散作用与其相对分子质量及产品粒径有关,相对分子质量在 1 万以下时,控制制备条件使碳酸钙的粒径大于 200 nm 时,分散作用较好(图 3(a));产品粒径在 100 nm 以下时,分散作用较差,只减轻反应过程中的凝胶现象,对产品的分散性能的改善作用不大,所得产品的凝聚现象比较严重(图 3(b))。聚丙烯酸类物质的相对分子质量超过 1.2 万以后,非但不能防止反应过程中的凝胶现象,而且产品粒子的团聚现象也更严重。这可能因为聚合物的链长超过了粉体颗粒长度,使一个聚合物分子有可能同时包覆在两个或两个以上的颗粒表面上,结果形成了以 CaCO_3 颗粒为节点,以聚丙烯酸为链的互相粘连的网络状大团聚体的产生。

以十二烷基磺酸盐(图 3(c))和聚乙二醇作表面活性剂(图 3(d))时,其质量分数在 1% ~ 2%(相

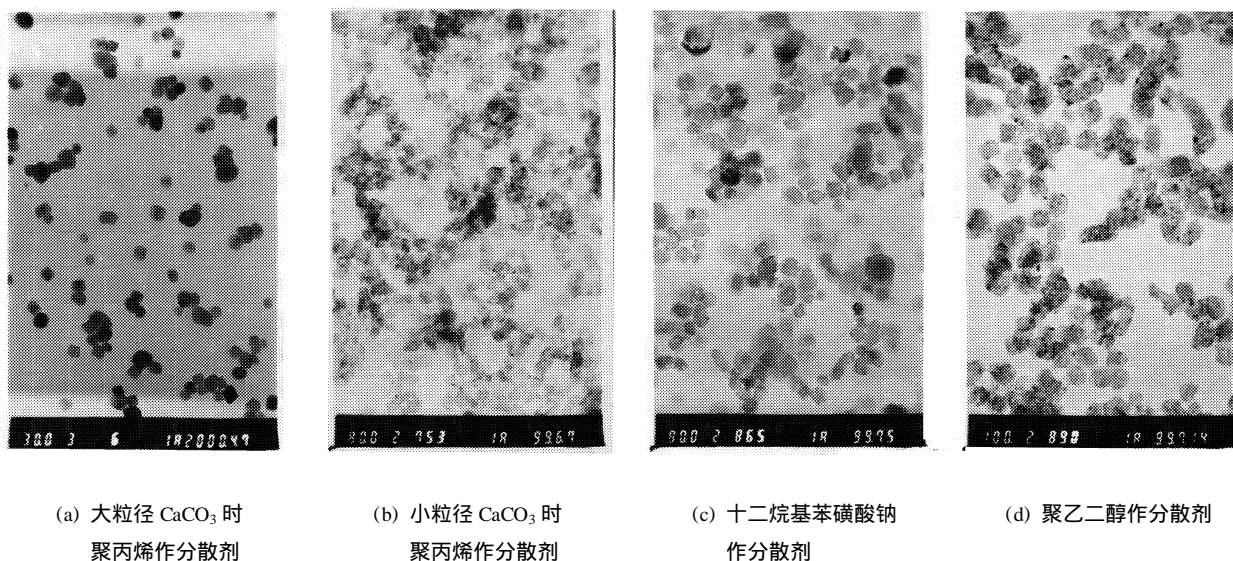


图 3 阻凝效果电镜照片

Fig. 3 TEM photographs of prevent coacervation effect

对于投料时的氧化钙质量)时,分散效果良好。表面活性剂用量超过 2 % 时,分散效果明显降低。这两类物质中都有一与钙离子相亲和的基团和一个较大的有机基团,可有效地敷在 CaCO_3 颗粒表面,改变颗粒的表面性能,防止颗粒的相互聚集。随着用量增加,表面包敷的需要量过剩,这些过剩的表面活性剂被产品颗粒吸附,产品在过滤、烘干时可能产生盐桥粘连现象,水份被蒸发后,表面活性剂可能起着粘合剂的作用,使 CaCO_3 颗粒粘连在一起。

综上所述,在适当的反应条件及分散剂的作用下,可制得分散性良好粒径为 30 ~ 50 nm 的超细 CaCO_3 。

参 考 文 献

- [1] 山田英夫. 板状碳酸 CaCO_3 的制造法. 日本公开特
许公报, 昭 61-219716. 1986
- [2] Minayoshi. Monodisperse vaterite type calcium. Euro-
pean Patent 91108695. 7. 1991
- [3] 顾燕芳, 王松, 胡黎明, 等. 超细 CaCO_3 合成过程中的
形态控制. 华东化工学院学报, 1993, 19(10): 550 ~ 516
- [4] 王蔚玲. 操作条件对 CaCO_3 产品粒径和形态的影响.
江苏化工, 1997, 25(12): 18 ~ 20
- [5] 袁伟, 金鑫. 片状晶形轻质碳酸钙制备. 中国专利 CN,
ZL 93108625. 6. 1993

Preparation of ultrafine powders of CaCO_3

J IN Xin YUAN Wei

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Research shows, investigation results by using conductometer to follow the carbonization process of CaCO_3 emulsion, showed that the powder diameter change of CaCO_3 is closely connected with the reaction temperature, the concentration of lime emulsion and the gas velocity of CO_2 used in carbonization. Reaction process is mainly controlled by the absorbing velocity of CO_2 . But when the flow of CO_2 increases, the reaction velocity is influenced by both the absorbing velocity of CO_2 and the dissolving velocity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. During the researching process, various dispersing agents have been tested to show their influence on the dispersing property of products. The optimum conditions of preparation and the process controlling of ultrafine CaCO_3 has been proposed.

Key words: ultrafine calcium carbonate; nucleation; growth; disperse