

新型套管式微反应器制备碳酸钙超细颗粒

李 敏 王洁欣 王琦安 邵 磊 陈建峰*

(北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以氯化钙和碳酸钠制备碳酸钙为例, 将套管式微反应器应用于颗粒的制备过程, 并详细考察了各种操作条件对颗粒制备的影响。对所得产品进行 SEM 和粒度分布分析, 结果表明: 颗粒粒径随着体系总流量和反应物浓度的增大而减小; 微反应器混合距离对颗粒平均粒径无明显影响。将套管式微反应器沉淀法与直接沉淀法进行比较, 结果发现, 直接沉淀法得到的颗粒形貌差, 颗粒粒径在 $8 \sim 11 \mu\text{m}$ 之间; 而在相同的反应条件下, 套管式微反应器可以制得平均粒径为 $0.89 \mu\text{m}$, 分散性良好的球形碳酸钙颗粒。

关键词: 套管式微反应器; 微观混合; 沉淀; 超细碳酸钙

中图分类号: TQ127.1

引 言

微反应器是近年来随着微观混合研究而发展起来的一种化学反应器。微反应器是通过微加工和精密加工技术制造的小型反应系统, 其内部供流体流动的微通道尺寸从亚微米到亚毫米数量, 因此微反应器又称作微通道(microchannel)反应器或微结构。对比常用的反应器, 由于微反应器小而精密的结构特征, 它具有高的传热、传质和反应效率^[1-3], 并且安全又便于携带, 无传统工业的放大效应, 所以引起很多科学家的研究和关注^[4-6]。

然而现在研究的微反应器, 限于自身的结构特点, 处理量一般较小, 只适合生物制药、精细化工等处理量相对较小的领域^[7]。对于大处理量要求的化工生产还有待于研究新型的微混合设备。其次, 微反应器的数增放大看起来简单, 但要实现却是一个巨大的挑战。随着微反应器数量的不断增加, 微反应器监测和控制的复杂程度将大幅增加^[8], 对于实际生产来说成本会很高。可见, 虽然微通道混合是一种很好的基础研究的工具, 但作为工程应用还有相当的难度, 迫切需要开发一些大通量的适合于工业化的微反应设备。

本课题组设计开发的新型套管式金属微孔反应器, 具有两维微通道结构和错流混合特征, 设备原料处理能力高达 9 L/min (选择合适的输入设备, 可更大), 能很好的满足实际工业应用的需要, 而且设备放大简单, 能实现连续化生产。本文采用液-液沉淀体系, 在该套管式微反应器内制备碳酸钙超细颗粒。系统考察了套管式微反应器微孔结构、混合距离、反应物浓度和流量等因素对沉淀过程的影响, 并将实验结果与直接搅拌沉淀法所得颗粒进行了比较。

1 实验部分

1.1 实验原料和设备

1.1.1 实验原料

氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 北京化工试剂公司; 碳酸钠, 分析纯, 北京化工厂; 去离子水, 实验室自制。

1.1.2 实验设备

本文所采用的套管式微反应器设备示意图如图1所示。反应器内、外管均为不锈钢制成, 微孔孔径为 $5, 10, 20$ 和 $40 \mu\text{m}$, 内外管间隙为 0.75 mm 。两股流体分别在内外管流动, 内管一侧的流体在泵压的作用下透过内管上的一段微孔部分以小液滴的形式与外管一侧的连续流体接触, 实现流体的混合。由于液滴的尺寸在微米量级, 所以称为微尺度混合。而且, 内管流体以微孔作为分散介质, 好像多个微通道混合器的并联操作, 因此处理量大。

1.2 碳酸钙颗粒的制备

分别配制一定浓度的氯化钙和碳酸钠溶液, 然

收稿日期: 2007-11-13

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金(50642042); 国家“863”计划(2007AA030207)

第一作者: 女, 1982年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn

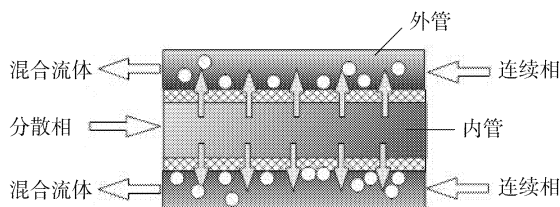


图 1 套管式微反应器示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the tube-in-tube microreactor

后,将溶液通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤器,以除去大于 $0.45\ \mu\text{m}$ 的不溶粒子,保证碳酸钙成核为均相成核,过滤后的溶液即为反应液。氯化钙与碳酸钠反应液分别作为分散相和连续相以蠕动泵和磁力泵分别打入内管和外管,两相在环隙间接触后瞬间生成碳酸钙晶体,被流体带出,在出口处将反应物混悬液收集到装有碳酸钙过饱和溶液(即保护液)的烧杯中稀释,以终止晶粒的长大并保证碳酸钙晶体的粒度分布在分析前后保持不变。将稀释的溶液放到超声清洗仪中超声分散 20 min,滴到铜网上常温自然干燥,以待观察。反应过程在 $25\ ^\circ\text{C}$ 条件下进行。

直接搅拌法是在磁力搅拌速度为 $800\ \text{r/min}$ 的条件下,将 $300\ \text{mL}$ 浓度为 $0.4\ \text{mol/L}$ 的氯化钙溶液缓慢滴入等体积的碳酸钠溶液中,得到碳酸钙悬浊液。

1.3 表征方法

实验所得碳酸钙颗粒采用扫描电镜(SEM, Jeol, JSM-6360LV, Japan)观察颗粒的形貌和粒径;利用图像处理软件 Image-Pro Plus (release 5.0, Media Cybernetics, USA)根据比例尺对粒径进行测定。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钙颗粒的形态及粒度分布

套管式微反应器制得的碳酸钙颗粒的 SEM 照片及相应粒度分布图如图 2 所示。图 2 展示的颗粒为分散相和连续相浓度分别为 $0.4\ \text{mol/L}$ 和 $0.13\ \text{mol/L}$,体系总流量 F 为 $0.36\ \text{L/min}$ 和 $0.88\ \text{L/min}$ 时所得的结果。从图 2 可以发现,碳酸钙颗粒主要为球形,颗粒分散性好。相应的粒度分布结果显示,微反应器制得的碳酸钙颗粒粒度分布较窄,其相应的颗粒平均粒径分别为 $3.2\ \mu\text{m}$ 和 $2.5\ \mu\text{m}$ 。而 Zauer 等^[9]采用相同的碳酸钠和氯化钙体系在半间歇反应器中制得的碳酸钙颗粒,其平均粒径大约在 $5\sim 25\ \mu\text{m}$ 之间,且分布宽。这表明此新型套管式微

反应器能极大地提高微观混合性能,适合超细颗粒的制备。

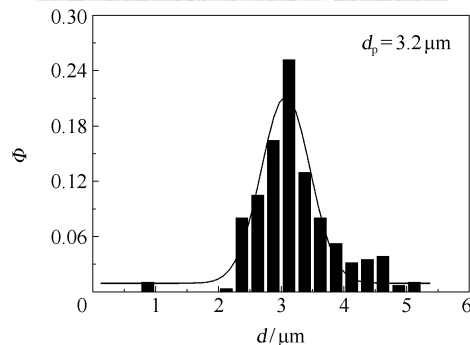
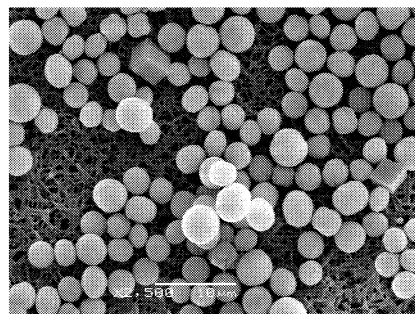
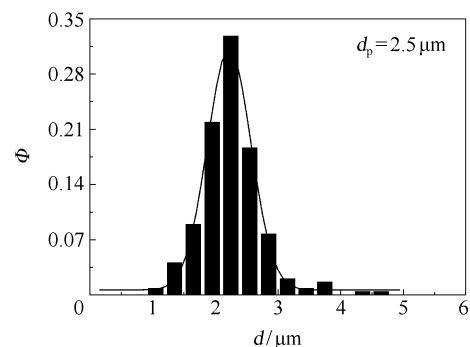
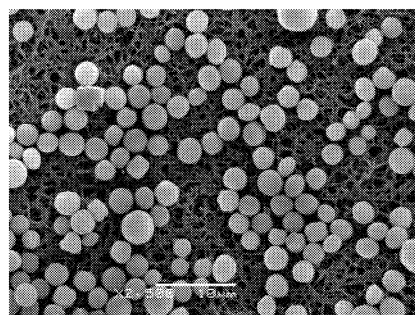
(a) $F = 0.36\ \text{L/min}$ (b) $F = 0.88\ \text{L/min}$

图 2 不同流量下制得的碳酸钙颗粒 SEM 照片及粒径分布图

Fig. 2 SEM images of CaCO_3 particles and the corresponding particle size distribution histograms for materials prepared with different flow rates

相同条件下,直接沉淀法得到的碳酸钙颗粒的

SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可以看出,直接沉淀得到的颗粒形状不规则,单分散性差,粒径在 $8 \sim 11 \mu\text{m}$ 之间。碳酸钙悬浊液混悬性不好,1 min 左右即沉降。这是因为对于直接沉淀反应,即使是高速搅拌,混合所需的时间还是要远大于反应时间,这样就会不可避免的造成局部浓度严重过饱和,体系各处浓度不均匀,从而制备的颗粒很大^[10]。

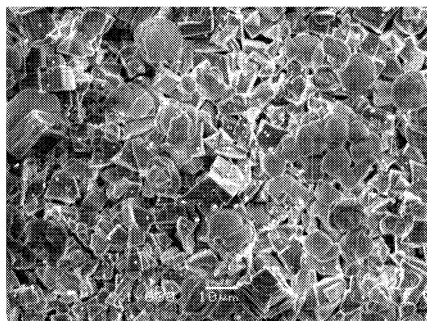


图 3 直接沉淀法得到的碳酸钙颗粒 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of CaCO_3 particles prepared by the direct precipitation method

2.2 混合距离对颗粒平均粒径的影响

实验过程考察了不同混合距离,即物料接触点(微孔区域)到采样口之间的距离对颗粒粒径的影响,结果见图 4。平均粒径 d_p 定义式为: $d_p = \frac{1}{n} \sum d_i$ 。由图 4 可知,当氯化钙和碳酸钠浓度分别为 0.5 mol/L 和 0.14 mol/L 时,在 $4 \sim 152 \text{ mm}$ 范围内改变混合距离,此时所得颗粒的平均粒径为 $5.0 \sim 5.5 \mu\text{m}$ 。考虑到实验过程中颗粒发生的团聚效应和分析过程中存在的误差,可以认为,混合距离对颗粒无明显影响。因此,在实际操作中,可根据需要调整混合距离的长度,使操作灵活,并且有利于以后的放大。

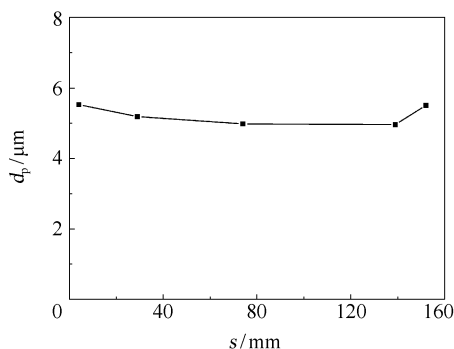
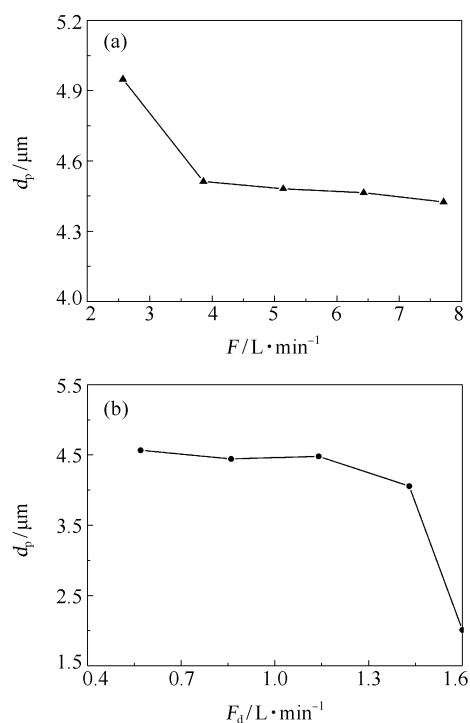


图 4 混合距离 S 对颗粒平均粒径 d_p 的影响

Fig. 4 Effect of varying mixing distance on the mean particle diameter d_p

2.3 流量对颗粒平均粒径的影响

图 5 为流量对颗粒粒径的影响。从图 5(a)的结果可以看出,颗粒平均粒径随体系总流量的增加而减小。当体积流量从 2.6 L/min 增大到 3.9 L/min 时,平均粒径从 $4.95 \mu\text{m}$ 减小到 $4.51 \mu\text{m}$ 。继续增大流量,颗粒粒径几乎不再变化。如图 5(b)所示,分散相流量 F_d 对颗粒平均粒径的影响和体系总流量对粒径的影响不同。当分散相流量在 $0.57 \sim 1.43 \text{ L/min}$ 之间变化时,颗粒平均粒径在 $4.1 \sim 4.57 \mu\text{m}$ 。当流量增大到 1.6 L/min 时,颗粒平均粒径迅速减小到大约 $2 \mu\text{m}$ 。



孔径 $40 \mu\text{m}$; $s = 4 \text{ mm}$; $c(\text{CaCl}_2) = 0.5 \text{ mol/L}$; $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.14 \text{ mol/L}$

图 5 流量对颗粒平均粒径 d_p 的影响

Fig. 5 Effect of varying flow rate on the mean particle diameter d_p

上述现象产生的原因,可能是由于内外环隙的体积一定,增加反应的总流量 F 就提高了环隙间的流速,从而提高了剪切力^[11]。随着剪切力的增加,反应液体就可以迅速被击成极其微小的液滴,从而增加了 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的接触机会使,提高反应速度。同时,流速的增大也会引起混合腔内流场湍动性的提高,从而强化体系间的传质。沉淀法制备颗粒的关键是控制溶液的过饱和度,调控晶体成核生长过程进而控制晶体的大小和粒度。传质速度增加

可以使溶液在短时间内形成较高的过饱和度,从而增加成核速率,减少生长时间,这样就有利于形成粒径小的颗粒。此外,反应生成的碳酸钙粒子会吸附于其它微粒表面,使碳酸钙粒子逐渐长大,流量增加可以使新生成的碳酸钙粒子迅速游离到溶液中并流出反应器,从而形成微小的碳酸钙粒子。

2.4 反应物浓度对颗粒平均粒径的影响

反应物浓度对颗粒粒径的影响如图6所示。由图6(a)可以看出,随着反应物浓度增大,得到的颗粒粒径减小。根据结晶动力学理论,反应液浓度是影响反应推动力的主要因素之一。反应物的浓度越高,反应推动力越大,促使产物在瞬间形成高的过饱和度,从而生成粒径小的晶体。连续相浓度保持不变,改变分散相浓度,颗粒平均粒径的变化规律见图6(b)。当碳酸钠浓度由0.1 mol/L逐渐增大到0.4 mol/L时,颗粒平均粒径由2.75 μm 减小至0.89 μm 。

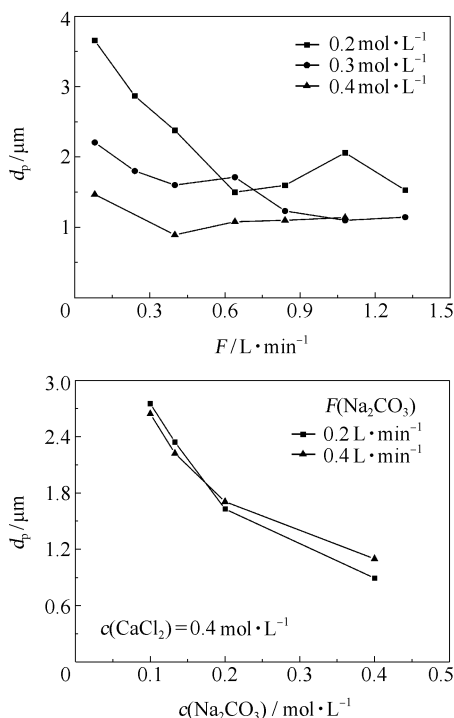


图6 反应物浓度对颗粒平均粒径 d_p 的影响

Fig.6 Effect of varying concentration on the mean particle diameter d_p

2.5 流量比对颗粒平均粒径的影响

改变氯化钙与碳酸钠的流量比,所得碳酸钙颗粒粒径变化见图7。相同流量下,流量比从1:1变化到1:4的过程中,所得颗粒粒径逐渐增大。体积流量比为1:1时,所得颗粒的平均粒径最小,在0.89~1.4 μm 之间,说明该条件下微观混合效果最

好。

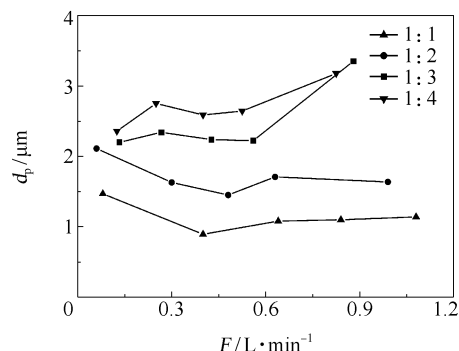


图7 体积流量比对颗粒平均粒径 d_p 的影响

Fig.7 Effect of varying the flow ratio of CaCl_2 to Na_2CO_3 on the mean particle diameter d_p

2.6 孔径对颗粒平均粒径的影响

微孔孔径对颗粒的影响如图8所示。由图8可知,当孔径分别为20 μm 和10 μm 时,所得颗粒的粒径近似相等,约为7.0 μm 。随着微孔孔径减小至5 μm ,颗粒粒径也相应减小到4.85 μm ,说明此时混合性能得到了提高。因为微孔孔径决定分散相初始微团的大小,孔径越小,分散相的初始微团就越小,分散相和连续相间混合就越充分,所得颗粒也就越小。在微孔孔径为40 μm 的条件下,得到的颗粒平均粒径为6.3 μm ,小于20 μm 条件下所得的颗粒粒径,产生这一特别现象的原因还有待进一步研究。

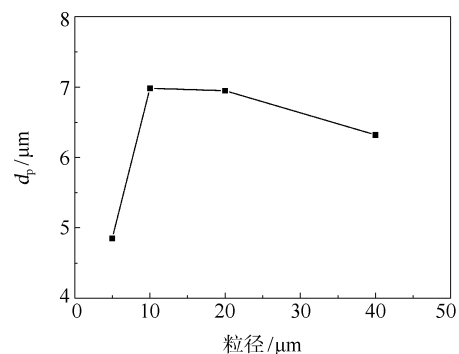


图8 微孔孔径对颗粒平均粒径 d_p 的影响

Fig.8 Effect of micro-pore size on the mean particle diameter d_p

3 结论

(1) 采用的新型套管式金属微孔反应器,在氯化钙和碳酸钠浓度均为0.4 mol/L ,微孔尺寸为5 μm 的条件下,可以制备得到平均粒径为0.89 μm ,单分散性较好的球形碳酸钙超细颗粒。

(2) 反应物流量和浓度是影响微反应器微观混

合性能的主要参数。当分散相流量由 0.57 L/min 增至 1.6 L/min 时, 颗粒平均粒径由 4.57 μm 减小到 2 μm 。反应物浓度增加 0.1 mol/L, 颗粒平均粒径减小 0.5~1 μm 。

参考文献:

- [1] Younes-Metzler O, Svagin J, Jensen S, et al. Microfabricated high-temperature reactor for catalytic partial oxidation of methane[J]. *Applied Catalysis*, 2005, 284: 5–10.
- [2] Chang Zhenqi, Liu Gang, Fang Fang, et al. γ -Ray-initiated dispersion polymerization of PMA in microreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101(1–3): 195–199.
- [3] Miyazaki M, Kaneno J, Kohama R, et al. Preparation of functionalized nanostructures on microchannel surface and their use for enzyme microreactors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101(1–3): 277–284.
- [4] Zhao Yuchao, Chen Guangwen, Yuan Quan. Liquid-liquid two-phase mass transfer in the T-Junction microchannels[J]. *AIChE Journal*, 2007, 53(12): 3042–3053.
- [5] Zhao Hong, Wang Jiexin, Wang Qian, et al. Controlled liquid antisolvent precipitation of hydrophobic pharmaceutical nanoparticles in a microchannel reactor[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2007, 46: 8229–8235.
- [6] Paníć S, Loebbecke S, Tuercke T, et al. Experimental approaches to a better understanding of mixing performance of microfluidic devices[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101(1–3): 409–419.
- [7] 骆广生, 陈桂光, 徐建鸿, 等. 微混合设备及其性能研究进展[J]. *现代化工*, 2003, 23(8): 10–13.
- [8] Ying Ying, Chen Guangwen, Zhao Yuchao, et al. A high throughput methodology for continuous preparation of monodispersed nanocrystals in microfluidic reactors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 135: 209–215.
- [9] Zauner R, Jones A G. Mixing effects on product particle characteristics from semi-batch crystal precipitation[J]. *ICHEME*, 2000, 78: 894–902.
- [10] 陈桂光, 骆广生, 徐建鸿, 等. 膜分散沉淀法制备硫酸钡超细颗粒[J]. *清华大学学报: 自然科学版*, 2004, 44(3): 315–318.
- [11] 王凯, 骆广生, 陈桂光. 膜分散沉淀法制备碳酸钙超细颗粒[C]//中国颗粒学会 2006 年年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会, 北京 2006–08.

Preparation of ultrafine calcium carbonate ultrafine particles using a novel tube-in-tube microreactor

LI Min WANG JieXin WANG QiAn SHAO Lei CHEN JianFeng

(Key Lab for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The preparation of ultrafine CaCO_3 particles from a solution reaction between CaCl_2 and Na_2CO_3 in a novel tube-in-tube microreactor is described. The effects of varying different factors such as flow rate, reactant concentration, micro-pore size and mixing distance were investigated in detail. The sizes and morphologies of particles prepared using the microreactor were characterized by scanning electron microscopy and compared with those of a material prepared by a direct precipitation method. The results showed that the mean particle diameter decreased with increasing total flow rate and concentrations of the reactants. The mixing distance had no significant effect on the particle size. Furthermore, it was found that the particles prepared using the microreactor had a mean diameter of 0.89 μm with a narrow size distribution, while the particles obtained using direct chemical precipitation under the same conditions had a broad distribution of particle size in the range 8–11 μm .

Key words: tube-in-tube microreactor; micromixing; precipitation; ultrafine calcium carbonate