

超重力法合成纳米碳酸钙的研究 () 最佳反应时间的确定

朱开明¹⁾ 刘春光²⁾ 饶国瑛¹⁾ 王玉红²⁾ 陈建峰²⁾ Harm Wiese³⁾

(1) 北京化工大学理学院; 2) 超重力工程研究中心, 北京 100029; 3) 德国 BASF, Ludwigshafen 67056)

摘要: 采用红外光谱法动态跟踪研究在超重力法下合成纳米碳酸钙的整个碳化过程。实验表明, 该方法得到的结果符合常规 pH 计与电导仪记录的转化点, 并与电镜形貌分析观察到晶形完全转化为立方型的反应时间相吻合。

关键词: 超重力; 红外光谱法; 纳米碳酸钙

中图分类号: TQ 127.12

引言

碳酸钙是一种用途广泛的无机填料, 应用于塑料、橡胶、油墨、造纸、涂料、医药、食品、饲料等行业。近年来, 随着 CaCO_3 产品粒径微细化, 结构复杂化及表面改性技术的发展, 已成为许多国家的开发重点^[1]。

北京化工大学超重力工程研究中心成功研制了超重力旋转填充床反应器。与传统的“碳化法”相比, 运用超重力旋转填充床反应器制备的 CaCO_3 , 可以得到平均粒径为 15 ~ 40 nm, 粒径分布很窄的超细 CaCO_3 , 且反应时间短, 仅为传统的“碳化法”的六分之一^[2]。

常规方法用 pH 计与电导仪跟踪 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化过程^[3], 从宏观上测到有个突变点, 但是对碳化过程中有什么变化并不了解。本文利用红外光谱法跟踪 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液(质量分数 $w > 6\%$) 在超重力旋转填充床反应器整个碳化过程, 通过电镜的验证, 符合常规的 pH 计和电导仪测定的转化点, 对加工工艺条件的选择有深远的意义。

1 实验部分

1.1 仪器设备

傅立叶变换红外光谱仪 美国尼高力公司 60SXB; TEM 电镜 HITACH H-800 型透射电镜; 实验装置流程如图 1 所示。

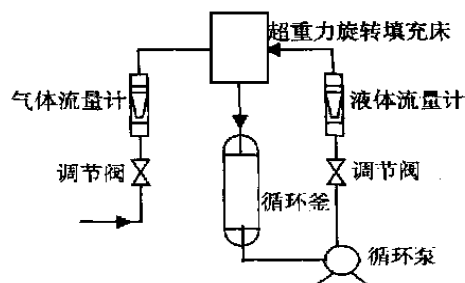


图1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化反应过程实验流程图

Fig. 1 Experimental flowsheet for the carbonation of lime suspension

1.2 实验方法

(1) 消化 原料为生石灰(来自广东恩平)和自来水。按一定比例消化, 除去滤渣制成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液。

(2) 碳化 用钢瓶 CO_2 气体。用 pH 计与电导仪跟踪超重力旋转填充床反应器的整个反应过程的变化规律。

(3) 傅立叶红外光谱测定 在整个碳化反应过程设定的不同反应时间取样, 对浆料进行过滤并干燥制成粉末, 称取一定量的粉末与 KBr 研磨然后压成 1 ~ 2 mm 的薄片, 进行红外光谱测定。

(4) 透射电镜测定 取待测超细碳酸钙(浆料中碳酸钙的浓度约 0.8 mol/L) 样 1 ~ 3 滴在 10 mL 的称量瓶中用酒精稀释, 再用超声波分散 15 min。迅速取此用酒精分散的碳酸钙样滴在铜网上, 用透射电镜观测 CaCO_3 粒子的形貌及其大小。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱法对碳化过程的研究

图 2 为不同碳化时间取样制成粉末作 FTIR 红

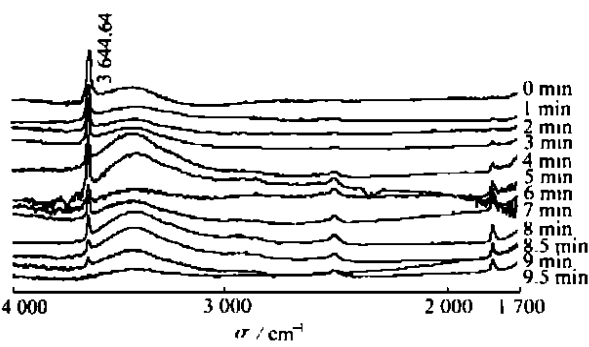


图 2 不同碳化时间的取样样品的红外光谱谱图

Fig. 2 Transform infrared at various stages of reaction

外光谱分析。从图 2 所见,在波数 $=3\ 637\text{ cm}^{-1}$ 位置产生尖锐游离羟基峰,随着反应的进行,CO₂ 的大量通入,羟基峰高度越来越低,这是因为 OH⁻ 与 CO₂ 反应, Ca(OH)₂ 浓度减小的缘故。反应到 10 min,羟基峰完全消失。在 $3\ 637\text{ cm}^{-1}$ 游离羟基峰与 Ca(OH)₂ 悬浮液的 OH⁻ 的浓度有很大的关系,以吸收峰面积来代替 Ca(OH)₂ 悬浮液的 OH⁻ 的浓度,得到 Ca(OH)₂ 质量分数 w_1 与碳化时间 t 变化曲线图(图 3)。从图 3 看到,由于通入的 CO₂ 与 Ca(OH)₂ 颗粒溶解生成的 OH⁻ 离子快速反应,曲线从 0~4 min 的斜率很大,OH⁻ 的浓度急剧减小。在

曲线的后半段,生成的 CaCO₃ 包覆在 Ca(OH)₂ 颗粒的表面,从而阻碍了 CO₂ 与 Ca(OH)₂ 反应,斜率减小,反应减缓,在 4.2 min 时出现一个转折点,即 OH⁻ 反应了 76 %左右。此时为了加快反应速度,可以增加 CO₂ 的通入量。

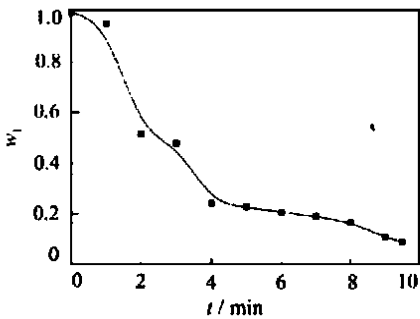


图 3 Ca(OH)₂ 浓度与碳化时间关系图

Fig. 3 Variation of concentration of Ca(OH)₂ with carbonation time

2.2 透射电镜对碳化过程的研究

图 4 是整个碳化过程的 TEM 照片。从图 4 可见,未通 CO₂ 前,Ca(OH)₂ 颗粒由无定形粒子聚集成团;通入 CO₂ 后,立刻在 Ca(OH)₂ 颗粒周围产生大量的针状物。反应到 2 min 时,针状物的长度为 1 μm 左右,这些针状物相互交叉搭接,溶液稠度增

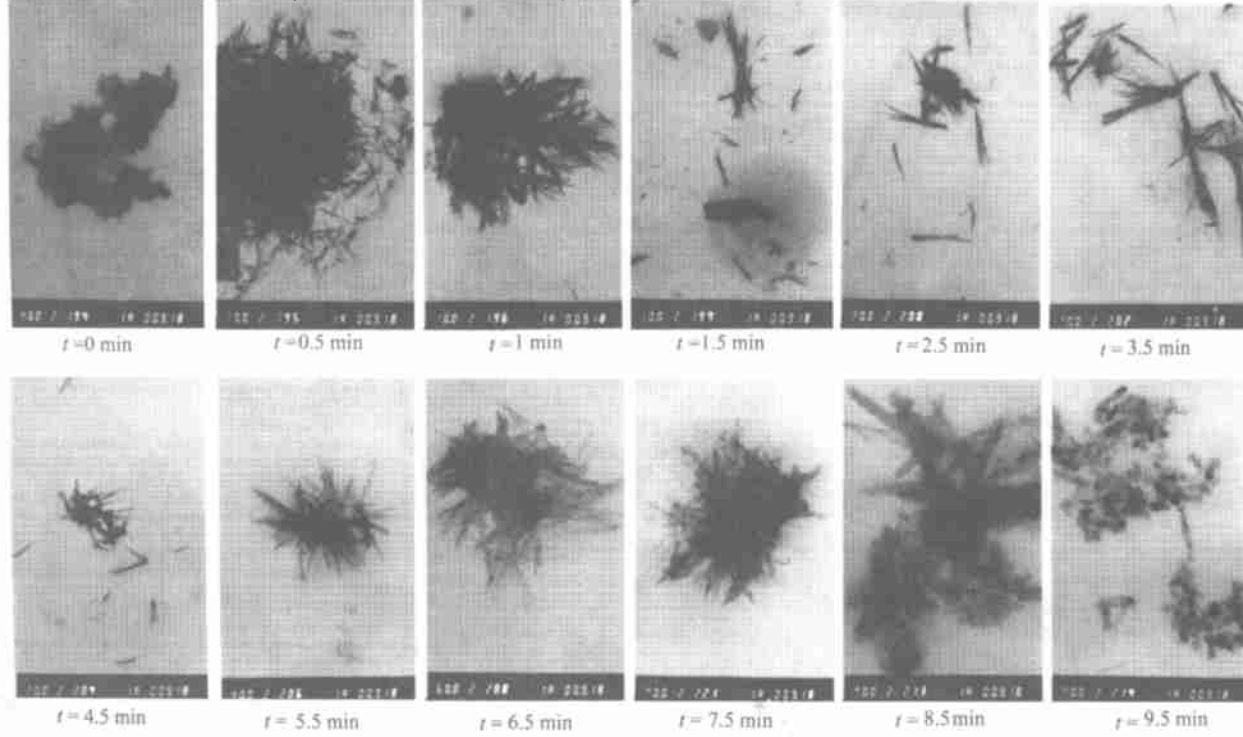


图 4 碳化过程不同取样时间的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photographs of the sample at different carbonation time

大,出现凝胶化现象。随着反应的进行,针状物长度减小,凝胶化现象消失。反应到 9.5 min 时,针状物断裂形成立方型 CaCO_3 。

3 结 论

(1) 在超重力旋转填充床反应器中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液在碳化时间为 9.5 min 时完全转化为 CaCO_3 。用傅立叶红外光谱法测定的时间点与 pH 计与电导仪测定值相符。

(2) 在超重力法碳化过程中,前 4 min $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的浓度与反应时间呈线性关系,此后反应速度减慢,

若提高 CO_2 压力可缩短反应时间。

(3) 从透射电镜得到验证, CaCO_3 的形貌及粒径与控制反应时间关系密切。

参 考 文 献

- [1] 诸葛兰剑,张士成,韩跃新.超细碳酸钙的合成及结晶过程.硅酸盐学报,1999(4):159~163
- [2] 王玉红,陈建峰,贾志谦.旋转填充床新型反应器中合成纳米 CaCO_3 过程特性研究.化学反应工程与工艺,1997(6):141~146
- [3] 顾燕芳,王松,胡黎明.超细 CaCO_3 合成过程中的形态控制.华东化工学院学报,1993,19(5):550~556

Synthesis of nanometer powder of CaCO_3 by high gravity technique () Determination of the best reaction time

ZHU Kai-ming¹⁾ LIU Chun-guang²⁾ RAO Guo-ying¹⁾ WANG Yur-hong²⁾
CHEN Jian-feng²⁾ WIESE Harm³⁾

(1) College of Science; 2) High Gravity Engineering and Technology Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3) Dispersion Research ZKD/N-B1, BASF AG, Ludwigshafen 67056, Germany)

Abstract: The carbonation for synthesis of nanometer calcium carbonate under high gravity was traced and measured by infrared method. The results obtained by this method accorded with that by using pH meter and conductometer. The final reaction time was also identical with the time at which the crystals of CaCO_3 transformed into cubic lattices observed by TEM morphology analysis.

Key words: high gravity; infrared; nano-particles of calcium carbonate

(上接第 62 页)

OPC solution strategy of flow industry CIMS real-time field data transmitting

ZHAO Hong HAH Jian-guo

(Institute of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The practical strategy and implementing mode for network-information integration between Field-control-system and Menage-network in constitution of industrial-technological-process CIMS based on OPC technology are introduced, which is a newly developed industrial standard specially for the field control system design.

Key words: CIMS; OPC; FCS; HIS