

# 超重力反应沉淀法制备碳酸钙的过程与形态控制

陈建峰, 刘润静, 沈志刚, 宋继瑞, 初广文

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

**摘要:** 采用 pH 计、电导率仪、XRD 原位检测了超重力反应沉淀法制备轻质碳酸钙的碳化过程及其动力学。研究发现, 碳化反应前期二氧化碳吸收为控制步骤, 碳化反应后期转化为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶解控制。同时发现在碳化过程前期有一明显的凝胶化现象, 此时的 pH 值和电导率出现突变。XRD 显示, 此时有新相生成。由于超重力环境下可以极大强化二氧化碳传质速率和微观混合, 碳化时间较传统的“碳化法”缩短 4 倍以上。结合过程控制, 通过选择不同的工艺操作参数和相应的晶形控制剂, 可以有选择性地控制碳酸钙的成核和生长, 成功地合成了具有不同粒径的立方、链锁、纺锤、针状、片状、球形、花瓣、纤维等 8 种不同形态的碳酸钙粒子。

**关键词:** 超重力; 碳酸钙; 形态控制; 合成

中图分类号: TQ127.13 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2002)04-0309-05

## 1 前言

碳酸钙作为一种无机化工产品, 在我国年产量已超过 200 万吨<sup>[1]</sup>, 广泛应用于橡胶、塑料、涂料、粘合剂、密封剂、油墨、造纸、医药和日用化学品等工业领域。近几年来, 随着各个行业的技术进步以及对产品性能的综合要求越来越高, 碳酸钙产品向专业化、超细化和功能化方向发展<sup>[2]</sup>。通过各种技术手段可以人为地调控一些对用户的应用技术而言是至关重要的物理性能, 如形状、粒径、粒径分布、表面特性、晶型、色泽、流变性能、触变性能、涂敷住留度等, 而碳酸钙粒子的形态特征(包括晶习、粒度、粒度分布等)在很大程度上决定了产品粒子的性能。碳酸钙外观形态的改变或改善对碳酸钙的用途有着重要的意义。不同行业对碳酸钙产品的形态有着不同的要求。某些特定的领域需要某种特定形态特征的粒子, 如: 用于电子陶瓷的  $\text{CaCO}_3$  要求高纯、微细、球形; 纺锤形(spindle)微细碳酸钙在造纸行业有着广泛的市场, 它可以改善纸张的印刷性能和光学性能; 链锁状的碳酸钙用于橡胶制品具有补强功能, 性能优于白碳黑; 而为了增加橡胶、塑料和纸张等的机械性能(增强、增韧、增加体积)和耐热性, 通常认为高比表面积[如盘状(plate)、棒状(rod)、针状(needle)或者纤维状(fiber)] $\text{CaCO}_3$  是比较合适的<sup>[3,4]</sup>。

北京化工大学在碳酸钙的制备方面独辟蹊径, 发明了一种在旋转床超重力条件下制备超细碳酸钙的方法<sup>[5]</sup>, 能生产出平均粒径在 10~100 nm 范围内可调控的超细立方形碳酸钙。本工作在此基础上采用 pH 计、电导率仪、XRD 检测了超重力反应沉淀法制备碳酸钙的碳化过程及其动力学行为。通过综合控制工艺操作参数和添加晶形控制剂等手段, 成功地制备出几种不同形态的碳酸钙粉体。为拓宽旋转床的应用及各种形态碳酸钙制备提供了一定的参考价值, 同时也可为不同行业提供不同形态的碳酸钙粉体, 满足它们的用途。

## 2 实验

实验流程如图 1 所示, 搅拌釜中的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  悬浮液经计量后, 通过液体分布器喷向旋转床转子内, 在离心力的作用下由旋转床内缘流向边缘。来自钢瓶的  $\text{CO}_2$  气体经气体流量计计量后, 进

收稿日期: 2002-02-04, 修回日期: 2002-03-22

基金项目: 教育部科学技术研究重大项目计划资助(编号: 重大 0202)

作者简介: 陈建峰(1965-), 男, 浙江宁波市人, 博士, 教授, 化学工程专业。

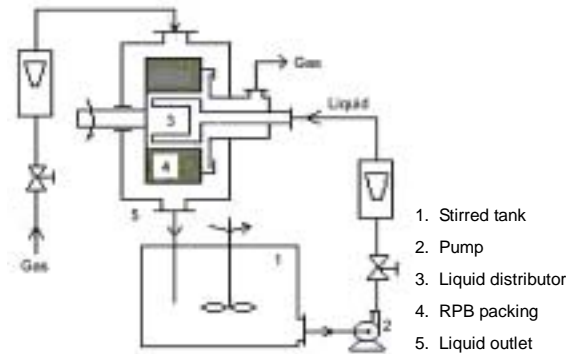


图1 实验流程示意图

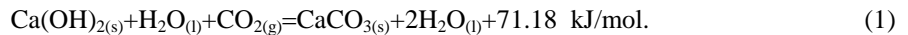
Fig.1 Flow diagram of the carbonation experiment of lime suspension

入旋转床,与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  悬浮液在一定的温度和转速下逆流接触发生反应生成  $\text{CaCO}_3$  沉淀,反应后料液进入搅拌釜(有温度控制装置),在搅拌釜和旋转床之间用泵循环,控制一定的气液比,超重力水平通过变频无级调速调控,当料液  $\text{pH}=6.8\sim 7.2$  时结束碳化反应. 利用  $\text{pHS-25}$  型  $\text{pH}$  计跟踪测定碳化反应过程中的  $\text{pH}$  值变化规律. 采用  $\text{DDS-12}$  数字电导率仪在线检测反应液的电导率. 采用  $\text{HITACHI H-800}$  型透射电子显微镜观测粒子形貌及大小,用日本岛津  $\text{XRD6000}$  型 X 射线衍射仪( $\text{Cu}$  靶)进行碳化过程晶型分析.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 碳化反应过程及动力学行为

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  悬浮液与  $\text{CO}_2$  气体碳化反应时,其热化学方程式可以表示为



根据水溶液的电离理论,在整个碳化反应过程中,存在以下四相:(1) 气相的  $\text{CO}_2$ ; (2)  $\text{CO}_2$  溶解于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  悬浮液后形成的含有  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  等离子的混合溶液;(3) 固相的  $\text{CaCO}_3$ ; (4) 固相的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . 其具体关系如图 2 所示. 从图可知,碳化反应在气-液-固多相体系中进行,它涉及到  $\text{CO}_2$  气体吸收、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  固体的溶解、 $\text{CaCO}_3$  的沉淀及  $\text{CaCO}_3$  粒子的成核、生长和凝并过程<sup>[6]</sup>.

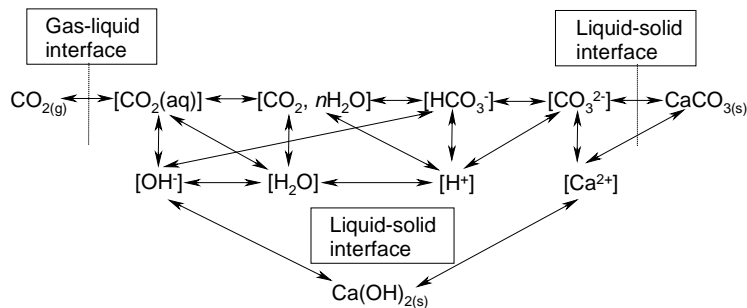


图2 碳化过程的四相关系示意图

Fig.2 The relationship of four phases present in the carbonation process

图 3 为超重力法碳化过程的  $\text{pH}$  和电导率随碳化时间的变化. 从图中可以看出,在通入二氧化碳气体 14 min 时(约占整个碳化反应时间的 80%),溶液的  $\text{pH}$  值只是在前 4 min 时有所降低,此为碳化过程中的凝胶化阶段. 在该时间段内,由于溶液过饱和度很高,  $\text{CaCO}_3$  粒子成核过程中形成大量的线性中间体<sup>[7]</sup>,构成网状结构,从而使体系的粘度升高,并定向吸附在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  颗粒表面阻止了  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的继续溶解,使得溶液  $\text{pH}$  值下降,电导率也随之下降. 随后很快恢复至初始值,基本保持不变,说明液相主体中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  浓度基本维持恒定,并接近其饱和浓度. 此过程碳化速

率恒定, 反应发生在气、液界面的液膜中, 过程速率受  $\text{CO}_2$  的传质控制. 在反应末期阶段(约占整个碳化反应时间的 20%), pH 值迅速下降, 溶液中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  浓度大大降低, 溶解速率迅速减小, 反应转移至液、固界面的液膜中发生, 过程速率受  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的溶解控制. 在反应末期电导率略有回升, 可能是有极少量的  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  发生反应生成  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  从而使电导率略有回升. 这和用普通的鼓泡反应器制备  $\text{CaCO}_3$  的过程特性一致. 另外, 从图中可以看出, 由于在超重力环境下,  $\text{CO}_2$  的传质得到了极大强化, 大大缩短了碳化反应时间(一般为 10~20 min), 而普通碳化法制备  $\text{CaCO}_3$  反应时间一般为 60~75 min. 故采用超重力碳化法可大大缩短碳化反应时间.

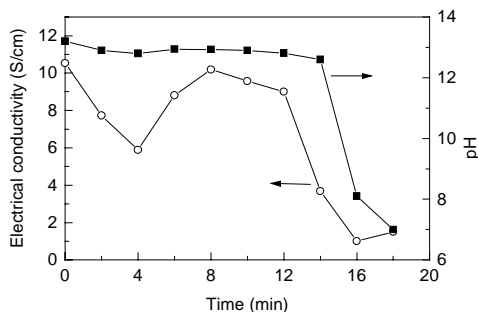


图3 电导率和 pH 随碳化时间的变化

Fig.3 Electrical conductivity and pH as a function of time

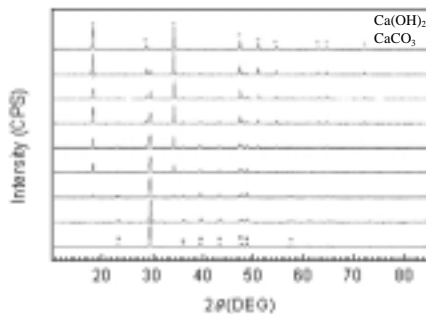


图4 碳化过程中不同碳化时间的 XRD

Fig.4 XRD patterns of samples in different carbonation periods

### 3.2 碳化过程 XRD 分析

在一定的气液比、温度和超重力水平、不同碳化时间测取 pH 值和电导率的同时, 取样制得粉末样品进行 X 衍射分析, 结果如图 4 所示. 图中最上方的 XRD 图谱为未碳化时的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的悬浮液经干燥后粉体的 XRD 图, 与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的标准谱图是一致的, 最下方的一条线是碳化结束时浆液经干燥后粉体的 XRD 图谱, 经对比与方解石型的标准谱图一致. 随着碳化反应的进行,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  不断地被消耗, 峰值减弱, 而新相在碳化反应不久很快产生, 这与电导率和 pH 值随碳化时间的变化趋势基本一致. 由于反应液的凝胶化过程, 使得溶液中的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  不能正常地离解而导致 pH 值和电导率降低, 随着反应的进一步进行, 方解石型碳酸钙的晶相开始出现, 反应液中固相为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$  两相组成, 当碳化至 pH 为 7 左右时,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  全部转化为结晶度很好的方解石型  $\text{CaCO}_3$ . 故反应后的悬浮液干燥后经 XRD 分析只有方解石型碳酸钙的晶相出现.

### 3.3 形态控制

粒子的形貌是决定其应用性能的一个重要参数, 应用体系不同, 要求的  $\text{CaCO}_3$  的形状不同. 碳酸钙晶体的形成过程包括两个阶段, 即晶核的形成(Nucleation)和晶核的长大(Growth), 已有不少文献报道了在搅拌釜中碳化反应的成核和生长速率, 目前较为公认的表达式为<sup>[8]</sup>

$$J_n = K_n (\sqrt{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - \sqrt{K_{sp}}})^n, \quad G = K_q (\sqrt{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - \sqrt{K_{sp}}})^q,$$

式中  $J_n$  为成核速率[个/( $\text{m}^3 \cdot \text{s}$ )]； $G$  为碳酸钙晶体线性生长速率(m/s)； $K_n$ ,  $K_q$  分别为成核和生长的速率常数, 其中  $n=4.2$ ； $K_n=107$ ； $q=2.0$ ； $K_q=8.06 \times 10^{-9}$ .

由此可见, 碳酸钙成核和生长都是非线性极强的快速过程, 过饱和度微小的变化, 将使成核和生长速率呈较大的变化, 而成核速率变化更大. 在超重力环境下, 可极大地强化相间传质和微

观混合,从而可以大大提高  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的溶解和  $\text{CO}_2$  吸收速率,使反应体系中的  $[\text{Ca}^{2+}]$  和  $[\text{CO}_3^{2-}]$  瞬间得以迅速提高,过饱和度提高,导致体系  $\text{CaCO}_3$  晶核数目大量增加,制备出了粒度小且分布均匀的立方形纳米  $\text{CaCO}_3$  产品.有关超重力法合成纳米颗粒的相关理论文献<sup>[9]</sup>已有报道.图 5(a)为在不添加任何晶形控制剂的条件下,采用超重力技术合成的纳米  $\text{CaCO}_3$  颗粒,平均粒径为 30 nm,且粒度分布窄.

对于其它形貌的  $\text{CaCO}_3$  粉体主要采用添加晶形控制剂来实现对  $\text{CaCO}_3$  的形貌控制.其原理为  $\text{CaCO}_3$  晶核的形成过程也是固体表面积激增的过程,从热力学角度考虑,体系为了降低能量,既使形成  $\text{CaCO}_3$  超微颗粒也将凝聚成大的  $\text{CaCO}_3$  颗粒,若在碳化的某个阶段加入晶形控制剂(或添加剂,通常是在凝胶化过程结束前加入),将起到两个方面作用:一方面,由于形成的  $\text{CaCO}_3$  微晶表面能很大、活性很高,可将晶形控制剂吸附于其表面,降低了  $\text{CaCO}_3$  微晶的表面自由能,使其能够稳定存在,从而得到纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子;另一方面,可以调节  $\text{CaCO}_3$  晶体的晶面能,控制各晶面的生长速率,某些晶面的生长受到了抑制,使其它晶面沿择优方向生长,从而得到不同形状的  $\text{CaCO}_3$  产品.图 5(b)~(h)为一组采用超重力法制备的其它各种形状的碳酸钙电镜照片.

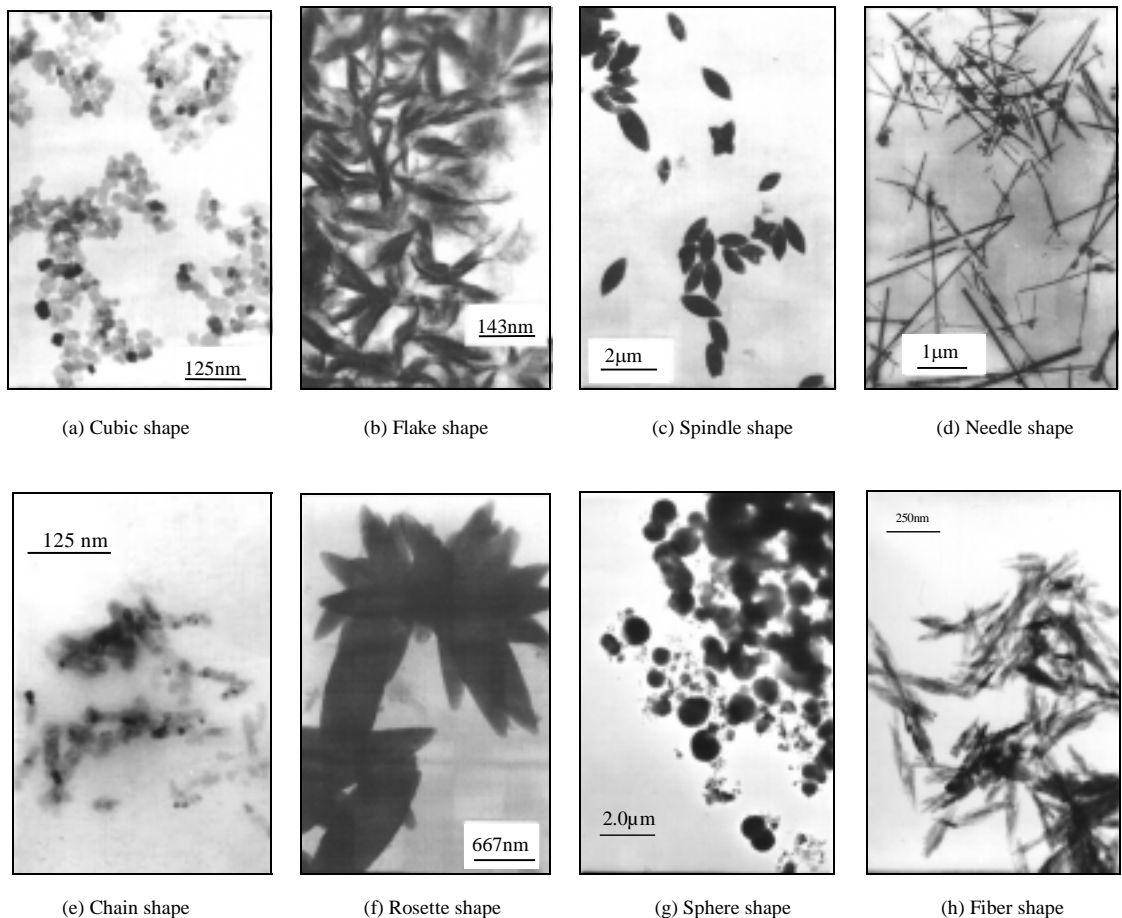


图 5 碳酸钙的电镜照片

Fig.5 TEM photographs of  $\text{CaCO}_3$  particles

## 4 结 论

(1) 对超重力碳化过程的研究表明, 碳化反应前期为  $\text{CO}_2$  吸收控制, 后期为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶解控制, 反应前期有一明显的凝胶化过程.

(2) 超重力法碳化时间较传统碳化法碳化时间缩短 4 倍以上.

(3) 在不添加任何晶体生长抑制剂的情况下, 可以制备出平均粒径为 15~30 nm、分布很窄、粒度可控性好的纳米碳酸钙.

(4) 在综合控制一定操作参数和加入晶形控制剂的情况下能够合成出立方形、链锁形、纺锤形、薄片状、玫瑰花瓣形、针状、球形和纤维状等 8 种具有不同形态、不同粒度的碳酸钙颗粒.

### 参考文献:

- [1] 姜世光. 国内外碳酸钙工业现状和中国碳酸钙工业面临的机遇与挑战 [A]. 中国无机盐工业协会, 中国化工信息中心. 中国无机盐工业协会碳酸钙分会会议资料 [C]. 2001. 35.
- [2] 胡志彤. 碳酸钙的生产与应用 [M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 2001. 4.
- [3] 郭金伙, 韩跃. 碳酸钙晶须结晶过程的研究 [J]. 矿冶工程, 1999, 19(4): 58-60.
- [4] 吴绍吟. 纳米碳酸钙在橡胶中的应用 [J]. 橡胶工业, 1999, 3: 146-151.
- [5] 陈建峰, 周绪美, 王玉红, 等. 超细碳酸钙的制备方法 [P]. 中国专利: ZL95105343.4. 1996-02-07.
- [6] 沈志刚. 超重力反应器中合成超细碳酸钙的过程与形态控制研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 1999. 22-23.
- [7] 刘春光, 朱开明, 王玉红, 等. 纳米  $\text{CaCO}_3$  合成及原位改性的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(5): 490-493.
- [8] 王玉红, 贾志谦, 陈建峰, 等. 超重力场中合成超微细  $\text{CaCO}_3$  的粒度控制研究 [J]. 材料科学与工程, 1998, 16(2): 65-67.
- [9] CHEN Jian-feng, WANG Yu-hong, GUO Fen, et al. Synthesis of Nanoparticles with Novel Technplogy: High-gravity Reactive Precipitation [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39: 948-954.

## High-gravity Reactive Precipitation Process and Morphology Control for Precipitated Calcium Carbonate

CHEN Jian-feng, LIU Run-jing, SHEN Zhi-gang, SONG Ji-rui, CHU Guang-wen

*(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)*

**Abstract:** Electrical conductivity, pH, and X-ray diffraction measurements were used to investigate the carbonation process and kinetics, of calcium carbonate synthesized using the high-gravity reactive precipitation process. Carbon dioxide adsorption was found to be the rate-controlling step during the initial stage of the carbonation process. In the later stage of the carbonation process, the rate controlling step was changed to dissolution of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . In addition, gelation occurred during the initial stage of the carbonation process, and marked changes in pH and electrical conductivity were observed in this period. XRD study on the intermediate product formed during this period exhibited unique crystal structure. As a result of the augmented  $\text{CO}_2$  mass transfer rate and the intensified micro-mixing under high-gravity environment, the time required for the carbonation process has reduced by 4 times as compared to the conventional carbonation process. The precipitated calcium carbonate with different sizes and shapes (cubic, chain, needle, flake, spindle, sphere, rosette and fiber) were synthesized by means of using different operating conditions and selecting different additives to control the nucleation and the growth of the calcium carbonate.

**Key words:** high-gravity; calcium carbonate; morphology control; synthesis