

超重力环境中合成微细晶须碳酸钙及其表征*

朱万诚^a, 陈建峰^{b**}, 王玉红^b

(a. 曲阜师范大学化工系, 曲阜 273165; b. 北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 在利用旋转产生的模拟超重力环境中, 以 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2$ 为反应物系, H_3PO_4 作为晶形控制剂, 控制气体流量 100 ~ 300 L/h, 液体流量 600 ~ 1000 L/h, 旋转床转速 600 ~ 1200 r/min, 碳化反应温度为 40 ~ 80°C, H_3PO_4 相对于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全反应所生成 CaCO_3 质量分数为 5% ~ 30%, 采用反应结晶法制备出了平均短轴为 80 ~ 250 nm、长径比为 10 ~ 25 的微细晶须碳酸钙. 制备等量的晶须碳酸钙, 超重力环境中所需碳化时间约为文献值的 1/36 ~ 1/18. 同时, 利用 TEM、XRD、TG-DTA 及元素分析等手段对产品粒子进行了表征. 结果表明, 所合成微细晶须碳酸钙为结晶态, 文石型含量达到 97.77%, 初始分解温度较常重力场中下降了 402°C.

关键词: 碳酸钙; 晶须; 微细; 超重力; 合成; 表征

中图分类号: TQ 127.13, TQ 028.42 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Ultra-fine Calcium Carbonate Whiskers in High-Gravity*

Zhu Wancheng^a, Chen Jianfeng^{b**}, Wang Yuhong^b

(a. Chemical Engineering Department, Qufu Normal University, Qufu 273165;

b. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Ultra-fine whiskers of calcium carbonate were successfully synthesized by reactive precipitation in high-gravity field generated by the rotating packed bed (RPB). In the experiment $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CO_2 were as reactants and H_3PO_4 was used as the morphology-control additive. Synthesizing the same amount of CaCO_3 whiskers, the needed carbonation time in the high-gravity field is 1/36 ~ 1/18 of that by the traditional technology reported in the literature. The ultra-fine CaCO_3 whiskers can be synthesized and well-controlled under the following conditions: the volumetric flow rate of gas 100 ~ 300 L/h and that of liquid 600 ~ 1000 L/h, rotating speed of RPB 600 ~ 1200 r/min, reaction temperature between 40 ~ 80°C and concentration of H_3PO_4 5.0% ~ 30%. The calcium carbonate whiskers have the mean shaft diameter of 80 ~ 250 nm and the average aspect ratio of 10 ~ 25 with the narrow distribution of both the mean shaft diameter and the aspect ratio. The properties of the product are characterized by means of TEM, electron diffraction, XRD, TG-DTA and elementary analysis. Electron diffraction analysis shows that the synthesized calcium carbonate whiskers have crystalline structure, while XRD analysis indicates that aragonite structure accounts for 97.77% in content of the final CaCO_3 whisker product. And TG-DTA analysis shows that the obtained product decomposes at 423°C, which is 402°C lower than that of the CaCO_3 obtained in the normal gravity.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20236020), Outstanding Youth Scientist Foundation of Beijing City (9558103500), and Nano Materials Technology Pte. Ltd., Singapore.

** Corresponding author, E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn Received 10 April 2003; in final form 8 October 2003.

Keywords Calcium carbonate , Whisker , Ultra-fine particles , High-gravity , Synthesis , Characterization

1 引言

碳酸钙是一种重要的无机化工产品,由于原料广、无毒性、填充量大、补强性能优良而广泛应用于塑料、橡胶、造纸、涂料等行业。碳酸钙具有方解石、文石、球霏石三种不同的晶型,而且可以通过在 CaCO_3 结晶过程中,向含有 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的混合溶液中添加某些阳离子或阴离子来控制。例如,向反应物系中添加 Mg^{2+} 或者加入有利于晶须状碳酸钙长度方向生长的磷酸系化合物都可以合成出性能稳定的文石型碳酸钙,而不是稳定的方解石相^[1,2]。具有文石型结晶相的碳酸钙容易形成针状(又称晶须状,whisker)外形^[3-5]。具有较大长径比的文石型晶须碳酸钙作为一种新型的晶须材料,是一种力学性能优异的新型复合材料补强剂,可大量应用于聚合材料以提高其力学性能^[6]。晶须碳酸钙的合成均是在常重力场中进行的,具有反应时间长(合成0.5 mol晶须 CaCO_3 约需3 h)、添加剂用量大(添加剂物质的量甚至超过初始反应物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 物质的量)、产品短轴较粗(0.5~3 μm)等缺陷^[3-8]。陈建峰等人发现在超重力环境下合成的颗粒具有粒度高度纳米化、分布较窄的优点^[9]。本工作首次在超重力环境中选用 H_3PO_4 作为晶形控制剂制备出了微细晶须碳酸钙,并对产品粒子进行了表征。

2 实验

2.1 样品的制备

消化:将工业级 CaO 与自来水在一定温度下消化,经过滤、除渣制成所需浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆液。

碳化: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化反应过程在旋转填充床超重力反应器^[10]中进行。 CO_2 采用钢瓶气体,液相循环。调节气体流量100~300 L/h,液体流量600~1000 L/h,旋转床转速600~1200 r/min,碳化反应温度为40~80 $^\circ\text{C}$, H_3PO_4 相对于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全反应所生成 CaCO_3 质量分数为5%~30%,并用PHS-25型酸度计跟踪碳化反应进程。

沉降:碳化结束后,用50 mL具塞量筒取样,以120次/分钟的频率振荡3 min,定容,计时,每隔一段时间记录一次沉降后浊液的剩余体积,据此作产物重力沉降曲线。

后处理:产品浆料经过滤、洗涤、喷雾干燥得到粉体产品。

2.2 测试仪器及方法

采用日本HITACHI公司H-800型透射电镜(TEM)观测晶体形貌、粒径及其变化,并进行电子衍射分析;采用日本岛津公司XRD-2000型X射线衍射仪进行晶体物相分析;北京光学仪器厂PCT-1A型TG-DTA仪进行热重差热分析。采用意大利CARLO ERBA 1106型元素分析仪进行产品粒子C元素测定。

3 结果与讨论

3.1 碳化反应过程pH值变化特性

控制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始浓度为65 g/L,总投料量为3.6 L。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化反应由PHS-25型酸度计跟踪。不同气量、温度及添加剂浓度条件下pH值随反应时间变化曲线显示出了相同的趋势,如图1所示。在反应初期, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液是过饱和溶液,有多少 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被反应掉就有多少 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体颗粒溶解到溶液之中,溶液中的 OH^- 浓度保持恒定,因而这一时期pH值保持相对稳定;当固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒几乎全部溶解后,反应掉的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 得不到补充,从而导致pH值随时间出现突变,其后迅速下降。当pH=7.6时停止通气,由于系统中残余 CO_2 继续参与反应,pH值会再下降一些。由于反应过程中少量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒表面被生成的 CaCO_3 固体颗粒包覆,随着搅拌的持续进行,这部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒逐渐溶解,导致溶液pH值下降到一个最低点后

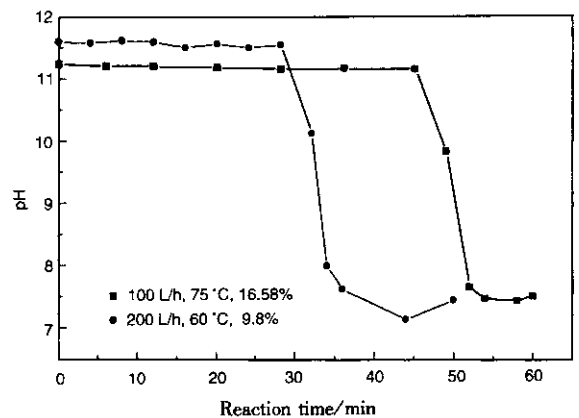


图1 不同气量、温度、添加剂浓度条件下pH值随反应时间的变化曲线

Fig. 1 Curves of pH changing with the reaction time under conditions of different gas flow rate, temperature and concentration of the additive

又出现一定程度的反弹。

从图 1 中还可以看出,采用 H_3PO_4 作为添加剂,在超重力环境中合成 3 mol 微细晶须 $CaCO_3$ 约需碳化时间 30~60 min. 与其他方法相比,合成等量晶须 $CaCO_3$,超重力环境中所需碳化时间约为文献值的 $1/36 \sim 1/18$ (合成 0.5 mol 约需 180 min^[7,8]).

3.2 TEM 及电子衍射分析

在最佳的条件下制备微细晶须碳酸钙,用透射电子显微镜观察晶体形貌,选取典型区域拍摄粒子 TEM 照片,同时选取该区域内单根微细晶须碳酸钙拍摄其电子衍射照片,如图 2 所示.可见,采用 H_3PO_4 作为晶形控制剂所制备的微细晶须碳酸钙粒子中间稍粗,两端细尖,表面光滑,呈明显的结晶态电子衍射花样。

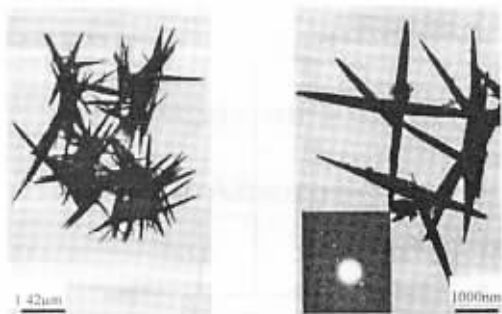


图 2 合成微细晶须碳酸钙 TEM 及电子衍射照片

Fig. 2 TEM & electron diffraction photos of ultra-fine $CaCO_3$ whiskers

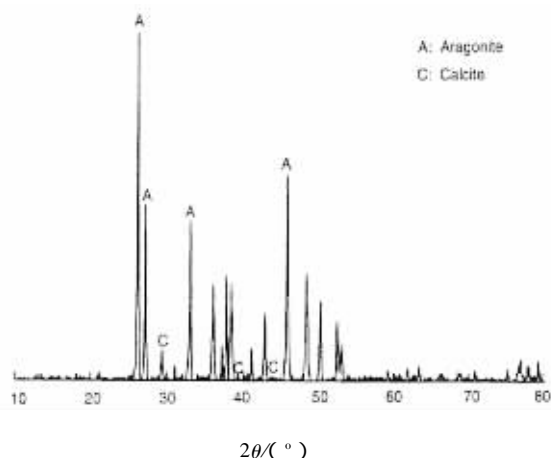


图 3 微细晶须碳酸钙 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of ultrafine $CaCO_3$ whiskers

3.3 XRD 分析

制备微细晶须碳酸钙干粉,进行 XRD 测试,结果见图 3.将 X 射线衍射图与 PDF 标准卡(PDF No :

41-1475, 05-0586)对照,可以看出产品主要为文石相($a = 0.4962$ nm, $b = 0.7968$ nm, $c = 0.5743$ nm),同时含少量方解石相($a = 0.4989$ nm, $c = 1.706$ nm).产品中文石型的含量可以根据下式进行量化^[11]:

$$y = 1 - 1/(1 + 3.9I_a/I_c)$$

式中, y 为文石相的计算质量分数; I_a 、 I_c 分别对应 XRD 谱图中文石、方解石相的最强特征谱线的积分强度.经计算得知,在超重力环境下以 H_3PO_4 为晶形控制剂,所制备的微细晶须碳酸钙中文石型含量可以达到 97.77%.

3.4 TG-DTA 分析

对产品进行 TG-DTA 分析,由 RSZ 热分析系统绘制曲线如图 4 所示.升温速率为 $10^\circ C/min$,氮气气氛.由图 4 可知,对应于 TG 曲线 AB 段部分,DTA 曲线出现了轻微放热峰,分析原因,可能是由于晶形控制剂的加入生成了少量的磷酸盐沉淀物,而这少量的磷酸盐沉淀物随着温度的升高逐渐分解,同时放出部分热量.磷酸盐沉淀物分解完成后,产品开始脱除所含少量结合水,DTA 曲线开始往下走,逐渐转为微弱的吸热.可见,TG 曲线 AB 段既有物理变化又有化学变化.TG 曲线 BC 段为化学过程,微细晶须碳酸钙从 B 点 $423^\circ C$ 开始发生热分解反应生成固体 CaO 和气体 CO_2 ,至 C 点 $789^\circ C$ 时基本分解完全,此阶段失重率为 41.17%,这一阶段 DTA 曲线出现了强的吸热峰.CD 段为分解结束后的物理平衡过程,此时 DTA 曲线也渐渐趋缓。

与一般重力场中合成 $CaCO_3$ 的分解温度 $825^\circ C$ 相比,采用 H_3PO_4 作为晶形控制剂所合成的微细晶须碳酸钙起始分解温度下降了 $402^\circ C$,下降幅度较大.主要原因是所合成的微细晶须碳酸钙粒子平均短轴较细,导致其表面效应显著,从而极大地提高了分解反应进行的趋势。

3.5 元素分析

对最佳条件下合成的微细晶须碳酸钙产品粒子进行元素分析.结果表明,产品中 C 元素质量分数为 10.87%.据此可判断,最终产品粒子中 $CaCO_3$ 的质量分数约为 90.58%.

3.6 短轴及长径比分布

超重力环境中以 H_3PO_4 作为晶形控制剂,在最佳的条件下合成微细晶须碳酸钙,制取电镜样品进行 TEM 分析,并选取多个典型区域拍摄粒子的电镜照片,统计分析产品粒子的短轴及长径比分布,如图 5 所示.可知,有 90% $CaCO_3$ 晶须的短轴平均直径为 $80 \sim 250$ nm,97.5% $CaCO_3$ 晶须的长径比为 $10 \sim$

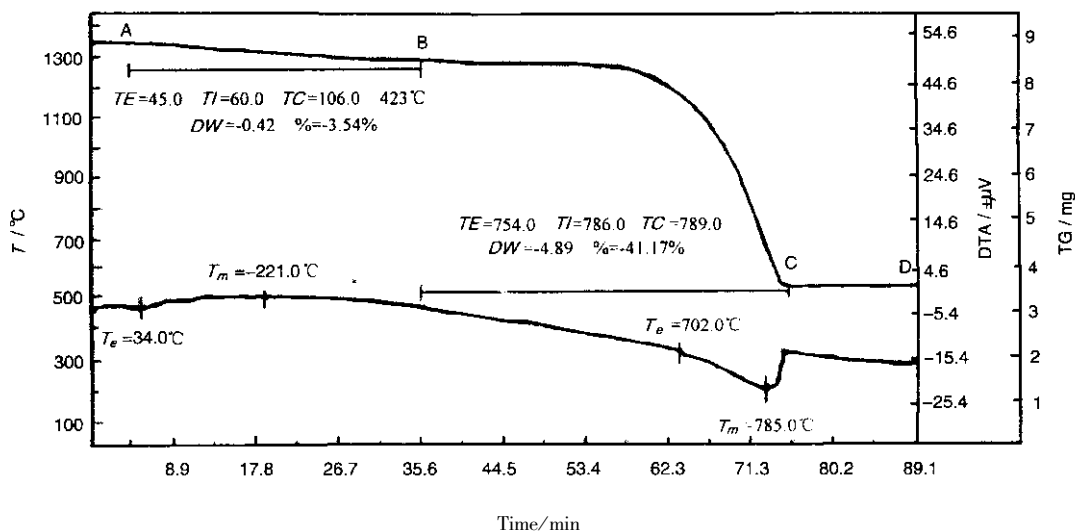


图 4 微细晶须碳酸钙 TG-DTA 曲线

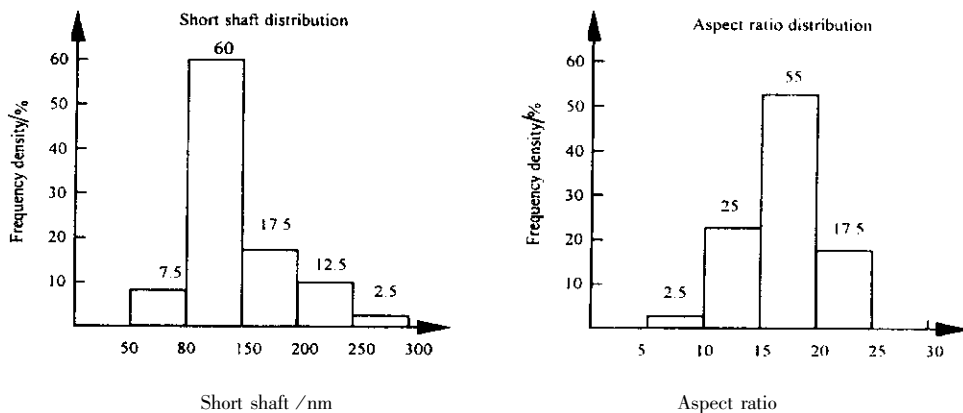
Fig. 4 TG-DTA curve of Ultra-fine CaCO_3 whisker

图 5 微细晶须碳酸钙短轴及长径比分布直方图

Fig. 5 Distribution columns of the short shaft and aspect ratio of the ultra-fine calcium carbonate whiskers

25, 可见产品粒子具有较窄的短轴及长径比分布。

4 结论

在超重力环境中以 H_3PO_4 为晶形控制剂, 合成出了平均短轴为 80 ~ 250 nm、长径比为 10 ~ 25 且短轴及长径比分布较窄的微细晶须 CaCO_3 , 所需碳化时间约为文献值的 1/36 ~ 1/18。所合成的微细晶须 CaCO_3 为结晶态, 其中文石型含量达到 97.77%。与常重力场中相比, 在超重力环境中所合成的微细晶须 CaCO_3 初始分解温度有很大程度下降。

参 考 文 献

[1] Sei-ichi SUDA, Satoshi ICHIKAWA, et al. *Inorganic Materials*, 1999, **6**: 354
 [2] Hiroaki Katayama, Himeji, Hiroshi Shibata, Akashi, Toshio Fujiwara, Himeji, US, 762161, 1991.
 [3] Kitano Y, Park K, Hood D W. *J. Geophys. Res.*, 1962, **67**: 4873

[4] Mccauley J W, Roy R. *Am. Mineral.*, 1974, **59**: 947
 [5] Wada N, Mmegaki T. *Gypsum & Lime*, 1993, **245**: 211
 [6] Yoshio Ota, Saburo Inui, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**: 1983
 [7] Ota Y, Inui S, Iwashita T, et al. *J. Ceramic Society of Japan*, 1996, **104**: 196
 [8] Liu Qingfeng (刘庆峰), Wang Zhuo (王茁), Shang Wenyu (尚文宇), et al. *Inorganic Chemicals Industry* (无机盐工业), 2000, **3**: 11
 [9] Jianfeng Chen, Yuhong Wang, Fen Guo, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**: 948
 [10] Zhu Wancheng (朱万诚), Wang Yuhong (王玉红), Chen Jianfeng (陈建峰). *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* (高校化学工程学报), 2002, **16**: 560
 [11] Bischoff J L, Fyfe W S. *Am. J. Sci.*, 1968, **266**: 65