

纳米碳酸钙制备过程中添加剂作用机理探讨

姜鲁华, 杜芳林, 张志[✉]

(青岛化工学院纳米材料研究所, 山东 青岛 266042)

摘要:采用鼓泡碳化法,在最佳反应温度、反应物浓度的条件下,考察了添加剂对产物形状及粒径大小的影响,得到了直径为 20~30 nm、长径比在 20 左右且分散性能良好的针状纳米碳酸钙,并对添加剂作用机理进行了分析。

关键词:纳米碳酸钙;针状晶体;添加剂;机理

中图法分类号:TQ132.32 **文献标识码:**A

文章编号:1008-5548(2002)05-0031-03

Study on Mechanism During Synthesis of Nanometer Calcium Carbonate

JIANG Lu-hua, DU Fang-lin, ZHANG Zhi-kun

(Qingdao Institute of Nanocry Stall ine Matexiak, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The additive is used to control the size and the shape of CaCO_3 . Needle-like nanometer CaCO_3 with the diameter of 20~30 nm and the aspect ratio of 20 are synthesized by introducing CO_2 to lime suspension under the optimum condition. The products are imparted high dispersibility. The mechanism of additive is studied.

Key words: nanometer CaCO_3 ; needle-like crystal; additive; mechanism

近年来,为适应经济高速发展的需要,粉体技术取得了长足发展,尤其在表面改性、粒径超细、晶体多样化等三方面加快了研究开发,同时纳米技术也得到了飞速发展。由于纳米碳酸钙优越的性能,尤其是针状和链状纳米碳酸钙以优异的补强性能,近年来在造纸、塑料、涂料、橡胶等行业,逐渐由传统的使用重质碳酸钙转向轻质碳酸钙和纳米碳酸钙。据研究,纳米碳酸钙的补强性能可与白炭黑不相上下。目前碳酸钙的制备朝着超细化、结构复杂化及表面改性技术的方向发展。为了得到性能优越的纳米碳

酸钙,国内外材料工作者针对粒径控制及表面改性采取了各种措施。其中依靠添加分散剂与结晶控制剂来控制碳酸钙晶粒的形状和大小是国内外研究的热点^[1~5],但目前为止,尚未有添加剂机理研究方面的报道。本文用硫酸作为添加剂,在优化条件下得到分散性良好的针状纳米碳酸钙,并利用 TEM 对添加剂作用机理进行了研究。

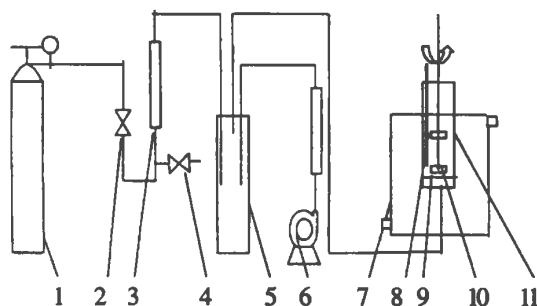
1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

JA2003 型电子天平;101-3 型干燥箱;空压机;日本 JEM-2000EX 型透射电镜;氧化钙(A·R·); CO_2 (罐装气体);硫酸(A·R·)。

1.2 实验装置图

实验装置示意图如图 1。



1. CO_2 气瓶 2. 流量阀 3. 旋转流量计 4. 阀 5. 气体混合罐
6. 空气压缩机 7. 水浴 8. 温度计 9. 气体分布器 10. 搅拌翅
11. 反应器

图 1 间歇鼓泡碳化法制备纳米碳酸钙流程图

1.3 实验条件

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度: 8% (质量分数)

CO_2 流量: 15~35 mL/min

添加剂: CaO 2% (摩尔分数)

反应温度: 18 °C

化灰温度: 60 °C

1.4 实验方法

称取 6 g 氧化钙,置于烧杯中,加蒸馏水消化,

收稿日期: 2002-03-25

(第 1 作者简介:姜鲁华(1974-),女,硕士研究生。Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

控制化灰温度，加蒸馏水至刻度。将配好的浆液冷却至室温，加入添加剂，搅拌均匀后，移入反应器，调节CO₂及空气的流速及流量，搅拌进行反应，水浴控制其反应温度为18℃。待反应进行至pH=7~7.5，停止反应。将反应液抽滤，滤饼在80℃干燥后得到疏松的、白度较高的纳米碳酸钙。

2 实验结果与讨论

2.1 添加剂对产物粒子形貌的影响

当不添加任何添加剂时，得到了形状很不规则的、粒径较大的碳酸钙粒子，如图2。

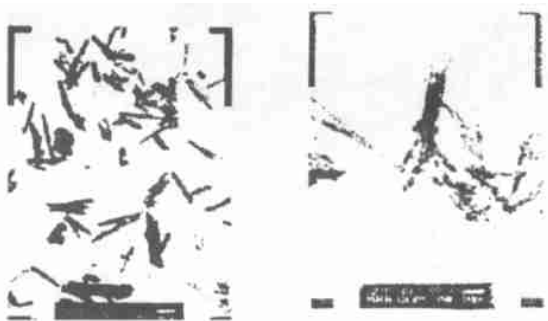


图2 轻质CaCO₃电镜照片(未添加任何添加剂)

以硫酸为添加剂，添加剂用量为氧化钙的2%(摩尔分数)时，得到了针状纳米碳酸钙。控制气体总流量不变(150 mL/min)，CO₂所占质量分别为10%和100%，取两次反应的反应液和干燥后的白色粉末少许，在电镜下观察，其电镜照片如图3、4。

2.2 添加剂作用机理分析

从电镜照片可以看出，添加剂的加入使得到的碳酸钙粒子呈均匀的针状，长径比从2~20大小不等。由此可见，硫酸作为添加剂加入反应液后，对粒子形状的控制起主要作用。这是由于SO₄²⁻具有强的吸附作用，使生成的碳酸钙分子有选择性地吸附



a(×25k) b(×50k)
反应液中CaCO₃粒子形貌 干燥产物中CaCO₃粒子形貌

图3 针状纳米碳酸钙电镜照片(CO₂含量10%)



(×25k) (×15k)
反应液中CaCO₃粒子形貌 干燥产物中CaCO₃粒子形貌

图4 碳酸钙电镜照片(CO₂含量为100%)

在晶粒上界面能较高的部位，最终形成具有一定形状的碳酸钙粒子。

另外，我们发现，当CO₂含量不同时，得到的实验结果截然不同。当CO₂含量为10%时，反应产液中碳酸钙形状和长径比都比较均一，得到的粉体形状和长径比也较均一，团聚较轻。而当CO₂百分含量为100%时，反应产液中粒子的针状形状已不很明显，基本上呈粒状和短链状分布于液体中，其粉体的TEM照片显示，干燥后粒子已聚集成为较常见的纺锤形。

这可能是由于当CO₂流量较低时(<10%)，反应液中CO₃²⁻过饱和度低，生成的CaCO₃分子的选择性吸附能力较高，生成的碳酸钙粒子具有均一的形状和长径比。随着CO₂流量的增加，反应液中CO₃²⁻过饱和度增加，使生成的CaCO₃晶粒选择性吸附能力降低，形成粒状和少量短链状碳酸钙粒子。

CO₂百分含量的大小对干燥产物的形貌也有很大影响。当CO₂含量小于10%时，干燥产物为疏松粉体，在电镜下观察分散性较好，且保持针状不变；而当CO₂含量大于10%时，其粉体的团聚程度较为严重，当CO₂含量为100%时，干燥产物已团聚得相当严重，成为坚硬的块状。这是由于反应产液中粒子具有较大的自由能，干燥时粒子有很强的聚集能力，导致产物成为能量上较稳定的纺锤形。

3 结 论

(1)添加剂硫酸的加入使碳酸钙分子有选择性地沿晶面能高的部位生长，最终得到针状纳米碳酸钙；

(2)CO₂含量对产物的形貌有很大影响，CO₂含量低(<10%)时产物的形状和长径比较为均一，而

高的 CO_2 含量会破坏碳酸钙微晶的选择性生长,使产物生长为纺锤形。

[参考文献]

- [1] 胡留明,刘长让,卢月梅,等.超细活性碳酸钙的制备研究[J].河南化工,1992,(3):11—12.
[2] 王蔚玲,孙铭良,李新海.操作条件对碳酸钙产品粒径和形态的

- 影响[J].江苏化工,1997,25:18—20.
[3] 郑 岚,卫志贤,刘荣杰.立方形超细碳酸钙的制备研究[J].无机盐工业,1998,30(6):5—7.
[4] 刘荣毅,张培新,张新芸.合成超微细碳酸钙的非稳态碳化反应过程[J].化工冶金,2000,21(3):231—234.
[5] 王炼石,孙 宁,唐强来,等.超细碳酸钙的合成及对丁苯橡胶的补强研究[J].广东化工,1990,(3):17—21.

MCGM '2003 第六届国际粉体检测与控制学术会议

征 文 通 知

第六届国际粉体检测与控制学术会议(MCGM '2003)将于 2003 年 8 月 20 日至 22 日在中国上海召开。本次会议由国际粉体检测与控制联合会(IFMCGM)发起,中国颗粒学会、中国仪器仪表学会,中国计量学会合作发起,东北大学、上海宝山钢铁股份有限公司联合承办。

一、征文范围

●所有关于颗粒、块(状)、浆(液)等粉粒物料参数的测量,包括温度、密度、压力、湿度、流量、含水量、粘性、膨胀度、位置、尺寸、重量、形状、分布等;

●采矿和矿物工业中原料开采、粉碎、运输、筛分、浮选、精选等工艺的过程控制;

●冶金工业中原料制备、火冶法、烧结等工艺的过程控制;

●水泥及陶瓷工业中原料制备、培烧、填料、烘干等工艺的过程控制;

●煤炭制备中研磨、输送、流化床等工艺的过程控制;

●石油、化工、医药、造纸、食品、纺织、水处理、粉尘处理等有关粉粒物料的过程控制;

●工业过程成像技术及其应用;

●其它有关粉体、颗粒、浆(液)材料的测量与控制的理论研究或实际应用题目。

二、征文要求

(1)论文应具有较高学术或应用价值,表达清晰,未公开发表;(2)提供 400 字左右的中英文摘要,包括论文题目,作者姓名,单位,主要标题,指定联系作者和其完整的通信地址,邮编,电话,传呼,手机,E-mail 地址;(3)受各类基金资助的论文,请注明项目名称及编号;(4)版权纠纷,作者自负。

三、重要信息

本次会议论文集将被 ISTP 收录。

会议相关信息和进一步要求,请浏览《沈阳测控信息网》,网址:www.syias.org.cn。

四、重要日期

论文摘要提交截止日期:2003 年 1 月 15 日。

论文录用通知发出日期:2003 年 3 月 15 日。

论文全文提交截止日期:2003 年 4 月 15 日。

五、投稿地址

沈阳市铁西区南十三路 1 号 29 信箱(邮编 110023)沈阳市仪器仪表与自动化学会 贾冬娜收。电话:024—25415320,25691417 传真:024—25415320

电子信箱:webmaster@syias.org.cn,webmaster@meeting.org.cn。

国际粉体检测与控制联合会

2002 年 9 月 20 日