



作者简介:王玉红,男,汉族,1965年2月出生于四川省绵阳市。1998年7月在北京化工大学获博士学位。自1989年以来一直从事有关超重力技术方面的基础及应用研究,发表论文10余篇,国家发明专利2项。

超重力反应结晶法制备纳米碳酸钙颗粒研究

王玉红 陈建峰

(北京化工大学超重力工程技术研究中心,北京 100029)

摘要 以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬液和 CO_2 气体在超重力反应器(旋转填充床反应器)中进行碳化反应制备纳米立方形碳酸钙为研究对象,实验研究了超重力加速度 g ,液体循环量 L ,气体流量 G , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始浓度等操作条件对产物粒度及其分布、碳化反应时间的影响。结果表明:利用超重力反应结晶法可以制备出平均粒度为 $15\sim 40\text{nm}$ 、分布较窄的 CaCO_3 ,碳化反应时间较传统方法缩短约 $4\sim 10$ 倍。

关键词 超重力反应结晶法;纳米材料;碳酸钙

碳酸钙作为一种重要的无机化工产品,广泛用于油墨、涂料、橡胶、塑料、造纸、纺织品、密封剂、胶粘剂、日用品、化妆品、医药、食品、饲料等行业。以往,微米级的碳酸钙主要用作填充剂,仅起增量及降低成本的作用。近年来,由于微细化及表面处理技术的发展,纳米级碳酸钙添加到橡胶、塑料中具有明显的补强作用,而且该产品的应用领域仍在不断扩大,并向专业化和精细化发展,因此开发超细碳酸钙制备的新工艺有重要的理论意义和应用价值。

国内外普遍采用间歇操作碳化法制备轻质碳酸钙。碳化过程属于多相反应过程,主要包括3个步骤,即相间传质、碳化反应和结晶。由于化学反应本身速率很快,因此 CO_2 气体的吸收与固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解过程就成为过程的控制步骤,而且 CO_2 的吸收还是整个过程的主要控制步骤^[1-3]。现有的制备方法中,强化 CO_2 吸收传质过程始终是一个未能很好解决的难题,其制备轻质碳酸钙存在如下不足:产品粒度不够超细化、粒度分布宽且难于控制、不用批次产品质量重复性差、碳化反应时间较长以及工业放大困难。要解决这些难题,必须从根本上强化反应器内的传递过程和微观混合过程^[4,5],并将碳酸钙成核过程与生长过程分别在两个反应器中进行,即将反应成核区置于高度强化的微观混合区,宏观流动型式为平推流,无返混(超重力反应器);晶体生长区置于宏观全混流区(带搅拌的釜式反应器)。与传统的碳化法所采用的工艺相比,这种组合工艺确保了结晶过程满足:较高的产物过饱和度、产物浓度空间分布均匀、所有晶核有相同的生长时间等要求。1989年以来,北京化工大学超重力工程技术研究中心一直从事

能够极大地强化传递与复相反应过程的新技术——超重力场技术的研究,并已将该技术用于传统的以传递为控制步骤的过程,可以对过程进行数量级上的强化。这为纳米碳酸钙的制备提供了技术保证。

本文以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液和 CO_2 气体在超重力反应器(旋转填充床反应器)中进行碳化反应制备纳米立方形碳酸钙为研究对象,实验研究了操作条件(超重力加速度 g_r , 液体循环量 L , 气体流量 G , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始浓度等)对碳化反应时间、粒度及其分布的影响,以期把超重力技术应用于纳米材料的制备,拓宽超重力技术的应用领域作些探索性工作。

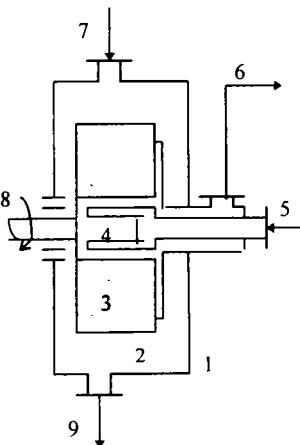
1 实 验

1.1 实验装置

图 1 为超重力反应器结构示意图。该反应器主要由外壳、转子、填料、液体分布器、气液相进出口等组成。液相经液体分布器喷向填料层内缘,在离心力作用下由填料层内缘流向外缘。气相靠压力梯度由填料层外缘流向内缘。在填料层内气液两相逆流接触、反应。

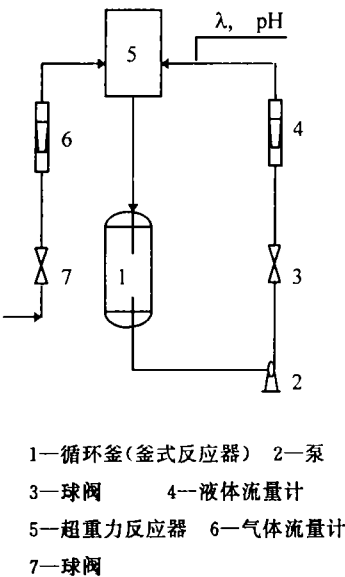
1.2 实验流程

图 2 为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液碳化反应过程的实验流程简图。来自钢瓶的 CO_2 气体经气体转子流量计 6 计量进入超重力反应器 5。循环釜 1 中的悬浊液经循环泵 2、液体转子流量计 4、液体分布器喷向填料层内缘,在离心力作用下在填料层内与 CO_2 气体逆流接触并进行反应,产物流向循环釜 1。整个碳化反应期间, CO_2 气体连续通入, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液是一次性加入,悬浊液相(以下简称液相)循环操作。



1—外壳 2—转子 3—填料
4—液体分布器 5—液体进口
6—气体出口 7—气体进口
8—转轴 9—液体出口

图 1 超重力反应器结构示意图



1—循环釜(釜式反应器) 2—泵
3—球阀 4—液体流量计
5—超重力反应器 6—气体流量计
7—球阀

图 2 碳化反应实验流程简图

1.3 实验方法

纳米立方形碳酸钙的合成实验主要包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液的制备和碳化反应。

(1)消化与精制:基本原料为生石灰(工业级 CaO 或分析纯 CaO)和自来水。按一定灰水

比,在一定温度下消化,经标准筛过滤除渣,制成一定浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆液。

(2)碳化:碳化反应主要在超重力夹套式反应器中进行。 CO_2 采用钢瓶气体,液相循环,夹套中通有冷却介质以控制反应系统温度。安装在超重力反应器入口处的酸度计和电导率仪分别测定碳化反应过程中溶液 pH 值及电导率变化规律,并配用 2 台台式自动记录仪记录。酒精温度计分别测定反应器进出口气液相的温度以及进出超重力反应器夹套的冷却介质的温度。当 pH=7 时,停止通气,反应结束。

(3)用透射电子显微镜(TEM)观察粒子的形貌并测定其大小。用电子衍射及 X—射线衍射仪(XRD)测定晶体结构。

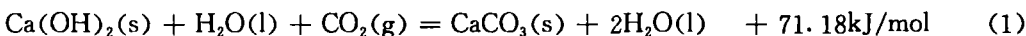
1.4 实验范围

各操作参数变化范围为:

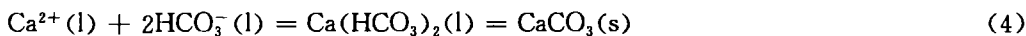
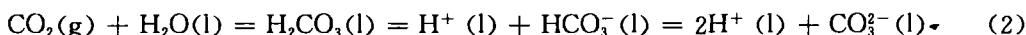
$g_r/(\text{m/s}^2)$	21.93~4869.22	$c_{\text{Ca}(\text{OH})_2\text{in}}/(\text{kg/m}^3)$	18~110
G/L	0.0812~4.87	批处理量(初始悬浊液体积, L)	3

1.5 碳化反应过程原理

氢氧化钙悬浊液与二氧化碳气体碳化反应时,其热化学方程式可以表示为^[6]



根据水溶液的电离理论,该碳化反应系按下列步骤进行:



从上述过程可知,碳化反应在气—液—固多相体系中进行,它涉及到 CO_2 气体吸收、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体的溶解、 CaCO_3 的沉淀及 CaCO_3 粒子的成核、生长和凝并过程。目前,国内外较为公认的观点认为^[1~3],整个碳化反应的主要控制步骤为 CO_2 传质吸收过程。

2 实验结果与讨论

2.1 超重力加速度 g_r 对碳化过程的影响

2.1.1 g_r 对碳化反应时间 t_R 的影响

图 3 是 t_R 随 g_r 变化曲线。从图中可知,随着 g_r 的增加, t_R 总体上呈减小趋势,尤其是当 g_r 取值较小时, t_R 的减小趋势非常明显。而当 g_r 增大一定值后, t_R 的减小明显变缓。

已有的实验研究表明, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液与 CO_2 气体的碳化过程是传递控制过程。在碳化反应前期,过程速率主要由 CO_2 的吸收速率决定;在碳化反应后期,过程速率主要由固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解速率决定。因此,强化碳化反应过程中 CO_2 的吸收和/或固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解过程,均能提高过程总的宏观速率,从而缩短碳化反应时间。

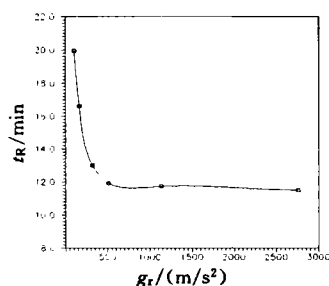
旋转床超重力场技术的基础研究表明^[5,7~9],超重力反应器中转子填料层的传质分为两个区,即进口端区和主体区。在进口端区,液体以喷口速度(径向)进入旋转的填料,在前进中被填料撞击,至离内缘径向距离约 10mm 左右,液体的切向速度由零转变为与转子基本相同。在这

一碰撞过程中,液体分散、飞溅形成细小的液滴(称为液体的微滴化),它提供了很大的相界面面积,且由于粘附在填料表面的液膜厚度在离心运动产生的巨大剪切作用下变薄,液膜传质阻力变小,使传质速率大大提高。尽管进口端的厚度只有 10mm 左右,但在该区域内的传质量约占总传质量的 70%~80%。液体在填料层主体区的流动近似于平推流。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 气体的多相反应发生在相界面上,反应速率同反应物移向界面和产物离开界面的扩散过程紧密相关。超重力反应器为涡流扩散过程的强化提供了条件,使整个反应的宏观速率明显提高。但是,当超重力加速度 g_r 增大到一定值后,液体微滴化作用增强的幅度趋缓,致使 CO_2 的吸收和固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解的强化增长的幅度也减缓,从而 t_R 随着 g_r 变化也趋缓。与传统的在搅拌釜中进行的碳化反应过程相比⁽²⁾,超重力反应器中碳化反应时间约缩短了 4~10 倍。

2.1.2 g_r 对产物平均粒度及其分布的影响

图 4 是产物 CaCO_3 的平均粒度 d_p 随 g_r 的变化规律曲线。从图中可知, d_p 随 g_r 的增加而减小。这是因为, g_r 的增加,过程宏观速率增加,使反应体系 CaCO_3 过饱和度增加,成核晶粒数目增加,晶粒变小。同时,产物过饱和度空间分布均匀,晶核生长时间变短,产物粒度分布也变窄,如图 5 所示(σ 为粒度分布的无因次方差)。



$$G/L = 1.353 \quad c_{\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{in}} = 73 \text{ kg/m}^3 \quad T = 294 \text{ K}$$

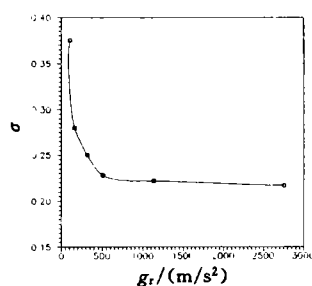
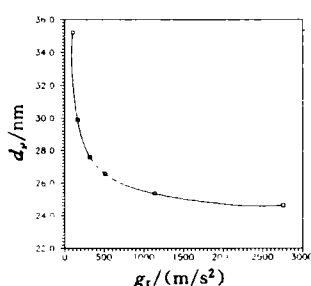


图 3 g_r 对碳化反应时间 t_R 的影响

图 4 g_r 对产物平均粒度的影响

图 5 g_r 对产物粒度分布的影响

2.2 循环液体体积流量 L 和气体体积流量 G 对碳化过程的影响

2.2.1 L 对 t_R 的影响

图 6 为 t_R 随着 L 变化曲线。图中表明;随着 L 的增加, t_R 呈减小趋势。

碳化反应过程中,增大 L 有利于增加气液传质系数,强化传递过程,因而缩短碳化时间。

2.2.2 L 对 d_p 和 σ 的影响

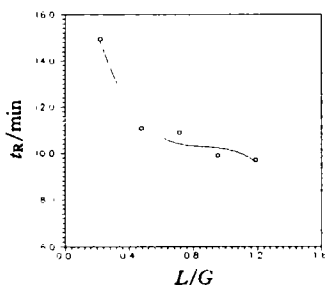
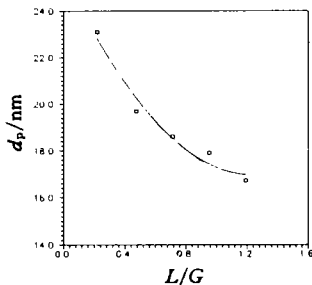
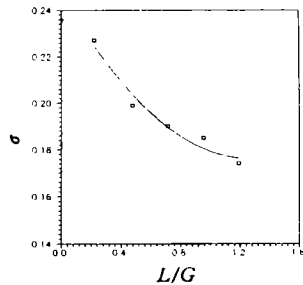
增加 L ,有利于超重力反应器中填料层内液相的均匀分布,增加局部反应区内产物过饱和度和,使成核、生长速率加快,成核数量增加,产物平均粒度变小,粒度分布变窄,如图 7 和图 8 所示。

气体体积流量 G 对碳化过程的影响与循环液体体积流量类似。

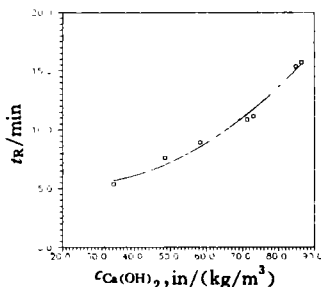
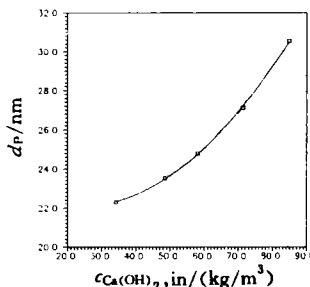
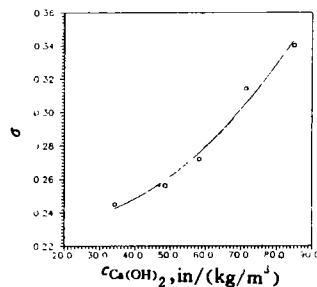
2.3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始浓度对碳化过程的影响

2.3.1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始浓度对 t_R 的影响

图 9 是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始浓度对 t_R 的影响规律图。从图中可知,随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始浓度的增

图 6 L/G 对 t_R 的影响(G 一定)图 7 L/G 对 d_p 的影响(G 一定)图 8 L/G 对 σ 的影响(G 一定)

$$g_r = 4869.22 \text{ m/s}^2 \quad c_{\text{Ca(OH)}_2, \text{in}} = 66.11 \text{ kg/m}^3 \quad T = 291 \text{ K}$$

图 9 $c_{\text{Ca(OH)}_2, \text{in}}$ 对 t_R 的影响图 10 $c_{\text{Ca(OH)}_2, \text{in}}$ 对 d_p 的影响图 11 $c_{\text{Ca(OH)}_2, \text{in}}$ 对 σ 的影响

$$G/L = 1.353 \quad g_r = 4869.22 \text{ m/s}^2 \quad T = 293 \text{ K}$$

加,碳化反应在时间 t_R 增大。这是因为碳化反应过程中, Ca(OH)_2 悬浊液是一次性加入,增加 Ca(OH)_2 初始浓度相当于增加反应物总量,在其它条件相同的情况下,这会引起反应时间的延长。

2.3.2 Ca(OH)_2 初始浓度对产物粒度及其分布的影响

图 10,图 11 分别是 Ca(OH)_2 初始浓度对产物粒度及其分布的影响规律图。从图中可知,随着 Ca(OH)_2 初始浓度增加,产物粒度增加,分布变差。

在其它操作参数不变的情况下,增加初始浓度相当于增加反应过程中 Ca(OH)_2 对 CO_2 的过量程度,这有利于 CO_2 的完全反应,形成更高的过饱和度,加速 CaCO_3 的成核和生长。 CaCO_3 成核速率的增加,有利于新生成更多的晶核,使产物粒径变小。 CaCO_3 生长速率的增加,使晶核长得更大,晶体粒度变大。同时, Ca(OH)_2 初始浓度的增大,不仅使碳化反应时间延长,晶核生长时间增加,而且由于其体系粘度明显增大,碳化过程中出现凝胶化现象较严重,而且持续时间长,阻碍了晶核粒子的运动,为粒子的凝并生长提供了可能,从而使产物粒子粒度变大、分布变宽。以上几个方面影响的综合结果致使随着 Ca(OH)_2 初始浓度的增加,产物粒度变大、分布变差。

2.4 产物粒子的晶体结构与性能表征

2.4.1 电子衍射与 XRD 分析

对碳化反应制得的 CaCO_3 粒子进行电子衍射分析,其结果表明产物粒子呈现出多晶环状衍射花样。将产物粒子的 XRD 结果同 JCPDS 标准卡对比,可以确定纳米立方形 CaCO_3 粒子为方解石晶型,属于六方晶系,其晶体常数为:晶轴单位为 $a_1 = a_2 = b = 4.989 \text{ \AA}$, $c = 17.062 \text{ \AA}$;

晶轴角为 $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ 。该晶体结构同普通碳化法合成的产物相同。

2.4.2 TG 与 DTA

从纳米立方形 CaCO_3 粒子的 TG(热重)和 DTA(差热分析)曲线图可以看出,当温度达到 270°C 时,颗粒的吸附水几乎已完全失去,其失水率约 2.7%,温度为 630°C 时,纳米立方形 CaCO_3 开始分解为 CaO 和 CO_2 , 790°C 时分解完全,此阶段失重率为 42%,出现强吸收热峰。与普通“碳化法”合成的 CaCO_3 粒子在 825°C 才开始分解相比,其开始分解温度下降了 195°C ,这是纳米粒子表面效应影响的结果。对于 CaCO_3 的热分解反应



过程的标准自由焓变化为

$$\Delta G_{T,P} = G_{\text{CaO}} + G_{\text{CO}_2}^\circ - G_{\text{CaCO}_3}^\circ \quad (8)$$

式中 $G_{\text{CaCO}_3}^\circ = G_{\text{CaCO}_3}^\circ + G_{\text{CaCO}_3}^\circ$, $= G_{\text{CaCO}_3}^\circ$ 表示不考虑 CaCO_3 表面特性时的自由焓, $G_{\text{CaCO}_3}^\circ$ 表示 CaCO_3 表面过剩自由焓。对于普通碳化法制得的 CaCO_3 粒子来说,由于粒子粒度相对较大,比表面积较小,处于表面层的 CaCO_3 分子占总分子数的比例较小, $G_{\text{CaCO}_3}^\circ$ 数值很小,它对 $G_{\text{CaCO}_3}^\circ$ 贡献很小,可以忽略不计。而用超重力反应结晶法制得的纳米级 CaCO_3 粒子,其比表面积较大,处于表面层的 CaCO_3 分子占总分子数的比例较高,粒子的表面能较高, $G_{\text{CaCO}_3}^\circ$ 可以达到一个较大的数值,使 $G_{\text{CaCO}_3}^\circ$ 取得较大值, $\Delta G_{T,P}$ 变得更小,反应趋于更易进行,从而表现为 CaCO_3 开始分解温度下降。

3. 结 论

通过上述实验研究工作,可得到如下结论:

(1)超重力反应结晶法制备纳米立方形 CaCO_3 过程中,由于 CO_2 吸收传质过程为整个碳化过程的关键步骤,因此强化 CO_2 在液相中的传质速率是提高整个过程速率的有效途径。同时,由于溶液中的 CO_3^{2-} 是通过 CO_2 的化学吸收而生成的,因此控制 CO_2 的吸收速率也是控制体系中 CaCO_3 过饱和度高低的有效手段之一;

(2)操作参数 $g_r, L, G, c_{\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{in}}$ 等均要影响碳化反应过程;

(3)超重力反应结晶法的碳化反应时间较传统的“碳化法”缩短 4~10 倍;利用超重力反应结晶法可以制备出平均粒度为 15~40nm、分布较窄的纳米立方形 CaCO_3 产品;

(4)纳米立方形 CaCO_3 的晶体结构为方解石晶型,属六方晶系。该晶体结构与普通碳化法合成的产物相同;

(5)纳米立方形 CaCO_3 颗粒因表面效应显著,其热分解温度下降了 195°C 。

参 考 文 献

- 1 Juvkar V A, Sharma M M. Absorption of CO_2 in a suspension of lime. Chem Eng Sci., 1973, 28: 825~837
- 2 顾燕芳, 王 松, 胡黎明, 等. 超细碳酸钙合成过程中的形态控制. 华东化工学院学报, 1993, 19(5): 550~556
- 3 王玉红, 陈建峰, 贾志谦, 等. 旋转填充床新型反应器中合成纳米碳酸钙过程特性研究. 化学反应工程与工艺, 1997, 13(2): 141~147
- 4 陈建峰. 混合-反应过程的理论与实验研究: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 1992
- 5 王玉红. 超重力反应结晶法合成纳米碳酸钙过程及中试放大研究: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 1998
- 6 周有英. 无机盐工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1995
- 7 王玉红. 旋转床超重力场装置的液泛与传质特性研究: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 1992
- 8 郭 锴. 超重力转子填料内液体流动的观测与研究: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 1996

9 竺洁松. 旋转床内液体微滴化对气-液传质强化的作用:[博士学位论文]. 北京:北京化工大学, 1997

Study on Synthesis of Nanometer Cubic Calcium Carbonate by High-Gravity Reactive Precipitation

Wang Yuhong Chen Jianfeng

(Center of High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The synthesis of nano-sized cubic CaCO_3 by the high-gravity reactive precipitation in a rotating packed bed reactor (RPBR) were studied. The effects of high gravity acceleration, liquid flow volumetric rate, gas flow volumetric rate and initial concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the carbonation reaction time and the mean particle size and variance of particle size distribution of CaCO_3 were investigated. The results showed that the CaCO_3 particles with the mean size of 15~40nm and very narrow size distribution were produced, and the carbonation reaction time is 4~10 folds shorter than that of using conventional carbonation method.

Key words high-gravity reactive precipitation; nanometer; calcium carbonate

第四届全国超微颗粒学术交流会召开

第四届全国超微颗粒学术交流会于1998年10月7~9日在北京清华大学召开,有来自全国17个省市的50余名代表出席了会议。会上共录用发表了论文47篇,其中大会报告3篇。此次会议主题明确、集中,与会人员精干,剪表性强,均为国内在超微颗粒研究开发方面做过相当工作并具备一定基础的单位代表,其中具有教授、研究员职称者达28人。论文涵盖了超微颗粒、表征及应用等各个方面,在当前该领域的最新前沿和动态方面的讨论尤为热烈。特别令人高兴的是参加本次会议的除了在本领域辛勤工作多年且已卓有成绩的老专家外,还涌现了许多年轻有为的中青年学者,他们的工作很有新意、很有特色。

会间,经过多年酝酿、近一年紧张筹备的中国颗粒学会超微颗粒专业委员会正式宣告成立并产生了第一届领导班子,其组成情况如下:

主任:张立德,副主任:都有为、梁勇、戴遐明、崔作林、古宏晨,秘书长:戴遐明、陈建峰。另外还产生了15个常委单位。

中国颗粒学会副理事长胡荣泽教授到会致了开幕词并自始至终参加了会议。学会秘书长李静海教授也出席了开幕式,并代表郭慕孙理事长作了讲话。

中国颗粒学会超微颗粒专业委员会
1998年10月10日