

[文章编号] 1004- 0609(2000) 03- 0444- 04

合成超细 CaCO_3 的非稳态碳化反应特征和颗粒形态^①

林荣毅^{1,2}, 张培新¹, 张家芸²

(1. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004; 2. 北京科技大学 理化系, 北京 100083)

[摘 要] 在合成超微细 CaCO_3 的非稳态体系中, 跟踪测定了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液在有添加剂 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 存在时的碳化过程。研究表明, 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液中加入 $(0.3804 \sim 1.522) \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 就足以抑制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化反应的进行。随着溶液中 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 浓度的增加, 碳化反应速度减小。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化过程可分为两个阶段, 即反应初期的恒速反应阶段和反应末期的变速反应阶段。

[关键词] 超细 CaCO_3 ; $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; 碳化特征

[中图分类号] TQ132.3; TQ028.6

[文献标识码] A

近年来, 合成超细 CaCO_3 的研究工作十分活跃^[1~4]。合成超细 CaCO_3 是一个极其复杂的过程, 其碳化合成涉及到合成体系的质量传递、化学反应、成核、生长和凝并等过程, 其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化反应是合成超细 CaCO_3 最为关键的步骤。通过对碳化反应条件进行控制, 可以合成立方形、球形等各种形态的超细 CaCO_3 ^[5,6]。因此, 研究超细 CaCO_3 碳化反应过程具有重要的理论和实际意义。

关于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化反应过程, 国内外已进行了一些研究^[7~9]。但是在有添加剂存在的条件下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化的反应特征却很少有报道。本文拟在合成超细 CaCO_3 过程中, 研究在有添加剂 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 作用下的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化过程的电导率和 pH 特征, 通过 SEM 和标准方差分析研究添加剂对 CaCO_3 形态的影响。

1 实验

1.1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液的碳化过程

在 1L ($d=100\text{mm} \times 140\text{mm}$) 间歇反应结晶器中, 加入在 60~ 90 °C 下充分消化的以 CaO (AR 级) 制成的约 0.5 mol/L 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液, 然后加入定量的添加剂 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (CP 级), 加入量如表 1 所示。在转速为 1500 r/min 的二级六叶涡轮式电动搅拌器混合搅拌的条件下, 将含 CO_2 约 25% 的 CO_2 和 N_2 混合气体从底部通入悬浮液进行碳化反应。整

个反应在低温浴槽(KF-4, ± 0.5 °C) 中恒温在 25 °C 进行。

表 1 碳化液中 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 浓度

Table 1 Concentration of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ in carbonated solution

No.	I	II	III	IV
$c(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) / (10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	3.804	7.609	15.22

1.2 实验分析与测试

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化反应过程中的 pH 值由 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ 电极、玻璃电极和离子计测定, 用电导率仪跟踪观察碳化反应过程。在规定的反应时间间隔取样, 用 0.05 mol/L 的 EDTA-2Na (AR 级) 测定总钙 $[\text{Ca}]_{\text{T}}$ 、游离态 $[\text{Ca}^{2+}]$, 用 0.01 mol/L HCl 标准溶液测定碳化液中的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 含量。用扫描电子显微镜(日立 S-570 型, 日本日立公司) 分析 CaCO_3 样品的颗粒分布(CSD)。

2 结果与讨论

2.1 碳化反应过程的电导率和 pH 变化特征

在合成超细碳酸钙的碳化反应过程中, 溶液的电导率和 pH 值行为如图 1 所示。结果表明, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化反应可分成两个阶段: 在碳化反应初期, 碳化反应处于第一阶段, 溶液的电导率和 pH 值基本保持稳定。在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化液中, CO_2 与

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59864001); 广西自然科学基金匹配资助项目(桂科配 9912006)

[收稿日期] 1999- 09- 13; [修订日期] 1999- 11- 12

[作者简介] 林荣毅(1965-), 男, 博士研究生, 讲师。

OH⁻ 结合生成 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻, 溶解度很小的 Ca(OH)₂ ($K_{sp} = 5.6 \times 10^{-6}$) 离解出的 Ca²⁺ 与 CO₃²⁻ 反应生成 CaCO₃。开始生成的 CaCO₃ 包覆在 Ca(OH)₂ 颗粒表面上, 因而碳化液电导率曲线和 pH 曲线有小幅的起伏。化学分析表明^[10], 随着碳化反应的继续进行, 溶液中离子 Ca²⁺, OH⁻, CO₃²⁻, 以及 HCO₃⁻, Ca(OH)⁺, CaHCO₃⁺ 处于动态平衡, 各离子浓度基本保持不变, 而且 Ca²⁺ 和 CO₃²⁻ 保持着很高的过饱和度, 反应以恒速进行。碳化的第二阶段是在反应后期。由于固态 Ca(OH)₂ 含量大大降低, Ca(OH)₂ 的溶解速率已不足以维持离子的反应平衡, 溶液中的 Ca²⁺ 和 OH⁻ 离子浓度不断减少, 碳化液的电导率和 pH 值迅速降低, 这时反应以变速进行。值得特别注意的是, 在同样的实验条件下, 添加剂 Na₅P₃O₁₀ 的存在会影响 Ca(OH)₂ 碳化反应过程的电导率和 pH 值特征。溶液中的 Na₅P₃O₁₀ 浓度越高, 电导率和 pH 值的稳定阶段也就越长, 碳化反应时间越长, 反应速度越慢。Na₅P₃O₁₀ 对合成超细 CaCO₃ 的碳化反应速度有明显的抑制作用, 这有利于 CaCO₃ 粒径的控制。

2.2 CaCO₃ 的形貌特征

在不同 Na₅P₃O₁₀ 浓度下碳化合成的 CaCO₃ 形貌如图 2 所示。根据 Rosin-Ramuler 分布对 CaCO₃ 进行的 CSD 分析可以看出, 随着碳化液中 Na₅P₃O₁₀ 浓度的增大, CaCO₃ 的特征粒径从 136 nm 逐渐降至 63 nm(表 2), 标准方差从 0.324 6 降到

表 2 合成的 CaCO₃ 粒径和形态

Table 2 Shape and size of CaCO₃ particles synthesized

Na ₅ P ₃ O ₁₀ concentration / (10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹)	CaCO ₃ diameter / nm	Standard deviation	CaCO ₃ shape
0	136	0.324 6	Spindle
3.804	93	0.203 1	Needle
7.609	75	0.161 0	Spindle
15.22	63	0.143 7	Spindle

0.143 7。这是由于溶液中存在 Na₅P₃O₁₀, P₃O₁₀⁵⁻ 离子吸附在 CaCO₃ 晶体表面的活性部位上^[10], 阻碍了后续的 CO₃²⁻ 和 Ca²⁺ 离子进入 CaCO₃ 晶格位, 随着碳化液中 P₃O₁₀⁵⁻ 离子浓度的增加, CaCO₃ 晶体表面被 P₃O₁₀⁵⁻ 覆盖的活性部位增加, 从而抑制了晶体的生长。在不同时间生成的 CaCO₃ 晶核, 也随着 P₃O₁₀⁵⁻ 离子抑制作用的增强, 结晶粒径趋于一致, 标准方差逐渐减少。

3 结论

Ca(OH)₂ 悬浮液的碳化反应分为两个阶段: 恒速反应阶段和变速反应阶段。随着溶液中 Na₅P₃O₁₀ 浓度的增加, Ca(OH)₂ 碳化反应速率逐渐降低。Na₅P₃O₁₀ 对碳化反应速度和 CaCO₃ 的晶核生长都有明显的抑制作用。合成的 CaCO₃ 的特征粒径随着 Na₅P₃O₁₀ 浓度的增加而逐渐减小。

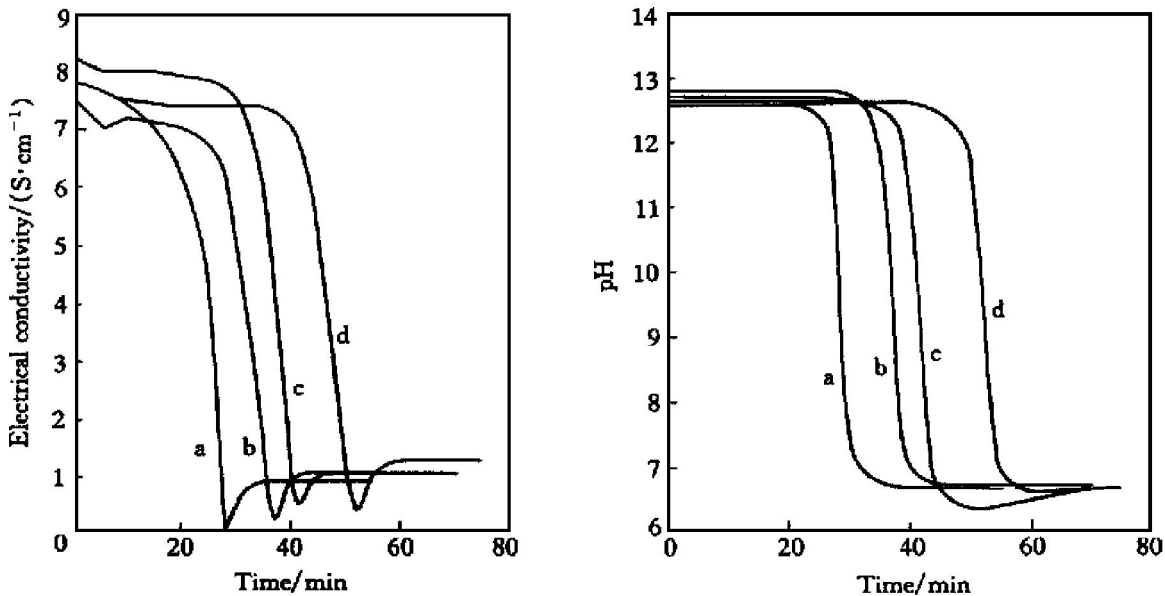


图 1 碳化溶液中电导率和 pH 值的特征曲线

Fig. 1 Electrical conductivity and pH value curves of solution in carbonation process

a— $c(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = 0 \text{ mol/L}$; b— $c(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = 3.804 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
c— $c(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = 7.609 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; d— $c(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = 1.522 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

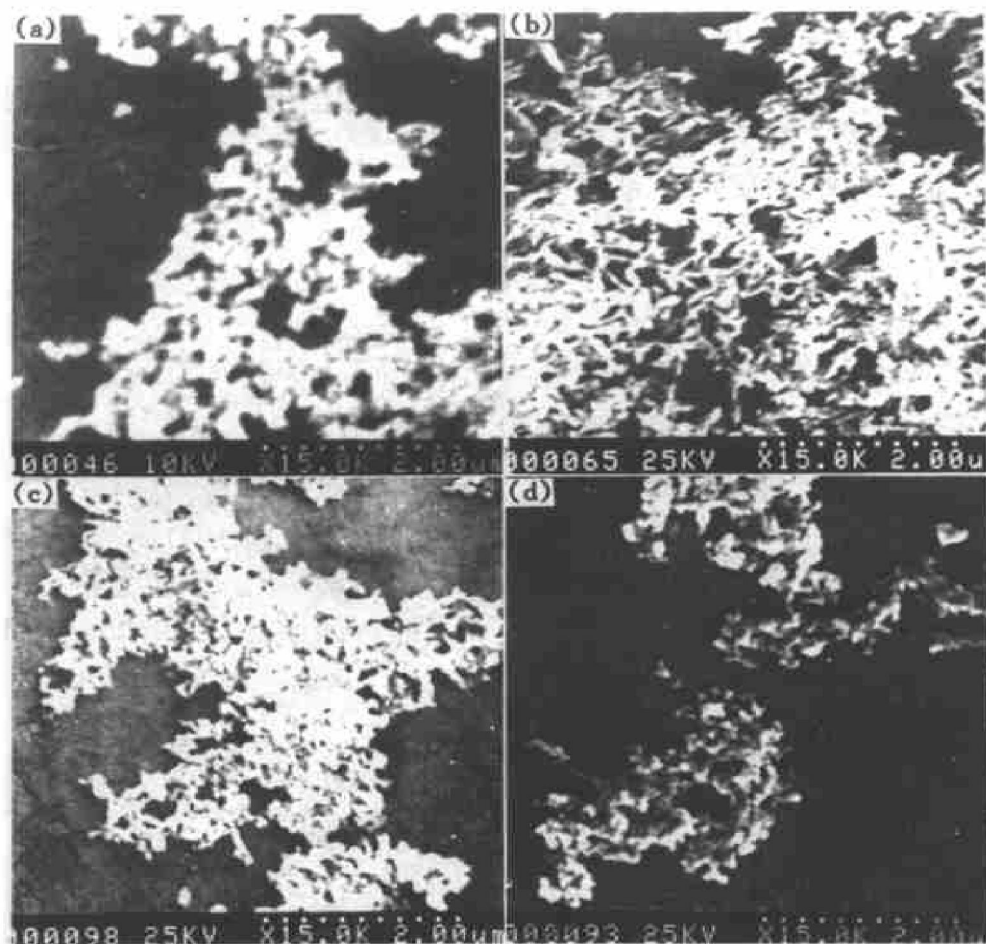


图 2 合成的 CaCO_3 的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM photographs of synthesized CaCO_3

(a) $-c(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = 0 \text{ mol/L}$; (b) $-c(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = 3.804 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;

(c) $-c(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = 7.609 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; (d) $-c(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = 1.522 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

[REFERENCES]

- [1] LIN Rong-yi(林荣毅), ZHANG Pei-xin(张培新) and WANG Xiao-ying(王孝英). 沉淀法超细碳酸钙的研究现状与发展趋势[J]. Materials Review (材料导报), 1998, 12(5): 50– 53.
- [2] Tanaka H, Kumasaka T, Nishino T, et al. Characteristic evaluation of calcium hydroxide [J]. Gypsum & Lime, (in Japanese), 1991, 235: 36– 41.
- [3] WANG Yu-hong(王玉红), CHEN Jian-feng(陈建峰), JIA Zhi-qian(贾志谦), et al. 旋转填充床新型反应器中合成纳米 CaCO_3 过程特性研究[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology(化学反应工程与工艺), 1997, 13(2): 141– 146.
- [4] CHEN Hong-ling(陈洪龄), LÜ Jia-zhen(吕家桢), WANG Yan-ru(王延儒), et al. 沉淀法制备超细碳酸钙[J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology(南京化工大学学报), 1998, 20(3): 23– 26.
- [5] CUI Ai-li(崔爱莉), WANG Ting-jie(王亭杰), LIN Yu-lan(林玉兰), et al. 超细碳酸钙的合成与形态控制[J]. Engineering Chemistry & Metallurgy(化工冶金), 1998, 19(4): 293– 294.
- [6] ZHUGE Lan-jian(诸葛兰剑), ZHANG Shi-chen(张士成), HAN Yue-xin(韩跃新), et al. 超细碳酸钙的合成及结晶过程[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1999, 27(2): 159– 163.
- [7] CHEN Jian-feng(陈建峰), WANG Yu-hong(王玉红), GUO Kai(郭锴), et al. 超重力反应结晶法制备纳米立方形 CaCO_3 颗粒: I 实验研究[J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1999, 35(2): 179– 182.
- [8] Yamada H and Hara N. Formation process of colloidal carbonate in the reaction of the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ [J]. Gypsum & Lime, (in Japanese), 1985, (194): 3– 12.
- [9] GU Yan-fang(顾燕芳), WANG Song(王松), HU Li-ming(胡黎明), et al. 超细 CaCO_3 合成过程中的形态控制[J]. Journal of East China Institute of Chemical Technology(华东化工学院学报), 1993, 19(5): 550– 556.
- [10] Efthimios K G and Petros G K. The crystallization of calcite in the presence of orthophosphate [J]. Journal of

Unsteady state carbonation process and particle shape in synthesizing CaCO_3 ultrafine particles

LIN Rong-yi^{1,2}, ZHANG Pei-xin¹, ZHANG Jia-yun²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China

2. Department of Physico-chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

[Abstract] The carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension in the presence of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ was measured in situ using conductivity gauge, pH meter, chemical analysis, and the reaction products were analyzed using SEM. The result showed that the carbonation can be divided into two stages, i. e. a constant rate stage and a falling rate stage. The presence of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ can obviously inhibit the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonation rate and CaCO_3 growth rate.

[Key words] CaCO_3 ultrafine particle; $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; carbonation characteristics; $\text{Ca}(\text{OH})_2$

(编辑 袁赛前)