

中试工艺制备微-纳米碳酸钙复合粉体的动力学及其反应终点判定研究

吴成宝^{1,2} 盖国胜² 杨玉芬²

(1.广州民航职业技术学院飞机维修工程学院,广州 510430;

2.清华大学材料科学与工程学院,北京 100084)

摘 要 在小试确定的最佳工艺条件下,采用中试工艺制备微-纳米碳酸钙(CaCO_3)复合粉体,利用 pH 计、温度计和电导率仪测量了反应体系的酸度、温度和电导率,并分析了其变化规律。研究表明,反应体系的起始 pH 约 12,在较长一段时间里保持相对平稳、缓慢下降和迅速下降阶段,反应结束时 pH 约为 7;500 目、1250 目、5000 目、7000 目反应体系 pH 出现拐点的反应时间分别约 70、90、100 和 80min;反应体温度出现拐点的反应时间分别约 100、90、100 和 100min;反应结束后温度上升分别约 8、8、6 和 2°C ;电导率出现拐点的反应时间分别约 90、90、100 和 80min。可以根据酸度、温度和电导率值出现拐点,尤其是电导率的拐点,来判断反应结束,研究结果对工业化生产具有指导作用。

关键词 碳酸钙,复合粉体,反应机理,动力学

Dynamics and end point of preparation reaction of micro-nano calcium carbonate composite powder by pilot-scale process

Wu Chengbao^{1,2} Gai Guosheng² Yang Yufen²

(1.School of Aircraft Maintenance Engineering,Guangzhou Civil Aviation College,
Guangzhou 510430;2.College of Materials Science and Engineering,Tsinghua University,
Beijing 100084)

Abstract The spilot-scale process was used to prepare the micro-nano calcium carbonate composite powder under the experimental conditions determined by the small scale process.The acidity,temperature and conductivity of reaction system were measured by pH meter,thermometer and conductivity meter (TDS),and their change laws were analyzed.The results showed that the initial value of pH was about 12,and relatively remained stable and declined very slowly for a long time during the reaction,then declined fast,at last declined slowly,the pH was about 7 at the end of the reaction.The pH inflection points of 500,1250,5000 and 7000 mesh reaction systems were about 70,90,100,80min,respectively.The temperature inflection points were about 100,90,100,100min,respectively.The conductivity inflection points were 90,90,100,80min,respectively.The inflection points of curves of acidity,temperature and conductivity of reaction system,especially the curve of conductivity could be used to judge the reaction end point.The investigating results were very important guidance roles for industrial production.

Key words calcium carbonate,composite powder,reaction mechanism,dynamics

碳酸钙(CaCO_3)原料来源广、价格低、适用性好,且具有白度高、吸油值低、堆积密度大、沉降体积小、比表面积小等诸多特点^[1],广泛应用于塑料、橡胶、涂料、造纸、冶金、汽车和航空航天等领域^[2-5]。 CaCO_3 在聚合物复合材料加工中广泛使用不仅可

以节省树脂降低成本,而且在一定条件和程度上可以改善制品的强度^[6]、韧性^[6-7]、硬度、弹性模量^[8]和尺寸稳定性。由于 CaCO_3 无机填料与树脂基体界面缺乏亲和性,在实际生产过程中经常会导致复合材料的冲击强度、弯曲强度等^[9]力学性能下降,加工

基金项目:国家自然科学基金项目(50974079)

作者简介:吴成宝(1978-),男,博士,博士后,副教授,主要从事粉体材料加工工程、高分子复合材料成型中的物理与化学和飞机结构维修方面的研究。

性能也变差。因而对改善两相界面粘合性为目的的 CaCO_3 表面改性的研究十分活跃^[10-11]。

有研究表明:在相同粒径条件下,改性后的 CaCO_3 粉体与树脂基体之间具有较强的粘结强度,复合材料的综合力学性能增强,反之减弱;在相同改性条件下,粒径较大的微米级粉体与基体的粘结强度较弱,复合材料的综合力学性能较差;亚微米级粉体与基体之间的粘结强度增加,复合材料的综合性能有所提高;纳米级 CaCO_3 粉体由于具有与微米级和亚微米级粉体不一样的隧道效应和表面效应等特点,与树脂基体具有更强的界面粘结强度,复合材料的综合性能最为优越。由于纳米 CaCO_3 粉体易团聚,在成型加工过程中颗粒很难均匀地分布在基体中,使得纳米 CaCO_3 粉体在树脂中的填充量受到限制,不能最大限度地降低生产成本;另外,即使在填充量较小的条件下也无法避免粉体局部团聚的现象,复合材料的力学性能得不到最大限度的提高。为此,有研究人员探索了将微、纳米级 CaCO_3 混合填充于树脂中,以实现纳米颗粒的分散以及微-纳米颗粒的有效堆积,但仍然不能解决纳米粉体的分散问题。有鉴于此,本课题组成员通过化学反应在微米级重质 CaCO_3 颗粒表面生成纳米级 CaCO_3 形成微-纳米复合粉体^[12]。前期的研究工作探讨了影响复合粉体性能的主要因素,并通过实验确定了各个影响因素的最优值范围^[12];考察了微-纳米复合粉体在涂料^[2]、塑料^[12]和造纸^[13]领域的应用。本研究在最优的小试工艺条件下,研究了表面包覆工艺制备微-纳米复合粉体的反应机理、动力学及其反应终点判定,为工业化大生产制备复合粉体提供参考依据。

1 实验部分

1.1 原料

氧化钙(CaO),济南鲍德炉料有限公司;重质碳酸钙(CaCO_3 ,干法工艺制备的 500、800 和 1250 目;湿法工艺制备的 5000、7000 目)、二氧化碳(CO_2 ,工业级),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备和仪器

反应釜,清华大学材料科学与工程系粉体工程实验室自制;pH 计(MP521 型)、电导率仪(MP515-01 型),上海三信仪表厂。

1.3 制备工艺

重质 CaCO_3 的表面包覆工艺在 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系中进行。即将一定量的重质 CaCO_3

微粉分别与一定浓度的石灰乳液[或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液]置于反应釜中,搅拌、混合使其充分均匀分散。然后通入空气或者 CO_2 气体,继续搅拌使气、固、液三相均匀混合。控制合适的反应条件,使反应生成的纳米 CaCO_3 颗粒,在重质 CaCO_3 微粉表面沉积、形核、生长,最终实现表面纳米化。反应结束后,停止通气,过滤浆料、烘干、分散,所得产品即为经表面纳米化修饰的重质 CaCO_3 复合粉体。为了提高反应速度,改善包覆效果,系统中设有矿浆循环装置。

1.4 物料衡算

(1)反应体系总体积的计算。表面纳米修饰反应釜底部直径设计为 0.5m,高为 1.5m。反应釜的总容积约 294L。为了保证反应的顺利进行和 CO_2 气体在体系中的混合均匀性,溶液高度不超过总高度的 3/4,则溶液的最高液面约 113cm。

(2)氢氧化钙[$\text{Ca}(\text{OH})_2$]用量计算。根据参考文献^[12], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的浓度为 0.30mol/L(22.2g/L)时包覆效果最好。则 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的用量为 4.90kg,则 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的体积约 221L。

(3) CaO 用量计算。按照 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用量 4.95kg 计算,需 CaO 3.71kg。

(4)重质 CaCO_3 用量计算。按 $\text{Ca}(\text{OH})_2$:重质 CaCO_3 为 0.11~0.15,此次试验按照 0.15 计算,则共需添加重质 CaCO_3 33kg。

(5)反应和陈化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 所需水的用量。按照 $\text{CaOH}_2\text{:H}_2\text{O}=1\text{:}6$ 的质量配合比配制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, H_2O 为 22.25kg,其中反应用水量为 1.19kg,陈化用水量为 21.06kg。

2 结果与讨论

2.1 反应机理

非均质形核原理或异相表面成核过程是将被修饰的微米矿物颗粒作为结晶衬垫^[14],控制合适的反应条件,反应生成的新相或晶核将在该衬垫上沉积。由相变热力学可知,非均质形核的临界形核功 ΔG_{h}^* 与均质形核的临界形核功 ΔG_{r}^* 之间的关系式^[14-16]见式(1)。

$$\Delta G_{\text{h}}^* = \frac{16\gamma_{\text{LS}}^3}{3(\Delta G_{\text{r}}^*)^2} \times \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} = \Delta G_{\text{r}}^* f(\theta) \quad (1)$$

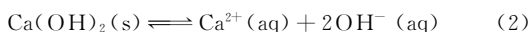
式中, $f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$; γ_{LS} 为液固

相界面能; ΔG_{r} 为液固相变时,除去界面能时单位体积自由能的变化; θ 为新相晶核与基体的接触角,

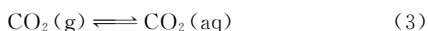
(°)。通常 θ 在 $0 \sim 180^\circ$ 之间, $f(\theta)$ 在 $0 \sim 1$ 之间。 $\Delta G_h^* < \Delta G_r^*$, 即非均质形核比均质形核易于进行。若新相与和基体的原子排列规律越接近, 即符合相位尺寸对应原则或称界面共格对应原则, θ 和 $f(\theta)$ 就越小, 越有利于非均质形核。

由式(1)可知, 接触角 θ 越小, 非均匀形核势垒越小, 越有利于非均匀形核。基体为矿物粉体, 其与新相二者之间接触角较小, 若是基体选用合适则 $f(\theta)$ 趋于零。微米级 CaCO_3 粉体和新生成的纳米 CaCO_3 颗粒成分、结构基本相同, 接触角为零。由形核自由能公式[见式(1)]可知, 其形核势垒为零。所以溶液中新生成的 CaCO_3 物质首先会在重质 CaCO_3 颗粒表面形核并长大。由此可知, 微米矿物粉体表面包覆纳米颗粒的反应过程所需克服的形核势垒非常小, 从而反应很容易进行, 只要控制好反应过程中的参数如反应物质的浓度, 反应气体的质量分数、流量, 非金属矿物粉体添加量、添加时间及粒度, 添加剂的种类、数量和添加时间, 反应温度, 混合强度等, 即可制备出不同种类结构和性质的复合颗粒以适应后续不同应用背景的要求。

在整个体系反应过程中, 可能发生的主要化学反应如下: CaO 用 100°C 的热水进行消化、陈化、冷却 8h, 过滤废渣后, 制备 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水乳液体系, 该体系可能存在的主要化学反应见式(2)。



当溶液中添加了 CaCO_3 非金属矿物微粉, 并通入二氧化碳后, 则发生的反应见式(3)、式(4)和式(5)。

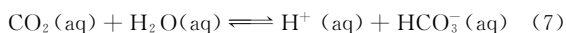


依据非均质形核原理, 反应体系中以 CaCO_3 为形核, 发生的反应见式(6)。



反应生成的纳米 CaCO_3 颗粒将直接在微米级的颗粒表面沉积、形核和生长, 形成复合矿物颗粒。

当反应完成后, 体系中主要发生的反应见式(7)。



2.2 反应动力学

随着化学反应的进行, $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系中 H^{+} 、 HCO_3^{-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^{-} 等离子浓度、以及不同离子的相对含量都不断发生变化, 通过检测体系酸碱度的变化, 可以定性地推断反应的程度, 以及体

系内各物质的质量变化。电导率反应了体系的传导电流的能力。对 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系来说, 在连续搅拌作用条件下, 可以视为一个各向同性体系, 电导率间接地体现了体系中各点物质的总浓度; 在反应的过程中, 体系中各种物质的量发生变化, 其导电能力也发生相应的变化。式(4)和式(5)属于酸碱中和、放热反应, 因此当体系通入 CO_2 后体系温度随着反应时间的延长而不断升高。所以, 温度也是间接反映体系反应程度的参数, 其数值的高低, 可以衡量体系反应程度。

2.2.1 pH 随时间的变化

反应体系 pH 随时间的变化见图 1。从图可以看出, 反应体系的起始 pH 接近 12, 从反应开始并持续一段时间, pH 维持在一个相对平稳和非常缓慢下降的阶段, 再经过一定时间后, pH 下降速度加快, 到反应快要结束时, 反应体系的 pH 接近 7。这是因为, 在反应开始阶段反应体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处于过饱和状态, 尽管通入的 CO_2 消耗溶液中的 OH^{-} [见式(3)、式(4)和式(5)], 体系中的 OH^{-} 会不断的由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解补充[见式(2)], pH 变化较小; 随着反应的进行, 反应体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处于非饱和状态, pH 不断被消耗, 且得不到补充, 反应体系碱性降低, 导致 pH 下降。

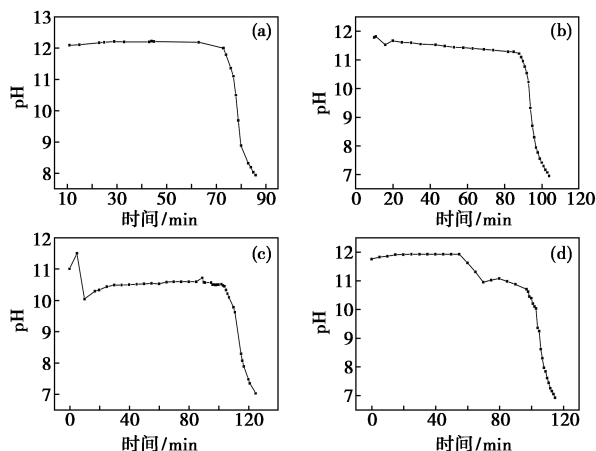


图1 反应体系 pH 随时间的变化

[重质碳酸钙:(a)500目;(b)1250目;(c)5000目;(d)7000目]

从图还可以看出, 到反应末期反应体系 pH 的下降速率趋缓, 这是由于反应体系中 OH^{-} 骤降的结果。据此, 亦可判断反应即将结束。在 4 种不同目数的反应体系中, 5000 目反应体系比较特殊, 体系 pH 在 20min 内降至 10.5 左右; 500 目反应体系持续了 80min 以上, 1250 目和 7000 目 2 种体系的持续时间则超过了 90min。500 目、1250 目、5000

目和 7000 目反应体系 pH 出现拐点的反应时间分别为 70、90、100 和 80min。

2.2.2 体系温度随时间的变化

反应体系温度随时间的变化见图 2。从图可以看出,随着反应时间的延长,反应体系温度呈不断升高态势,这是因为反应体系中不断发生如式(6)的反应,从热力学角度分析,该反应为放热反应,尽管反应釜会释放一部分热量,但随着反应不断进行,体系中积累的热量越来越多,导致温度越来越高;反应结束后,热量不断通过反应釜向外对流,导致体系的温度降低。从上述理论分析可知,温度随着时间的延长会出现一个拐点,拐点的出现意味着放热反应结束。500 目、1250 目、5000 目和 7000 目反应体系温度出现拐点的反应时间分别为 100、90、100 和 100min;反应结束后温度上升分别约 8、8、6 和 2℃。

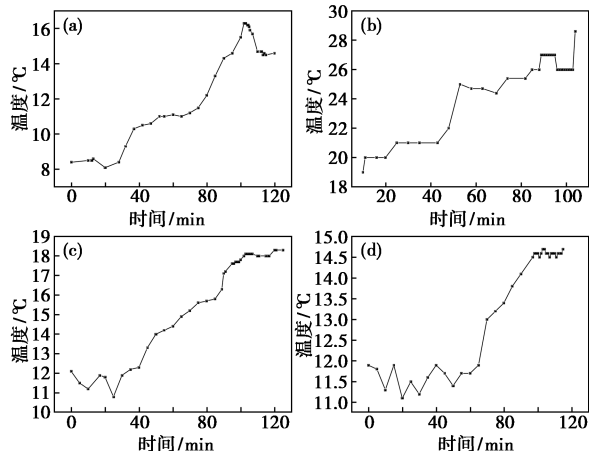


图 2 反应体系温度随时间的变化

[重质碳酸钙:(a)500 目;(b)1250 目;(c)5000 目;(d)7000 目]

2.2.3 体系电导率随时间的变化

电导率是反应体系中电荷的密度正相关,电荷密度越大,则电导率就越大。当反应达到终点时,体系内电荷密度最小,电导率亦最小,可以作为判断反应终点的依据。反应体系电导率随时间的变化见图 3。从图可以看出,电导率从反应开始至很长一段时间内保持相对平缓状态,然后急剧下降,并在相对较短的时间内达到最小值,并达到谱线的拐点;继续通入 CO_2 ,反应体系电导率开始回升,在较短的时间内达到一定值,并保持不变,500 目、1250 目、5000 目和 7000 目反应体系电导率出现拐点的反应时间分别约 90、90、100 和 80min。究其原因:在反应前期,反应体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液处于过饱和状态,被 CO_2 消耗溶液中的 OH^- 会不断得到补充,体系中的电导率保持不变,随着反应进行,反应体系

中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 逐渐减少,其浓度处于非饱和状态,反应体系中的 OH^- 得不到补充,导致反应体系电导率降低,当反应体系中的 OH^- 被完全消耗后,反应体系的电导率降到最低;此时如果停止通入 CO_2 ,则体系内的电导率将保持一定的值,如果继续通入 CO_2 ,则体系中发生如式(3)和式(7)的反应,体系中的 H^+ 和 HCO_3^- 浓度逐渐增大,电导率提高,当 H^+ 和 HCO_3^- 浓度达到饱和状态时,反应体系电导率保持不变。

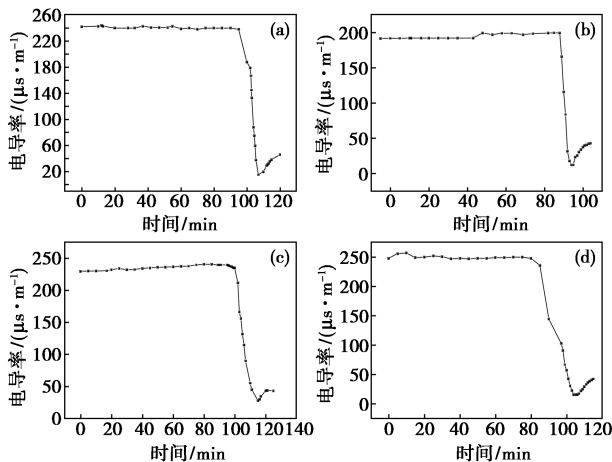


图 3 反应体系电导率随时间的变化

[重质碳酸钙:(a)500 目;(b)1250 目;(c)5000 目;(d)7000 目]

3 结论

采用中试工艺成功制得微-纳米 CaCO_3 复合粉体,并分析了其变化规律:反应体系的 pH 值在较长一段时间里相对缓慢地下降,继而迅速下降,反应结束时体系呈中性。反应体系的温度随着时间的延长呈增加趋势,反应结束时出现一个拐点。电导率在很长一段时间内保持相对平稳状态,然后急剧下降,且在相对较短的时间内达到最小值,并达到谱线的拐点;继而回升,在较短的时间内达到一定值,并保持不变。可根据酸度、温度和电导率值出现的拐点,尤其是电导率的拐点,来判断反应结束,进而指导工业化生产。

参考文献

- [1] 郑水林.重质碳酸钙生产技术现状与趋势[J].无机盐工业, 2015,47(5):1-4.
- [2] 吴成宝,盖国胜,任晓玲,等.不同品种重质碳酸钙粉在外墙涂料中的应用[J].中国粉体技术,2011,17(2):16-19.
- [3] 段好,王燕民,潘志东.采用混合改性剂改性超细碳酸钙塑料填料[J].中国粉体技术,2011,17(4):45-50.