

工业技术

5万 t/a $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒的 产业化实践

朱天孝¹, 朱勇², 文庆福², 李仁才², 韦冬萍¹, 白丽娟^{1*}, 袁爱群¹, 黄增尉¹

(1. 广西民族大学化学化工学院, 广西南宁 530006;

2. 广西华纳新材料股份有限公司, 广西南宁 530103)

摘要:以20 kg 纳米碳酸钙熟浆、硅酸钠和硫酸为原料,在温度为 $90\pm 10^\circ\text{C}$ 、转速为1 500 r/min下,进行中试放大试验生产 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒,对产品进行表征和性能测试;再以20 t 纳米碳酸钙熟浆为原料进行5万 t/a的产业化生产。所生产的产品为核壳结构的 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒,壳层是一厚度为5 nm左右的二氧化硅。与 CaCO_3 相比, $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒在空气中稳定性更好,在软PVC中应用,加工流动性、色差指标更优;在硅酮胶中应用,拉伸强度和模量指标有所提高,可以解决纳米碳酸钙应用中存在的黄变、分散、流动、机械强度等问题。

关键词: $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$; 纳米颗粒; 核壳结构

中图分类号: TQ62

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)10-0209-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.040

Industrialization practice of 50 000 t/a $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ nanoparticles

ZHU Tian-xiao¹, ZHU Yong², WEN Qing-fu², LI Ren-cai², WEI Dong-ping¹, BAI Li-juan^{1*},
YUAN Ai-qun¹, HUANG Zeng-wei¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;

2. Guangxi Huana New Material Technology Co., Ltd., Nanning 530103, China)

Abstract: $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ nanoparticles are produced through pilot amplification test by using 20 kg of nano calcium carbonate pulp, sodium silicate and sulfuric acid solution as raw materials under $90\pm 10^\circ\text{C}$ and $1,500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. The product is characterized and its performance is tested. Taking 20 tons of nano calcium carbonate pulp as raw material, 50 000 t/a industrial production is performed. It is verified that the product is $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ nanoparticles with core-shell structure, and the shell of the particle is a layer of silica with a thickness of about 5 nm. Compared with nano CaCO_3 , $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ has a better stability in the air, shows better processing fluidity and color difference indexes as it is used in soft PVC, and exhibits improved tensile strength and modulus indexes as it is applied in silicone adhesive. Some problems in the application of nano calcium carbonate, such as yellowing, dispersion, flow and mechanical strength, can be solved by using $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$.

Key words: $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$; nano-sized particles; core-shell structure

为了改善纳米碳酸钙的表面性能,国内外采用有机物、无机物对其进行包覆改性^[1-3],其中以二氧化硅的包覆改性居多,核壳结构 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 就是采用无机物 SiO_2 对纳米碳酸钙颗粒进行表面包覆改性,以解决纳米碳酸钙在应用时颗粒易二次团聚,稳定性和分散性能不理想,避免采用有机物改性纳米碳酸钙在材料成型加工过程中易产生黄变,存在白度、光泽、耐老化、机械性能差等一系列问题^[4-5]。

近10年来相关的研究报道不少,刘润静等^[6]采用溶胶-凝胶法制备了水合二氧化硅包覆纳米碳酸钙核壳颗粒。王文^[7]制备核壳结构 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$,

壳层二氧化硅厚度约5 nm,应用于农药负载,发现 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 对噻虫嗪农药的负载量高至 $124\pm 4 \text{ mg/g}$,远超过 CaCO_3 负载量 $49\pm 2 \text{ mg/g}$ 。刘旭^[8]以硅酸钠、纳米碳酸钙为原料,制备 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒,将产物用于聚醋酸乙烯酯乳液中,涂膜压缩剪切强度为58.76 MPa,硬度为4 H。Fatma等^[9]以半烧稻草灰中提取的硅酸钠作为硅源,制备二氧化硅/碳酸钙,并用作造纸填充剂,改善了纸张的白度、亮度和不透明度,但力学性能不如沉淀 CaCO_3 。毛艳红^[10]在纳米碳酸钙料浆中加入氟硅酸、氨水,制备二氧化硅包覆碳酸钙。法文君等^[11]以硅酸钠、盐

收稿日期:2022-05-08;修回日期:2022-08-15

基金项目:国家自然科学基金项目(21666006)

作者简介:朱天孝(1997-),女,硕士生;白丽娟(1969-),女,硕士,副教授,主要从事材料化学的研究,通讯联系人,553029993@qq.com。

酸、碳酸钙为原料,制备核壳 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 颗粒,验证了二氧化硅为无定型。陈西知等^[12]在氢氧化钙中加入硅酸钠,通入二氧化碳,制备纳米碳酸钙的同时包覆二氧化硅,应用于丁苯橡胶中,提高了拉伸和撕裂性能。

尽管国内外已有不少关于二氧化硅包覆纳米碳酸钙/ $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 的研究报道,但这些研究基本局限于实验室规模,国内未见有产业化报道也未见有相关产品销售。本文中在课题组小试实验的基础上,先进行中间放大试验,将产品应用于硅酮胶和软 PVC 中,接着进行 5 万 t/a 产业化生产,旨在进一步提高纳米碳酸钙的应用性能和扩大应用领域。

1 中间放大试验

1.1 材料及仪器

纳米碳酸钙熟浆(固含量 25%,广西华纳新材料股份有限公司),硅酸钠、硫酸、氢氧化钠为市售工业级。设备:50 L 反应釜(非标、自制,搅拌功率 12 kW)、压滤机(过滤面积 0.5 m²)、鼓风干燥箱(6 kW)、粉碎机(4 kW)。Rigaku MiniFlex600 X 射

线衍射仪(日本理学公司),SUPRA55Sapphire 场发射扫描电子显微镜,JEM-2100F 透射电子显微镜(日本电子株式会社)。

1.2 中间放大试验工艺

将 20 kg 纳米碳酸钙熟浆加入反应釜中,1 500 r/min 搅拌下加入硅酸钠;搅拌均匀后,通入水蒸汽使碳酸钙浆液升温并维持在 $90 \pm 10^\circ\text{C}$,向浆液中加入硫酸直至 pH 中性,继续恒温搅拌 30 min,经压滤、洗涤、干燥、粉碎等工序,得到 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒产品。中试一次投产试车成功,共试验 20 次,产量达 100 kg,取样进行相关表征和应用性能测试。

2 工艺计算

2.1 物料衡算

计算依据:以每釜投料 20 kg 碳酸钙熟浆,每批生产 5.22 kg $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 为基准,其中纳米碳酸钙悬浮液的固含量为 25.0%,产品收率 98.5%,二氧化硅质量为纳米碳酸钙的 5%,物料衡算计算结果见图 1。

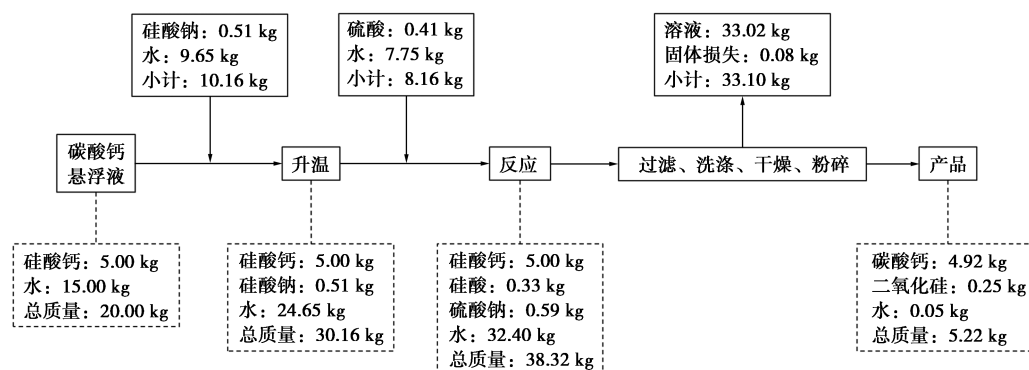


图 1 物料衡算图

2.2 反应釜热量衡算

本生产过程仅反应一步涉及热量传递,故仅对反应部分做热量衡算。

(1) 输入热量

输入的热量包括通入的蒸汽热量和硅酸钠与硫酸反应的反应热。根据实验得知,通入的蒸汽温度为 170°C ,时间 1 h,流量为 17.2 kg/h。

经查表得到 170°C 水的比热容为 $4.38 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 170°C 蒸汽带入的热量为:

$$Q_1 = 17.2 \times 1 \times 4.38 \times (443.15 - 298.15) = 10\,923.7 \text{ kJ}$$

根据 Hess 定律,在本工艺条件范围内,忽略温度对焓变的影响,采用标准状态数据作为反应热计

算。对于反应:



$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{SiO}_3) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Na}_2\text{SO}_4) -$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Na}_2\text{SiO}_3) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{SO}_4) = -206.9 \text{ kJ/mol}$$

反应热:

$$Q_2 = n(-\Delta_r H_m^\ominus) = 852.4 \text{ kJ}$$

总的输入热量:

$$Q_\lambda = Q_1 + Q_2 = 11\,788.6 \text{ kJ}$$

(2) 输出热量

反应后悬浮液的温度为 85°C ,其中碳酸钙的固含量为 12.98%。

碳酸钙的比热容:

$$C_p = 0.84 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$$

水的比热容 $4.20 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。

悬浮液比热容为:

$$C_p = 0.84 \times 12.98\% + 4.20 \times (1 - 12.98\%) = 3.76 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$$

悬浮液带出的热量为:

$$Q_3 = 38.137 \times 3.76 \times (358.15 - 298.15) = 8603.7 \text{ kJ}$$

热量损失:

$$Q_4 = Q_{\lambda} - Q_3 = 3143.6 \text{ kJ}$$

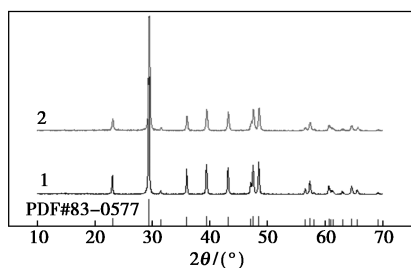
总的输出热量:

$$Q_{\text{出}} = Q_3 + Q_4 = 11788.6 \text{ kJ}$$

3 表征

3.1 XRD

中试产品的 XRD 见图 2。从图 2 可看到,中间放大试验生产的产品 XRD 峰型尖锐,结晶度好,与方解石型碳酸钙的标准谱图 PDF#83-0577 吻合良好,与纳米 CaCO_3 区别不大,也未见壳层 SiO_2 的峰,这与其为无定型且含量较少有关。

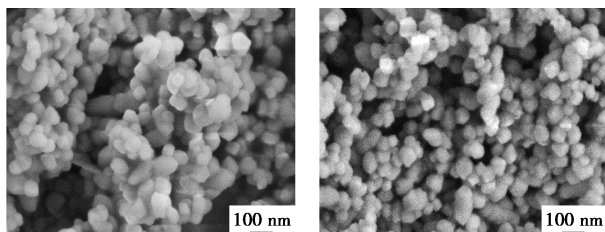


1— CaCO_3 ; 2— $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$

图 2 CaCO_3 和 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 的 XRD

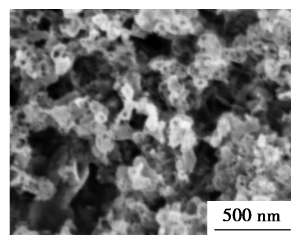
3.2 SEM 图

从图 3(a)中纳米碳酸钙的 SEM 图可以看到纳米碳酸钙颗粒表面光滑,边界清晰,无小颗粒附着,颗粒大小约 50 nm ,有明显的团聚现象。而从图 3(b) $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 的 SEM 图可以看到, $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 颗粒表面略显粗糙,颗粒大小变化不大但无明显的团聚现象。将 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 浸泡于 $\text{pH} = 2$ 的盐酸中,24 h 后取出剩余物,如电镜形貌图 3(c)所示,可以看到剩余物呈半透明空壳状,这是碳酸钙溶解后剩余的二氧化硅壳层。



(a) CaCO_3

(b) $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$

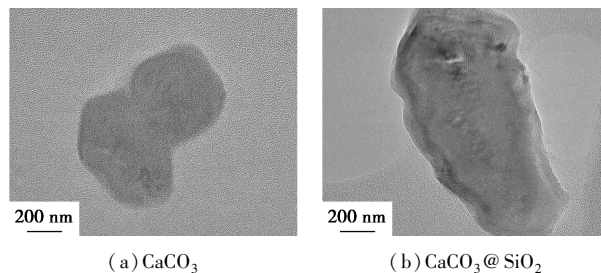


(c) 盐酸浸泡残余物

图 3 CaCO_3 、 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 及其盐酸浸泡残余物的 SEM

3.3 TEM 分析

将样品进行透射电镜检测和元素面分布测定,结果见图 4。从图 4(a)可看到纳米碳酸钙表面光滑清晰,无包覆层,颗粒呈现比较明锐的界面特征,元素分布检测只检测出钙元素,未检测出硅元素;从图 4(b) $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 的样品颗粒表面明显看到包覆着一层厚度约为 5 nm 的壳层,元素分布检测可以看到硅元素均匀地分布在颗粒表面,因此认为在纳米碳酸钙表面有一二氧化硅壳层,形成 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒。



(a) CaCO_3

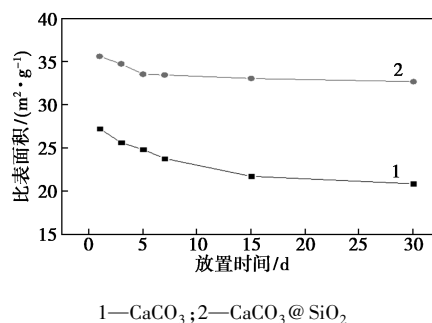
(b) $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$

图 4 CaCO_3 和 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 的透射电镜图

4 中间放大试验产品应用性能测试

4.1 稳定性测试

将纳米 CaCO_3 和 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 样品置于湿度为 80% 的环境中,不同时间下取样检测比表面积的变化,进行稳定性测试,检测结果如图 5 所示。从图 5 看到,纳米 CaCO_3 样品在空气中静置,比表面积从 $27.27 \text{ m}^2/\text{g}$ 逐渐减小到 $20.87 \text{ m}^2/\text{g}$,减小量为



1— CaCO_3 ; 2— $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$

图 5 CaCO_3 和 $\text{CaCO}_3@ \text{SiO}_2$ 空气中稳定性

6.40 m²/g, 说明颗粒发生静电聚集不断长大; CaCO₃@SiO₂ 样品比表面积从 35.63 m²/g 逐渐减小到 32.71 m²/g, 减小量为 2.91 m²/g。可见 CaCO₃@SiO₂ 的比表面积的减小量比 CaCO₃ 的要小, 说明在 CaCO₃@SiO₂ 减少了纳米 CaCO₃ 与空气中水的接触, 提高了纳米碳酸钙的稳定性。

4.2 应用性能测试

将软 PVC 压延膜分别加入纳米 CaCO₃ 和 CaCO₃@SiO₂ 纳米颗粒, 并进行相关指标测试, 结果如表 1 所示。

表 1 软 PVC 压延膜测试数据对比

指标	CaCO ₃	CaCO ₃ @SiO ₂
外观	黄色	乳白色
L*	70.22	70.38
a*	-0.75	-1.6
b*	1.86	0.74
光泽/%	44.5	49.0
熔融指数/[g·(10 min) ⁻¹]	2.60	2.92

根据表 1 数据可计算色差综合评定指数 $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$, CaCO₃ 和 CaCO₃@SiO₂ 制备的软 PVC 压延膜的 $\Delta E = 1.42$, 说明纳米 CaCO₃ 比 CaCO₃@SiO₂ 纳米颗粒的颜色偏黄, 实际的外观和光泽也验证了使用 CaCO₃ 样品制备的软 PVC 压延膜比使用 CaCO₃@SiO₂ 样品的偏黄偏灰暗。软 PVC 压延膜的熔融指数说明 CaCO₃@SiO₂ 样品的加工流动性较 CaCO₃ 样品更好, 形成核壳结构后, 有望改善纳米碳酸钙在 PVC 应用中的黄变问题。

以纳米 CaCO₃ 和 CaCO₃@SiO₂ 纳米颗粒为原料, 制备硅酮胶, 并进行相关性能测试, 结果见表 2。从表 2 数据可知, 与纳米 CaCO₃ 相比, CaCO₃@SiO₂ 纳米颗粒的模量与拉伸强度得到了明显的提高。

表 2 硅酮胶测试数据对比

检测项目	CaCO ₃	CaCO ₃ @SiO ₂
成品胶		
黏度/万 cp	114.0	132.4
拉丝/mm	58.5	128.2
触变性	良好	良好
工字件常规		
强度/MPa	1.29	1.54
哑铃常规		
模量/MPa	0.73	0.80
强度/MPa	2.63	3.04

5 产业化生产

生产设备: 反应釜(容积为 50 m³, 搅拌功率

30 kW, 3 台), 压滤机(XGMZ200/I250U, 3 台), 烘干机(2 600×3 500×40 000, 1 台), 粉碎机(55 kW, 1 台), 以 20 t 纳米碳酸钙熟浆为原料, 按照 1.3 工艺条件生产 CaCO₃@SiO₂。按照三班制每天可产约 170 t CaCO₃@SiO₂, 全年按 300 d 计产量可达 5 万 t/a。

从表 3 可以看出, 产业化产品质量达到 GB/T 19590—2011 纳米碳酸钙的指标要求, 经重量法测试 CaCO₃@SiO₂ 的硅含量为 4.76%。产业化生产 1 个月, 产品已经销往广东、安徽等地, 其中在橡胶、PVC 中应用, 据客户反馈, 与纳米碳酸钙相比, CaCO₃@SiO₂ 不仅能克服黄变问题, 在机械强度指标、分散性、流动性等方面有所提高, 为下一步 CaCO₃@SiO₂ 纳米颗粒的大规模生产、推广应用奠定了基础。

表 3 产品质量指标

项目	指标(GB/T 19590—2011)	检测结果
粒子形貌	类立方	类立方
平均粒径/nm	≤60	50
白度/%	≥92.0	92.6
比表面积, m ² /g	40.00±3.00	39.49
水分/%	≤0.90	0.80
pH	≤10.0	9.73
吸油值/[mL·(100 g) ⁻¹]	42~45	44
成品振实密度/(g·cm ⁻³)	≤0.53	0.51

6 结论

以纳米碳酸钙熟浆、硅酸钠和硫酸为原料在温度 90±10℃, 转速 1 500 r/min 下, 经中间放大试验, 5 万 t/a 产业化生产核壳结构的 CaCO₃@SiO₂ 纳米颗粒, 壳层为一厚度为 5 nm 左右的无定型二氧化硅。经过颗粒稳定性测试发现 CaCO₃@SiO₂ 纳米颗粒在空气中的比表面积降低的幅度更小, 稳定性更好; 与纳米碳酸钙相对比, CaCO₃@SiO₂ 纳米颗粒在软 PVC 压延膜中, 不仅可以克服黄变问题, 而且加工流动性、色差指标更优, 在硅酮胶中, 拉伸强度和模量指标有明显的提高, 在橡胶、PVC 应用中分散性、流动性、机械强度好。CaCO₃@SiO₂ 纳米颗粒可以解决纳米碳酸钙应用中存在的黄变、分散、流动等问题。

参考文献

- [1] 童佳佳, 杨保俊, 陈义雯, 等. 橡胶塑料专用纳米 CaCO₃ 的表面改性研究[J]. 现代化工, 2021, 41(10): 129-134.
- [2] Han C, Hu Y, Wang K, et al. Preparation and in-situ surface modification of CaCO₃ nanoparticles with calcium stearate in a microreaction system[J]. Powder Technology, 2019, 356: 414-422.

(下转第 216 页)

