

## 工艺与设备

## 非冷冻碳化法工业化生产针状纳米碳酸钙

胡庆福, 赵风云, 胡永琪, 刘润静, 刘洪杰, 李津津

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

**摘要:**通过开发复合型结晶导向剂,在实验室试验和中试的基础上,实现了在非冷冻(高温 35~75℃)、氢氧化钙高浓度(质量分数 7%~12%)条件下碳化生产针状(晶须)纳米碳酸钙。将该方法应用在石家庄博达钙业有限公司 2.5 万 t/a 的轻质碳酸钙工业装置上,经扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射和比表面积测定分析表明,产品纳米碳酸钙的晶形为针状,粒度均匀、分布窄,粒径 10~20 nm,长径比 15~20,比表面积 $\geq 90$  m<sup>2</sup>/g,总孔容 $\geq 0.26$  mL/g。

**关键词:**纳米碳酸钙;针状;非冷冻碳化法;间歇鼓泡碳化塔

中图分类号:TQ03;TB383

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)02-0048-03

Production of needle-like nano-CaCO<sub>3</sub> by non-refrigerating carbonization

HU Qing-fu, ZHAO Feng-yun, HU Yong-qi, LIU Run-jing, LIU Hong-jie, LI Jin-jin

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** Based on the development of complex crystal-directing agents and the experiments in laboratory and pilot-scale test, needle-like nano-CaCO<sub>3</sub> was produced in virtue of carbonization under the condition of non-refrigerating (35~75℃ of temperature) and high concentration of Ca(OH)<sub>2</sub> slurry (7 wt% - 12 wt%). The above mentioned process was applied in the industrial unit to produce light CaCO<sub>3</sub> in Shijiazhuang Boda Calcium Industry Co., Ltd. The analytic results from SEM, TEM, BET and XRD showed that the size of particle was 10 - 20 nm, the ratio of length and diameter, 15 - 20, and specific area,  $\geq 90$  m<sup>2</sup>/g, the volume of pore,  $\geq 0.26$  mL/g.

**Key words:** nano-CaCO<sub>3</sub>; needle-like; non-refrigerating carbonization; bubbling tower-type reactor

纳米碳酸钙的生产一般采用石灰乳碳化法,按其操作方式和 CO<sub>2</sub> 气体与 Ca(OH)<sub>2</sub> 悬浮液接触方式的不同,又分为间歇搅拌碳化法、连续喷雾碳化法和超重力法<sup>[1-2]</sup>。这几种方法都要求在较低温度、较低 Ca(OH)<sub>2</sub> 浓度的条件下反应,存在操作复杂、能耗较大、投资较高等缺点。河北科技大学化学与制药工程学院纳米材料课题组在总结了国内外已实现工业化生产纳米碳酸钙的冷冻间歇碳化法和超重力碳化法工艺及设备的基础上,根据可通过加入不同助剂的方法来控制产品晶型及粒度的特点,提出使用多组分结晶导向剂,在较高温度、较高 Ca(OH)<sub>2</sub> 浓度、非冷冻条件下进行碳化,制取针状(晶须)纳米碳酸钙的方案。在实验室试验、70 t/a 中试装置试验的基础上,于 2004 年 11 月在石家庄博达钙业(集团)有限公司 2.5 万 t/a 轻质碳酸钙装置上成功进行了工业化试验,取得了令人满意的结果。

## 1 非冷冻碳化法工业化试验

## 1.1 工艺流程

工业试验在石家庄博达钙业(集团)有限公司现有的普通轻质碳酸钙生产工艺和装置上进行,工艺流程如图 1 所示。

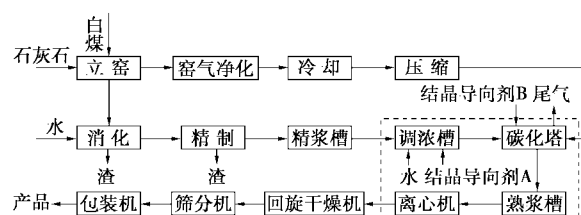


图 1 2.5 万 t/a 轻质 CaCO<sub>3</sub> 工业生产流程示意图

经净化、冷却、压缩工段后窑气中 CO<sub>2</sub> 的体积分数为 31%;在调浓槽内的 Ca(OH)<sub>2</sub> 质量浓度为 75 g/L,温度保持在 35℃,加入一定量的结晶导向剂 A,搅拌 30 min,混合均匀后,经泵送至碳化塔,开启窑气阀进行碳化。由于碳化反应为放热反应,随着

收稿日期:2005-11-01;修回日期:2005-12-19

作者简介:胡庆福(1938-),男,大学,教授,主要从事钙、镁、硅等无机盐方面的研究,0311-86059464, hqf1938@sina.com;胡永琪(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事化学反应工程方面的研究,通讯联系人,0311-88632175, huyq@hebest.edu.cn。

反应的进行,反应物料逐渐升温,当碳化塔温度升至75℃后又回落至73℃,达到碳化终点,碳化时间一般为1~1.5 h,最后加入结晶导向剂B。关闭窑气,打开碳化塔放浆阀,使熟浆液进入熟浆槽,待熟浆液充满熟浆槽并停留1 h后,经泵输送至高位槽,进行过滤、干燥。采用现有生产轻质碳酸钙的操作方式——间歇鼓泡法,同时对原碳化塔内部气体分布器进行了改进。本次试验共8 h,在石灰乳调浓槽中共配制3批料,在碳化塔内进行了5次反应,得到6.0~6.5 t针状(晶须)纳米碳酸钙。由于产品颗粒粒径小,现有的离心机几乎不能截留固体颗粒,试验中改用板框过滤机进行过滤。

该课题组开发的复合型结晶导向剂分A、B 2种,分别由2~4种组分组成,在碳化反应之前的调浓槽中加入结晶导向剂A,碳化反应之后向碳化塔中泵入B组分。结晶导向剂具有3个方面作用:①降低表面自由能。由于形成的纳米碳酸钙微晶表面能很大,活性很高,可将结晶导向剂吸附于其表面,降低了纳米碳酸钙微晶的表面自由能,使其能够稳定存在,从而得到纳米级粒子。②结晶导向作用。使晶粒在某些方向上的活性大于其他晶面,而且活性晶面间的相互作用力很强,最终形成在单方向生长的、针状的纳米碳酸钙产品。③分散作用。由于导向剂的某些组分吸附在纳米粒子表面,降低了纳米粒子的表面自由能,阻止了颗粒团聚,起到了分散剂的作用。

## 1.2 主要设备

生产所需主要设备规格及数量如表1所示。

表1 主要设备一览表

设备名称	规格	台数
煅烧立窑 <sup>①</sup>	65 m <sup>3</sup>	2
窑气净化设备	干、湿法结合式	1
压缩机	10 m <sup>3</sup> /min	5
消化机(池)	1300 mm × 14470 mm	4
精浆槽	180 m <sup>3</sup>	5
调浆槽	24 m <sup>3</sup>	1
碳化塔	Φ1400 mm × 11000 mm	10
熟浆槽	36 m <sup>3</sup>	4
离心机	Φ1000 mm	10
回转干燥机	Φ1850 mm × 21000 mm	2
筛分机	Φ500 mm × 1800 mm	2
螺旋式包装机	—	2

注:①煅烧立窑为节能式半机械化立窑。

## 1.3 试验结果

工业化试验产品由清华大学、河北师范大学、河北省分析测试中心等单位检测。透射电镜(TEM)和高倍率扫描电镜(SEM)分析结果表明,产品为针状,其短径为10~20 nm,长径比为10~15;粒径均匀,分布窄;比表面积 $\geq 90$  m<sup>2</sup>/g,总孔容 $\geq 0.26$  mL/g;产品经X射线衍射(XRD)检测确定为稳定的方解石型结晶,其他物化指标见表2。

表2 纳米碳酸钙工业化产品性能参数

CaCO <sub>3</sub> 质量分数/%	盐酸不溶物 质量分数/%	沉降体积 分数 <sup>①</sup> /%	pH	白度 <sup>②</sup> /%
98	1.5	7.8	9.0	92

注:①沉降体积分数指每100 mL溶液沉降的碳酸钙体积数;②相对于纯氧化镁白度的比值。

## 2 工业化试验结果与国内外生产方法和产品质量的比较

### 2.1 与国内生产方法和产品质量的比较

国内生产纳米碳酸钙方法及产品质量基本情况如下<sup>[1]</sup>:

(1)以广东广平化工实业有限公司生产白燕华牌纳米碳酸钙和广东嘉维集团生产白樱花牌纳米碳酸钙为代表,采用间歇鼓泡式碳化反应器,在冷冻条件下(碳化温度 $\leq 25$ ℃),Ca(OH)<sub>2</sub>初始质量分数 $\leq 5\%$ ,并加入添加剂等措施生产纳米碳酸钙,其技术以日本白石株式会社(Shiraishi Calcium Kaisha)技术为依托并按白石株式会社产品指标进行生产,产量达8.0万 t/a。产品晶形为立方状、纺锤状,比表面积 $\geq 24$  m<sup>2</sup>/g,平均粒径 $\geq 40$  nm,应用于橡胶、涂料、塑料等行业,占据广东、江浙及东南亚市场。

(2)以湖南金信化工有限公司(1987年投产)为代表,采用连续喷雾碳化法,生产粒径为40~80 nm奥特钙牌产品,常温( $\leq 40$ ℃)、非冷冻法、Ca(OH)<sub>2</sub>初始质量分数 $\leq 5\%$ 。其产品晶形为立方状、链状,比表面积为20~30 m<sup>2</sup>/g,市场主要分布在广东、湖南、湖北等地,已应用于橡胶、塑料及油墨等行业。

(3)以上海卓越纳米材料有限公司和上海华明超细碳酸钙有限公司(1996年投产)为代表,采用冷冻间歇搅拌式碳化法,产品为华明牌纳米碳酸钙,其碳化温度 $\leq 25$ ℃,Ca(OH)<sub>2</sub>初始质量分数 $\leq 5\%$ 。其产品平均粒径为60~100 nm,晶形为立方状,比表面积为20~25 m<sup>2</sup>/g,替代了英国ICI(Imperial Chemical Industries)集团公司汽车底盘漆专用纳米碳酸钙

产品。

(4)以蒙西高新材料公司(2001年投产)为代表,采用冷冻、超重力法生产,反应在超重力机中进行,温度控制在25℃以下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始质量分数在5%以下。产品为立方状,平均粒度为15~30 nm,且分布均匀,比表面积最高为77  $\text{m}^2/\text{g}$ ,被誉为世界领先水平,该技术由北京化工大学超重力研究中心提供。

(5)黄木清<sup>[3]</sup>的发明专利,提供了一种非冷冻方法生产纳米碳酸钙,加入5种添加剂,试验中最高温度35~45℃, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始质量分数 $\leq 10\%$ ,产品粒径最小达43 nm,比表面积最大为48  $\text{m}^2/\text{g}$ ,未见工业化报道。

(6)何明照等<sup>[4]</sup>和姜鲁华等<sup>[5]</sup>分别在实验室制得了平均粒径为20~40 nm、长径比约为18的针状纳米碳酸钙,碳化温度一般在20℃以下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始质量分数也一般要求控制在8%,未见工业化报道。

上述现有工业化生产方法多数采用冷冻方法对反应过程进行降温,所选用的原料 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量分数较低(一般在5%以下)。笔者所在课题组开发成功的非冷冻、高温(35~75℃)、高浓度 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (质量分数7%~12%)生产针状纳米碳酸钙方法,采用间歇鼓泡碳化法,反应过程中加入自行开发的结晶导向剂,经工业化试验,获得分布均匀的针状(晶须)纳米碳酸钙,其粒径10~20 nm,长径比达10~15,比表面积 $\geq 90 \text{ m}^2/\text{g}$ ,总孔容 $\geq 0.26 \text{ mL/g}$ <sup>[6]</sup>,产品各项指标达到了国际领先水平。

## 2.2 与国外生产方法和产品的比较

(1)日本白石株式会社是世界上产品品种最多、产量最大的纳米碳酸钙生产企业,产品主要有Brilliant-1500、Calmos、siler-w、vigot系列、白艳华系列、Gerton50等,晶形以立方状为主,兼有纺锤、薄片型,其产品质量处于世界领先水平,产品主要应用于橡胶、塑料等领域。该公司的纳米碳酸钙产品平均粒径30~150 nm,比表面积 $\leq 52 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

(2)美国市场90%以上的轻质碳酸钙是用于造纸的微米碳酸钙,纳米碳酸钙主要应用于涂料和塑料等行业。近年来,美国矿产技术(MTI)公司下属的特种矿产品(SMI)公司生产离散和集束针状霰石沉淀碳酸钙(PCC)。

(3)英国ICI公司开发的汽车底盘漆专用纳米碳酸钙一直垄断整个欧洲市场,是平均粒径为30

nm的立方产品。

(4)细川德国阿尔派(Hosokawa Alpine)股份有限公司采用搅拌法生产5种晶形的纳米碳酸钙:玫瑰花瓣形、菱形六面体、无定形、链状偏三角体、菱形方解石,主要用于造纸,其均为微米级产品,比表面积 $\leq 16 \text{ m}^2/\text{g}$ ;用于塑料、黏结剂和密封材料、油漆等行业。

(5)意大利西姆(Cimprogetti)公司采用搅拌式冷冻碳化法,生产过程需加入5种助剂,生产纺锤形、菱柱状等纳米碳酸钙。

综上所述,国际上主要国家生产纳米碳酸钙的产品其粒度、比表面积等均比笔者所在课题组工业化产品粒度大、比表面积小,均采用冷冻工艺,添加助剂,工艺较复杂,特别是到目前为止还未见针状(晶须)纳米碳酸钙工业化生产报道。

## 3 结语

笔者所在课题组开发的非冷冻法针状纳米碳酸钙生产技术具有如下特点:

(1)在生产过程中不用控制反应温度,实现了非冷冻冷却碳化反应制备纳米碳酸钙。

(2)实现精浆液 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 高浓度(质量分数7%~12%)碳化,提高了单位碳化设备的生产强度。

(3)制备的针状(晶须)纳米碳酸钙粒度分布窄,粒径小,比表面积大,孔容高。

(4)工艺适应性强,操作弹性大,碳化设备在原有生产轻质碳酸钙的碳化塔基础上稍加改造即可满足生产要求。

(5)通过工业化试验证明该方法工艺先进,设备结构简单,不设冷冻装置,可节省投资,生产成本低,适应性广,经济效益显著,具有广泛的推广价值。

## 参考文献

- [1] 胡庆福. 纳米级碳酸钙生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 沈志刚, 陈建峰, 温银华. 超重力反应器制备超细碳酸钙新工艺研究[J]. 无机盐工业, 2001, 30(6): 5-7.
- [3] 黄木清. 一种非冷冻法纳米碳酸钙的生产方法: 中国, 1417126A [P]. 2002-12-13.
- [4] 何明照, 韩跃新, 肖容, 等. 针状纳米碳酸钙制备[J]. 非金属矿, 2002, 25(3): 26-28.
- [5] 姜鲁华, 张瑞社, 杜芳林, 等. 针状纳米碳酸钙的制备研究[J]. 功能材料, 2002, 33(5): 545-547.
- [6] 李津津, 刘润静, 胡永琪, 等. 针状纳米级碳酸钙工业制备新工艺[J]. 无机盐工业, 2005, 37(10): 24-27. ■