

涡流技术制备超微 CaCO_3 新工艺与工艺参数初探

张毅, 李永超, 田苗, 马秀清, 金日光

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 使用高剪切涡流装置, 通过涡轮转子高速剪切形成的涡流气液湍流, 实现了氢氧化钙悬浊液与二氧化碳混合气异相反应的超细均匀分散。该设备体积小。该法的主要特点在于反应物能在一定压力下定量进入高剪切釜进一步破碎, 达到粒径分布均匀, 产出高并能连续生产超微沉淀碳酸钙, 其平均表观粒径 30 nm, 并有较窄的粒径分布, 尺寸可控。还探索了该工艺所必需的各种参数及反应条件。

关键词: 超微沉淀碳酸钙; 添加剂; 影响因素; 碳化温度; 碳化时间

中图分类号: TQ027.32 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2004)04-0330-05

1 前言

超微 CaCO_3 是用途最广泛的工业填料之一, 现已发现了十几种晶型的 CaCO_3 ^[1-5]。超微 CaCO_3 的生产方法主要有石灰乳一步碳化^[6,7]—添加剂法、石灰乳分步碳化—陈化法^[1]、喷淋法^[8]、近年来北京化工大学开发的超重力法^[9,10]等。其中石灰乳一步碳化—添加剂法工艺流程简单, 设备投资少, 能耗低。在碳化吸收中由于液体作为连续相、气体作为分散相, 因返混严重等问题, 易造成碳化时间长, 反应不均匀, 使产品粒度分布范围宽, 产品使用性能变差。陈化法生产周期长, 工艺复杂, 效果不佳。而超重力技术将碳化反应引入离心力场中, 增强了传质过程, 当前被认为是很好的方法。本工作将碳化反应引入涡流高剪切反应区中, 提出了用制备超微材料的涡流技术^[11](以下简称涡流法)制备超微沉淀 CaCO_3 的新工艺, 实现了 CO_2 气体在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液中的高度均匀分散。

2 实验方法

2.1 试剂与研究手段

主要反应物: CaO , C.R.级, 北京市东环联合化工厂产; CO_2 气, 纯度 98%, 北京化工厂产; N_2 , 普氮, 北京世纪红星化工责任有限公司产; 钛酸酯偶联剂 TM-200s, 天扬化工厂产。

表征手段: WINNER 2000 型激光粒度分布仪, 济南微纳仪器有限公司产; Mastersizer 2000 型激光粒度分布仪, 英国马尔文公司产。H-800 型透射电镜, 日本日立公司产。

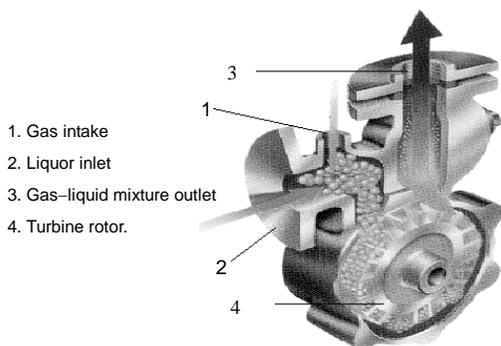
2.2 高剪切涡流技术简介

2.2.1 涡流反应器结构

涡流反应器结构如图 1 所示, 由涡轮转子和带有进气口、进液口、出料口的涡流室组成, 涡流转子具有辐射状排列的直立扭曲叶片, 当其高速转动时, 在涡流室内形成一定的有吸入性真空度与涡流压强。

2.2.2 涡流高剪切分散原理

在涡流转子的高剪切作用下,气体混合物在涡流室形成涡流,气泡以高度均匀分散的状态与 Ca(OH)₂ 悬浊液混合. 气体经进口管由切向负压吸入涡流室. Ca(OH)₂ 溶液在涡轮转子作用下,在转子外缘与 CO₂ 相遇. 涡流室内液体受到摩擦力和离心力的作用在液体通路中形成涡流. 液体在通路内不断受离心力作用而压力上升,形成高压. 气液被高速旋转的桨片分割成直径 10~15 μm 的气泡,气泡与液体以高度均一的气溶胶形式存在于反应体系中.



1. Gas intake
2. Liquor inlet
3. Gas-liquid mixture outlet
4. Turbine rotor.

图1 涡流反应器工作示意图
Fig.1 Scheme of turbo-flow reactor

2.2.3 气泡直径测量

用激光粒度分布仪测试被分散的气泡直径大小. 为了评价涡流的高剪切效果,先以空气和去离子水非反应体系为测试对象,在适当的压力、真空度和气体流量条件下,开启涡流转子 5 min,将涡流室出液口与激光粒度分布仪的样品池相连,并形成回路,在扣除空白之后,打开出料阀门进行测试分析,其结果见表 1. 由表可以看出,绝大部分气泡直径分布高度集中,在 6.42 μm 以下,气泡的平均直径为 10.98 μm..

表1 微空气泡体积分布
Table 1 Volume distribution of tiny air bubbles

Item	D ₁₀ ¹⁾ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D ₂₅ (μm)	D ₇₅ (μm)	D _{av} ²⁾ (μm)	S/V ³⁾ (cm ⁻¹)	Cumulated	
								<30 μm	<80 μm
Result	1.27	2.53	38.07	1.71	6.42	10.98	24224.29	0.8542	0.9815

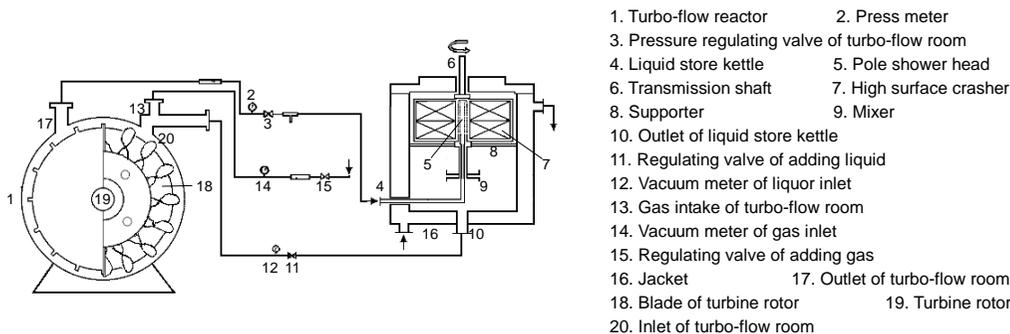
Note: 1) Max diameter of air bubbles from which the volume fraction near 10% in the whole number, the others are respective;
2) The average diameter of air bubbles; 3) Unit volume surface.

2.3 实验工艺

本工艺主要分为生石灰消化、石灰乳碳化、产品过滤、喷雾干燥等工序. 具体步骤为:

(1) 先用试剂 CaO 配制 Ca(OH)₂ 悬浊液, Ca(OH)₂ 浓度为 0.09%~20%(ω).

(2) 将 Ca(OH)₂ 悬浊液 2500 g 加入到高剪切釜中,并与负压吸入的 CO₂-空气混合气(可在混气室中预混均匀)进行碳化反应. 反应物料进入到高剪切破碎釜中,经超高表面环形填料(由高表面多



1. Turbo-flow reactor
2. Press meter
3. Pressure regulating valve of turbo-flow room
4. Liquid store kettle
5. Pole shower head
6. Transmission shaft
7. High surface crusher
8. Supporter
9. Mixer
10. Outlet of liquid store kettle
11. Regulating valve of adding liquid
12. Vacuum meter of liquor inlet
13. Gas intake of turbo-flow room
14. Vacuum meter of gas inlet
15. Regulating valve of adding gas
16. Jacket
17. Outlet of turbo-flow room
18. Blade of turbine rotor
19. Turbine rotor
20. Inlet of turbo-flow room

图2 涡流反应设备简图
Fig.2 Schematic diagram of turbo-flow process

孔物质组成,如金属丝网等,液面高度在釜的 1/2 处)破碎后,反应液中的微小气泡在填料层表面铺展变形,形成更大的比表面积,已形成的 CaCO_3 结晶脱离原环境沉降出来,新的晶核在新的界面上形成并生长,未反应的气体由气体出口排入混气室循环使用.反应结束后向反应釜中加入反应型水溶性改性剂,如水溶性钛酸酯偶联剂 TM-200S,改性时间为 0.5 h.最后经出料口排出,进入产品收集工序.通过向反应釜控温夹套中泵入冰水使反应温度在 12°C 以下.设备简图见图 2.

(3) 产品收集工序通常包括分离、过滤、干燥等,其中滤液可以重复步骤(1)的操作循环使用.产品经喷雾干燥后分筛包装.

3 工艺参数初探

3.1 因素与水平

最终产物粒径的控制受各种因素的影响,其中涡流室真空度、涡流室压强、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度、涡流转子的转速和反应温度等最重要.高表面破碎床为辅助装置,考虑到工业化生产,其转速恒定在 2800 r/min.由于透射电镜与激光粒度分布仪对粒度的表征受实验手法的影响较大,难以全面反映体系的宏观情况,只能作为辅助手段.为寻求最佳工艺条件,以沉降体积为目标函数,采用五因素四水平正交试验方法对涡流法制备超微 CaCO_3 工艺进行探索.正交试验设计因素与水平见表 2.

表 2 正交实验因素与水平

Table 2 Factors and levels of orthogonal testing

Factor	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
A, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (% ω)	1	3	7	11
B, temperature ($^\circ\text{C}$)	12	15	20	30
C, pressure (MPa)	0.2	0.35	0.4	0.5
D, rotor rate (r/min)	701	1402	2804	3505
E, vacuum (MPa)	0.01	0.15	0.02	0.03

表 3 正交实验结果与极差分析

Table 3 Results of orthogonal testing and analysis of range (R)

Test No.	A	B	C	D	E	Settling volume (ml/g)
1	1	2	3	2	3	4.97
2	3	4	1	2	2	2.90
3	2	4	3	3	4	4.52
4	4	2	1	3	1	3.45
5	1	3	1	4	4	3.27
6	3	1	3	4	1	7.82
7	2	1	1	1	3	4.63
8	4	3	3	1	2	2.86
9	1	1	4	3	2	6.95
10	3	3	2	3	3	6.34
11	2	3	4	2	1	3.90
12	4	1	2	2	4	4.71
13	1	4	2	1	1	2.83
14	3	2	4	1	4	3.86
15	2	2	2	4	2	6.95
16	4	4	4	4	3	3.34
M_1	4.51	6.03	3.56	3.55	4.50	
M_2	5.00	4.81	5.21	4.12	4.92	
M_3	5.23	4.09	5.04	5.31	4.82	Total=18.33
M_4	3.59	3.39	4.51	5.35	4.09	
R	1.64	2.63	1.65	1.80	0.83	
Best level	A ₃	B ₁	C ₂	D ₄	E ₂	

3.2 沉降体积的测量

为了进行正交实验,采取沉降体积方法:当反应体系 pH 值稳定在 7~8 时出料,立即从容器中用 50 ml 移液管量取 CaCO_3 悬浊液注入 50 ml 的沉降瓶中,封口静置,自然沉降 12 h 后,准确读取下层沉淀的体积 V_1 。再将沉降瓶中的全部固液转移至已称重的铝箔杯中,105°C 烘干 2~3 h,计算 CaCO_3 的质量 M_1 。 CaCO_3 12 h 绝对沉降体积= V_1/M_1 。正交试验结果与极差分析如表 3 所示。

通过对实验结果的分析,五个因素对碳酸钙新产品粒径影响的次要关系为:反应温度(B)>涡流转子的转速(D)>涡流室压强(C)> $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度(A)>涡流室真空度(E)。因此,要减小超微碳酸钙的粒径首先要控制反应温度,要得到纳米级的碳酸钙,反应温度应低于 15°C。从正交实验结果中分析得到最好的工艺条件是 $A_3B_1C_2D_4E_2$ 。其它工艺条件所得到的粒子粒度大,颗粒的密度大,沉降体积相应减小。

3.3 产品表征

按上述工艺做平行实验验证,所得碳酸钙的沉降体积高达 8 ml/g (过程中未加任何表面活性剂和成核剂),具体的工艺条件为: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度 7%,反应温度 12°C,涡流室压强 0.35 MPa,涡流转子转速 3505 r/min,涡流室真空度 0.15 MPa, CO_2 体积含量 100%。其电镜照片及粒度分布如图 3 和 4 所示, CaCO_3 表观粒径小于 30 nm。

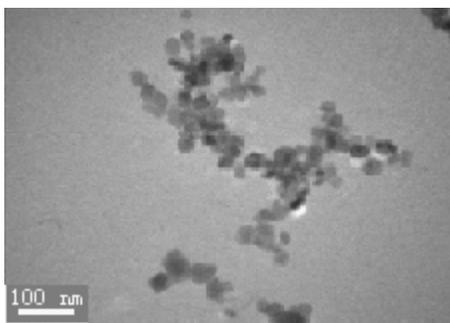


图 3 立方型超微 CaCO_3 的 TEM 照片
Fig.3 TEM images of cube ultra-fine CaCO_3

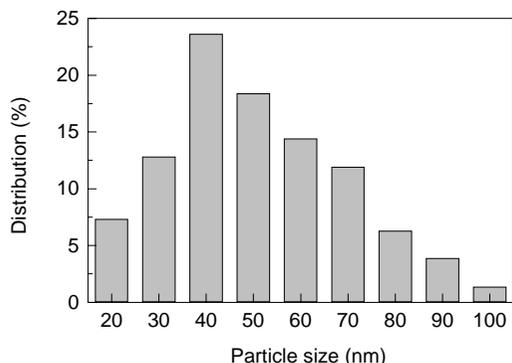


图 4 立方型超微 CaCO_3 的粒径激光粒度分布
Fig.4 Particle size distribution of cube ultra-fine CaCO_3

4 结论

(1) 提出了用涡流技术制备超微 CaCO_3 的新工艺。在涡流转子的高剪切作用下,实现了 CO_2 气体在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液中的高度均匀分散。通过激光粒度分布仪测出气泡的平均直径为 10.98 μm ,绝大部分气泡直径在 6.42 μm 以下。

(2) 通过正交实验验证,较适宜的反应条件为:涡流室的真空度 0.015 MPa,涡流室压强 0.35~0.4 MPa, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度 6%~7%, CO_2 的体积含量 20%~30%,反应温度控制在 15°C 以下。

(3) 本工艺可以产出立方型超微 CaCO_3 ,平均表观粒径小于 30 nm。

参考文献:

- [1] 胡琳娜,何豫基,宋宝俊.多种晶型微细碳酸钙研制[J].非金属矿,2001,24(3):10-12.
- [2] 聂秋林,郑遣凡,岳林海,等.PVP为模板控制合成球形碳酸钙[J].无机化学学报,2003,19(4):445-448.
- [3] Garcia-Carmona J, Gomez-Morales J, Fraile-Sainz J, et al. Morphological Characteristics and Aggregation of Calcite Crystals

- Obtained by Bubbling CO₂ through a Ca(OH)₂ Suspension in the Presence of Additives [J]. Powder Technol., 2003, 130(1-3): 307-315.
- [4] Grassmann O, Lobmann P. Morphogenetic Control of Calcite Crystal Growth in Sulfonic Acid Based Hydrogels [J]. Chemistry—A European Journal, 2003, 9(6): 1310-1316.
- [5] Granit N F, Korin E, Bettelheim A. Effect of Organic Additives on Electrochemical Surface Precipitation and Polymorphism of CaCO₃ [J]. Chemical Engineering & Technology, 2003, 26 (3): 341-346.
- [6] 于毓娥. 日本碳酸钙工业发展动向 [J]. 无机盐工业, 1985, 11(5): 39-42.
- [7] 胡庆福, 王金阁, 越凤清. 活性碳酸钙生产应用技术 [J]. 化学建材, 1997, (4): 183-185.
- [8] 胡庆福. 纳米碳酸钙制造及其应用 [J]. 非金属矿, 2000, 13(5): 24-25.
- [9] 陈建峰, 王玉红, 郑冲. 超重力场中合成立方形纳米 CaCO₃ 颗粒与表征 [J]. 化学物理学报, 1997, 23(5): 457-460.
- [10] 王玉红, 陈建峰, 郑冲. 旋转填充床新型反应器中合成纳米 CaCO₃ 过程特性研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 1997, 13(2): 141-146.
- [11] 金日光, 张毅, 马秀清. 一种涡流法制备超微 CaCO₃ 的方法 [P]. 中国专利: CN02116709.5, 2002-04-16.

A New Method for Preparing Ultra-fine CaCO₃ Powder via a Turbo-flow Micro-reactor and Exploration of Technological Parameters

ZHANG Yi, LI Yong-chao, TIAN Miao, MA Xiu-qing, JIN Ri-guang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing Univ. Chem. & Technol., Beijing 100029, China)

Abstract: A new method is reported for preparing ultra-fine CaCO₃ powder with average apparent particle size of about 20~30 nm by the new turbo-flow equipment with high shearing force. The suspension of Ca(OH)₂ and mixture gases of CO₂ and air were dispersed well in the turbo-flow equipment, and smashed in the high-shearing container under certain pressure. This method can control the shape and size of CaCO₃ powder. In this technology, the equipment is simple with small volume and high efficiency, and the fluid flows smoothly and quantitatively. The technological parameters of the new method were also explored.

Key words: ultra-fine CaCO₃; additional agent; impact factor; carbonizing temperature; reaction time