

# 鼓泡碳化法制备均匀花生壳状碳酸钙的研究

陈先勇<sup>1,2</sup>, 唐琴<sup>1</sup>

(1. 湖北民族学院 化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000;

2. 四川大学 化工学院, 四川 成都 610065)

**摘要:** 采用间歇鼓泡碳化法, 在反应温度为 35℃、灰乳密度为 1.05(d)、CO<sub>2</sub> 浓度为 30%(V%) 和柠檬酸浓度为 10%(ω%) 的条件下制得了粒度为 1.0~3.5 μm、分散性好的花生壳状碳酸钙粉体。用扫描电子显微镜(SEM)、原子力扫描探针显微镜(ASPM)、X射线衍射仪(XRD)、红外光谱仪(IR)、热重分析(TG)、粒度分析仪等对样品进行了表征, 并对碳化过程的压力、粘度随时间的变化规律进行了分析。结果表明, 柠檬酸对碳酸钙的形貌具有重要调控作用, 花生壳状碳酸钙是由大量粒度为 10~50 nm 的纳米粒子组装而成。

**关键词:** 花生壳状碳酸钙; 制备; 鼓泡碳化法; 柠檬酸

中图分类号: O611.6

文献标志码: A

文章编号: 1008-8423(2012)02-0155-04

## Preparation of Uniform Peanut-shaped Calcium Carbonate via Bobbling Carbonation Method

CHEN Xian-yong<sup>1,2</sup>, TANG Qin<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China;

2. Institute of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Uniform monodisperse peanut-like CaCO<sub>3</sub> particles with size 1.0~3.5 μm were prepared via batch bobbling carbonation method at temperature 35℃, specific density of Ca(OH)<sub>2</sub> 1.05(d), concentration of CO<sub>2</sub> 30%(V%) and concentration of citrate 10%(ω%). The obtained CaCO<sub>3</sub> samples were characterized by means of scanning electron microscope(SEM), atomic force scanning probe microscopy(ASPM), X-ray diffraction(XRD), fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR), thermogravimetry analysis(TG) and size analysis. The changes of pressure and viscosity with time during the carbonation process were also discussed. It was showed that, the citrate played an important role in controlling the morphology of calcium carbonate. The peanut-like calcium carbonate was assembled by a large number of nanometer particles with size 10~50 nm.

**Key words:** peanut-like calcium carbonate; preparation; bobbling carbonation method; citrate

碳酸钙作为白色粉体材料, 具有环保、廉价、功能性突出等特点, 而被广泛应用于造纸、橡胶、塑料、等工业领域<sup>[1-3]</sup>。近年来, 造纸、塑料等行业的高速发展给碳酸钙产品的开发利用带来了新的发展机遇和挑战, 其中特殊结构和形貌的碳酸钙产品的开发已成为该行业的研究热点<sup>[3-5]</sup>。

目前不同形貌碳酸钙合成的方法主要有: 碳化法、沉淀法、超声波合成法、仿生合成法等<sup>[5-8]</sup>。其中碳化法由于具有原料石灰来源丰富、易于工业化等特点而被广泛用于超细碳酸钙的生产。目前, 采用碳化法制得的碳酸钙的形貌主要集中在纺锤形、立方形、针状和球形等<sup>[9-10]</sup>。对于花生壳状碳酸钙的制备研究很少见报道, 而且反应条件非常苛刻。例如 Ryu et al<sup>[11]</sup> 虽采用碳化法得到了花生壳形碳酸钙, 但其碳化过程是在乙醇-乙二醇混合溶剂中进行, 该工艺不仅溶剂消耗量大, 而且花生壳状碳酸钙中混有大量球形粒子。

作为一种钙离子整合剂, 柠檬酸及其盐对碳酸钙晶体形貌具有重要调控作用, 我们曾以柠檬酸三钠为添加剂直接混合沉淀法制备出了形状新颖、具有不同表面粗糙度的均匀季生球形碳酸钙<sup>[5]</sup>。

本文采用柠檬酸为晶形控制剂, 在水溶液体系用间歇鼓泡碳化法直接制得了均匀、分散的花生壳状碳酸钙, 并对碳化过程进行了分析。

收稿日期: 2012-02-27.

基金项目: 湖北省教育厅基金项目(21022904, B20082903).

作者简介: 陈先勇(1972-) 男(土家族), 博士生, 副教授, 主要从事超细粉体的开发利用研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

空气和二氧化碳气体(工业级);生石灰(湖北省恩施市某石灰厂);柠檬酸(分析纯,天津市广成化学试剂有限公司);所用水为蒸馏水.碳化反应器(自制,体积约为1.5 L,长径比为2.5:1,材质为不锈钢);PZ-D-5液体比重天平(上海良平仪器仪表有限公司);NDJ21型旋转粘度计(上海衡平仪器仪表厂);搅拌器(自制,叶轮为双层涡轮式叶轮,材质为不锈钢);HHS-2S型恒温水浴(上海跃华医疗器械厂);JJ-1型电动搅拌器(常州国华电器有限公司);WRT-2P热重分析仪(上海精密科学仪器有限公司);pH225型酸度计(上海精科雷磁仪器厂);JSM-5900LV型扫描电子显微镜(JEOL);AVATAR360FT红外光谱仪(美国Nicolet公司);X'Pert ProMPDX衍射仪(Philips);CSPM5500原子力扫描探针显微镜(广州本原纳米仪器公司);JI-1155型激光粒度分析仪(成都精新粉体测试设备有限公司).

### 1.2 实验方法

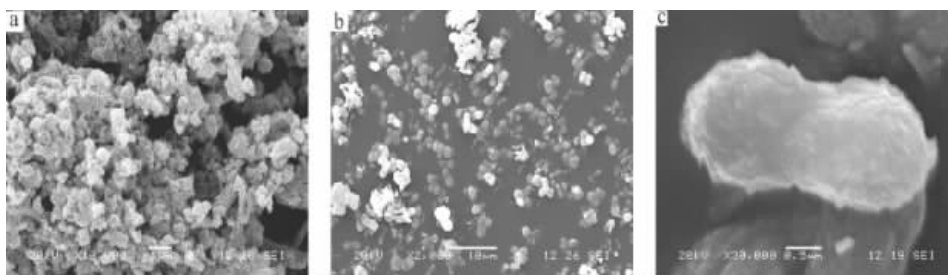
取35.0~60.0 g生石灰,置于烧杯中,加85℃热水消化,恒温搅拌30 min后室温陈化过夜,石灰乳过筛、调节浓度后备用.

将比重为1.05(d)的石灰乳和10%的柠檬酸( $\omega$ ,以CaO的质量为基准)一次性倒入碳化反应器中,控制所需反应温度为35℃,从反应器底部通入CO<sub>2</sub>浓度为30%(V%)的原料气,并以600 r/min的转速搅拌.用熟料,过滤、洗涤、干燥后得到产品.利用原子力扫描探针显微镜和扫描电镜观察所得碳酸钙样品的形貌和粒度大小,并用Philip X'Pert Pro型X射线衍射仪、热重分析仪、红外分析仪、粒度分析仪等产品进行表征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌和粒度表征

图1为在反应温度为35℃、灰乳密度为1.05(d)和CO<sub>2</sub>浓度为30%(V%)条件下所得样品的SEM照片.图1(a)中显示,未加入柠檬酸时产品为粒度约0.1~1.0 μm的颗粒,样品粒度大小不均匀,且团聚十分严重.图1(b)为碳化反应过程中加入10%( $\omega$ )柠檬酸时制得的样品SEM图,从图1(b)中可以看出样品为短径为1.0~2.0 μm、长径为2.0~3.5 μm、分散性好的花生壳状碳酸钙颗粒.由图1(c)中花生壳状碳酸钙的放大图可以看出,花生状颗粒中间略细,两端呈球形.颗粒表面很粗糙,为无数粒度10~50 nm的纳米粒子组装而成.



a: 无添加剂; b, c: 10% 柠檬酸

图1 碳酸钙样品的SEM照片

Fig.1 SEM images of CaCO<sub>3</sub> Samples  $\omega$ (citric acid) /%: (a) 0; (b) 10%

将制得的花生壳状碳酸钙样品滴于刚解理的云母表面,在红外灯下烤干.在原子力扫描探针显微镜下观察,采用接触模式进行扫描,所得样品的平面图、三维形貌图分别如图2中(a)和(b)所示.由图2可以看出,花生壳状碳酸钙粒子在云母表面分散均匀,粒度大小在1.0~3.0 μm之间,与扫描电镜测试结果图1(b,c)相吻合.

图3为花生壳状碳酸钙样品的粒度分布测试结果,从图3中可以看出制得的花生壳状碳酸钙样品的粒度分布主要集中在1.2~4.5 μm之间,与用SEM和ASPM所观察的平均粒径大小基本一致.

### 2.2 物相分析

将制得的花生壳状碳酸钙样品在载玻片上压实后,置于多功能粉末衍射仪上进行测试,结果如图4所

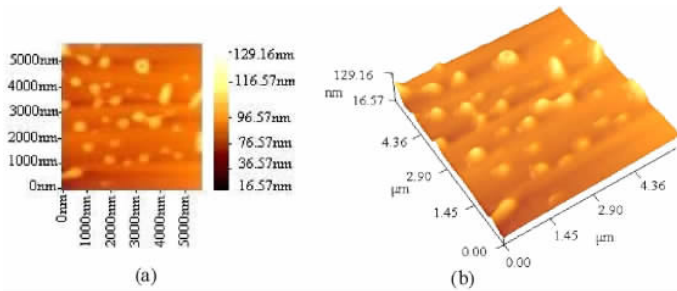


图 2 花生壳状碳酸钙的 ASPM 图

Fig. 2 ASPM photographs of peanut-like CaCO<sub>3</sub> particles

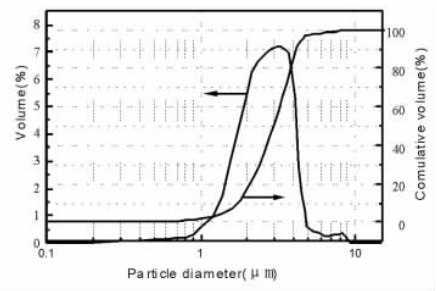


图 3 花生壳状碳酸钙样品的粒度分布图

Fig. 3 Granularity distribution of peanut-like CaCO<sub>3</sub> particles

示. 由图 4 中可知花生壳状碳酸钙样品为方解石 (JCPDS No. 05 - 0568) 和球霏石 (JCPDS No. 33 - 0268) 的混合物.

图 5 为花生壳状碳酸钙样品的 FTIR 图谱, 在 1080、874、744、713 cm<sup>-1</sup> 处有吸收峰, 1080、744 cm<sup>-1</sup> 归属于球霏石型碳酸钙的特征吸收峰<sup>[4]</sup>, 874、713 cm<sup>-1</sup> 归属于方解石型碳酸钙的特征吸收峰<sup>[12]</sup>, 表明花生壳状碳酸钙样品包含方解石和球霏石两种晶型, 与 XRD 测试结果相一致.

热重分析结果表明(图 6), 花生壳状碳酸钙样品在约 631.2℃ 开始分解, 仅在 790.8℃ 处有一明显失重峰, 说明制得的产品纯度高, 不含其它杂质成分, 与 IR 测试结果相吻合. 同文献 [13] 相比分解温度降低了 164℃, 这表明组装成花生壳状碳酸钙的纳米级粒子具有很高的表面能, 容易在相对较低的温度下分解.

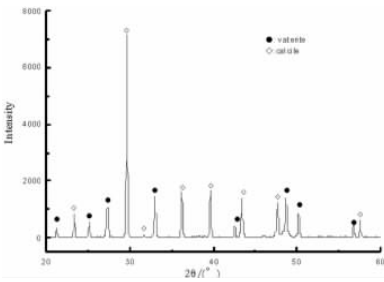


图 4 花生壳状碳酸钙样品的 X 衍射图谱  
Fig. 4 XRD pattern of peanut-like CaCO<sub>3</sub> samples

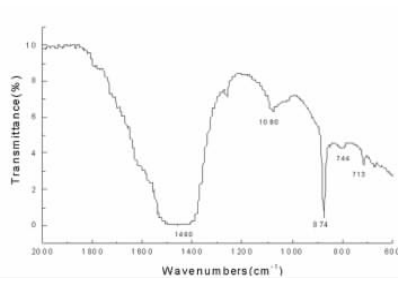


图 5 花生壳碳酸钙样品的 FTIR 图谱  
Fig. 5 FTIR spectrum of peanut-like CaCO<sub>3</sub> samples

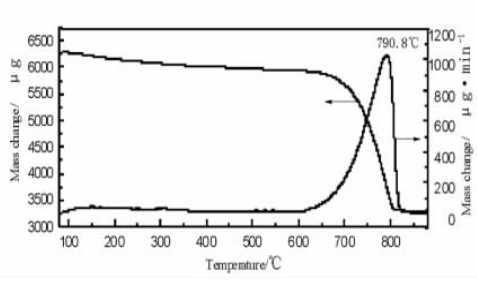
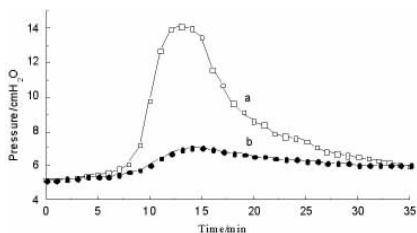


图 6 花生壳状碳酸钙样品的 TG-DTG 图  
Fig. 6 TG-DTG spectrum of peanut-like CaCO<sub>3</sub> samples

### 2.3 碳化过程分析

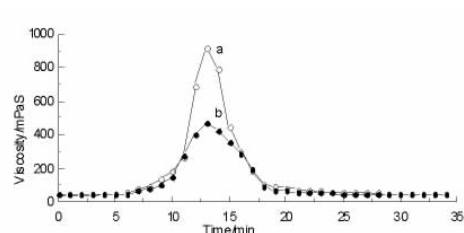
图 7 和图 8 分别为碳化过程中碳化压力和悬浮体系粘度随时间的变化关系图. 由图 7 (a) 和图 8 (a) 中可以看出, 未添加柠檬酸时碳化反应体系的压力和粘度在反应中期变化幅度很大; 而图 7 (b) 和图 8 (b) 显示, 含有柠檬酸的碳化体系压力和粘度在这一阶段变化幅度很小. 这可能是由于柠檬酸在反应刚开始时一次性加入碳化反应器, 柠檬酸根能与部分 Ca<sup>2+</sup> 结合生成易于溶性柠檬酸钙, 使碳化过程中 CaCO<sub>3</sub> 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 相互连接形成的线性中间体部分断裂, 导致凝胶化现象减轻的缘故<sup>[14]</sup>.



a - 无添加剂; b - 10% 柠檬酸

图 7 碳化过程压力随时间变化关系图

7 Change of pressure with time during the carbonation process  
ω (citric acid) /%: (a) 0; (b) 10%



a - 无添加剂; b - 10% 柠檬酸

图 8 碳化过程粘度随时间变化关系图

Fig. 8 Change of viscosity with time during the carbonation process  
ω (citric acid) /%: (a) 0; (b) 10%;

如前所述, 柠檬酸不仅对碳化反应过程参数具有重要影响, 而且在碳酸钙的结晶形态和粒度大小的调控中发挥了关键作用<sup>[5]</sup>. 碳化反应过程中, 在柠檬酸根离子的诱导下首先快速形成大量纳米级碳酸钙粒子, 这些纳米级颗粒具有很高的表面能而极易聚集在一起以降低其表面能<sup>[13]</sup>, 最终形成微米尺度的花生壳状碳酸钙. 实验中我们发现添加柠檬酸的气体分布器孔道基本未出现堵塞现象, 在凝胶化阶段能继续保持良好的

气体分布和通气能力,从而可以保持整个碳化过程气体分布比较均匀,使碳酸钙晶体能均匀生长,因而最终形成的产品粒度大小分布较均匀。

### 3 结论

采用间歇鼓泡碳化法,在柠檬酸的调控下制得了大小均匀、分散性好、粒度为  $1.0 \sim 3.5 \mu\text{m}$  的花生壳状碳酸钙粉体,花生壳状碳酸钙是由  $10 \sim 50 \text{ nm}$  的纳米级颗粒组装而成,该形貌的碳酸钙粉体有望用于塑料等聚合材料中作为填料。

#### 参考文献:

- [1] 陈先勇,周贵云,唐琴. 纳米碳酸钙制备的研究[J]. 湖北民族学院学报:自然科学版, 2004, 22(4): 21-23.
- [2] Lei M, Tang W H, Yu J G. Effect of a new functional double-hydrophilic block copolymer PAAL on the morphology of calcium carbonate particles[J]. *Mate Res Bull* 2005, 40: 656-664.
- [3] 白丽梅, 霄睿, 韩跃新, 等. 纳米碳酸钙均匀度和粒度影响因素的研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(1): 1-3.
- [4] Yao Y, Dong W Y, Zhu S M, et al. Novel morphology of calcium carbonate controlled by poly(L-lysine) [J]. *Langmuir* 2009, 25: 13238-13243.
- [5] 陈先勇, 唐琴, 胡卫兵, 等. 孪生球形碳酸钙的直接混合沉淀法制备与表征[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(10): 1940-1944.
- [6] Zhao L N, Feng J D, Wang Z C. In situ synthesis and modification of calcium carbonate nanoparticles via a bobbling method[J]. *Sci China Ser B - Chem* 2009, 52(7): 924-929.
- [7] Yoshiyuki K, Kohei Y, Nobuyuki N. Effect of amplitude and frequency of ultrasonic irradiation on morphological characteristics control of calcium carbonate[J]. *Ultrasonics Sonochem* 2010, 17, 617-620.
- [8] 陈先勇, 唐琴, 胡卫兵. 均匀大颗粒球形碳酸钙的仿生合成[J]. 应用化学, 2009, 26(5): 562-565.
- [9] Xiang L, Kohei Y, Nobuyuki N. Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate[J]. *Powder Technology* 2002, 126: 129-133.
- [10] Woon K P, Sang J K, Seung W L, et al. Effects of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate[J]. *J Cryst Growth* 2008, 310: 2593-2601.
- [11] Ryu M Y, Ahn J, Kwangsuk Y, et al. Synthesis of calcium carbonate in ethanol-ethylene glycol solvent[J]. *J Ceram Soc Japan* 2009, 117(1): 106-110.
- [12] Xie Y D, Xu X R, Tang R K. Influence of viscosity on the phase transformation of amorphous calcium carbonate in fluids: An understanding of the medium effect in biomimetic mineralization[J]. *SciChinaChem* 2010, 53: 2208-2214.
- [13] Wu Q S, Sun D M, Liu H J, et al. Abnormal polymorph conversion of calcium carbonate and nano-self-assembly of vaterite by a supported liquid membrane system[J]. *Cryst Growth Des* 2004, 4: 717-720.
- [14] Gu Y F, Wang S, Hu L M, et al. Study on the synthesis of ultrafine calcium carbonate particles[J]. *Adv Mater* 1993, 14(2): 27-30.

(上接第154页)

#### 参考文献:

- [1] 杨代明, 刘佩瑛. 中国魔芋种植区划[J]. 西南农业大学学报, 1990, 12(1): 1-7.
- [2] 刘佩瑛. 魔芋学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004: 75-82, 127-145.
- [3] 刘佩瑛, 陈劲枫, 史泉清. 魔芋优化栽培探讨[J]. 园艺学报, 1986, 13(2): 100-105.
- [4] 刘金龙, 李维群, 吕世安. 魔芋新品种-清江花魔芋[J]. 园艺学报, 2004, 31(6): 839.
- [5] 董坤. 魔芋贮藏期失水率研究[J]. 云南农业科技, 2011(1): 11-12.
- [6] 向常青, 盛德贤, 滕建勋, 等. 种芋不同含水量与魔芋软腐病的发病关系研究[J]. 现代农业科技, 2010, 22: 140-143.
- [7] 刘二喜, 牟方贵, 潘娅妮, 等. 魔芋属植物花器生物学特性及其可交配性的研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(31): 126-131.
- [8] 牟方贵, 滕建勋, 杨朝柱, 等. 温度湿度及种球茎大小对花魔芋有性繁殖的影响[J]. 中国农学通报, 2007, 23(2): 331-335.