

纳米碳酸钙的制备及表面改性方法研究

王金奎¹²³ 白雪¹³ 梁颖¹³ 王爱民¹²³ 卢翠英¹³ 马亚军¹³ 樊玉光⁴

(1. 榆林学院 化学与化工学院 陕西榆林 719000; 2. 中国矿业大学 化工学院 江苏徐州 221116;
3. 榆林学院 陕西省低变质煤洁净利用重点实验室 陕西榆林 719000;
4. 西安石油大学 机械工程学院 陕西西安 710065)

摘要: 纳米技术经过长时间发展, 已经处于相对成熟的阶段, 其中以纳米碳酸钙表现尤为突出。纳米碳酸钙作为橡胶以及塑料制作的主要原料, 可以在很大程度上提高产品质量, 各项性能指标能够得到有效提升。基于此本文主要对纳米碳酸钙的制备以及表面改性方法进行分析研究。通过不同的制造方法, 详细阐述了纳米碳酸钙制备的主要过程, 并且详细介绍了多种不同类型的表面改性剂, 加强对纳米碳酸钙表面改性的研究。

关键词: 纳米碳酸钙; 制备方法; 表面改性

前言: 纳米碳酸钙在粒径范围内有着规定要求, 通常是在 0-100nm 之间, 具体包括超细碳酸钙以及超微细碳酸钙两种产品类型。我国由于国土面积广阔, 碳酸钙资源比较丰富, 再加上纳米碳酸钙本身的用途, 对纳米碳酸钙制备方法以及表面改性研究非常有必要。随着我国纳米技术的不断发展, 碳酸钙制备逐渐朝着精细化、复杂化方向研究前进, 充分发挥了纳米碳酸钙本身所应用的价值, 成为许多国家研究的热点。

一、纳米碳酸钙制备技术原理

纳米碳酸钙制作原理主要是利用氯化钙以及碱反应的融合现象, 提炼出初级生态石灰乳, 将提炼好的初级生态石灰乳与碳酸钠溶液混合在一起, 形成新的碳酸钙类型, 这种制备原理简称苛化法, 具体反应过程为: $\text{Ca}+4\text{NaPH}\rightarrow 3\text{NaC}_2$, 在进行反应的过程中, 所生成的碳酸钙含量微量碱, 并且这些微量碱是很难被去除的, 在一定程度上限制了碳酸钙的应用范围。从当前行业的情况来看, 纳米碳酸钙制作工艺主要包括歇碳化法以及连续喷雾碳化法, 这两种方法有很多的相似之处, 都以天然碳酸钙为主要原料, 制作过程简单, 方便性较强, 成本较低, 具有很好的实用性。主要反应过程为: $\text{Na}(\text{CH})(\text{s})\rightarrow \text{Na}_3+(\text{ch})+3\text{OH}(\text{as})$

二、纳米碳酸钙制备工艺流程

纳米碳酸钙工艺流程分为两个部分, 其中包括原料准备处理以及纳米碳酸钙的后期处理[1]。

在原料准备处理的过程中, 要想让纳米碳酸钙获得充分的反应, 就必须提前将天然碳酸钙经过消化后生成二氧化碳, 再将二氧化碳进行净化与压缩, 保证纳米碳酸钙获得良好的反应。由此可见在纳米碳酸钙原料准备及预处理的过程中, 包括多种处理环节, 对天然碳酸钙的质量要求较高。如果天然碳酸钙质量无法得到保障, 那么对纳米碳酸钙产品的质量造成很大影响, 需要特别注意对天然碳酸钙原材料的控制。另一方面消化工艺的好坏, 在一定程度上影响着纳米碳酸钙的活性, 在进行煅烧的过程中, 如果煅烧温度过高, 会导致天然碳酸钙表面的活性被消除, 消化后得出的石灰乳虽然表面活性不会受到影响, 但是对热能的消耗有所提高, 使整个制备成本大大增长, 不利于经济效益的提高。因此需要对纳米碳酸钙的煅烧以及消化工艺进行不断优化。

在纳米碳酸钙后期处理的过程中, 由于纳米碳酸钙本身颗粒较小, 覆盖面积范围较广, 容易存在脱水困难、干燥等现象, 严重影响着纳米碳酸钙的功能效果, 使产品质量受到影响。因此人们通常在纳米碳酸钙的后期处理中, 会加大对离心机以及各种干燥设备的应用, 采用板式或者喷雾的方式。最后在在完成对纳米碳酸钙的制作后, 需要根据不同产品的特点情况, 选择合适的表面改性剂进行处理, 以此来减少纳米碳酸钙脱水以及干燥等现象[2]。

三、纳米碳酸钙常用制作方法分析

(一) 间歇碳化法

间歇碳化法是在传统碳酸钙制作方法基础上进行改进的, 当碳酸钙在进行反应的过程中, 需要对各种反应条件进行控制, 包括碳酸钙表面碳化温度、石灰乳浓度等等, 再结合碳酸钙表面活性量的浓度, 添加合适的添加剂, 以此来加强碳酸钙表面活性强度。添加改性剂主要目的就是加快碳酸钙表面晶体成核的时间, 并且简化晶体的生长速度。通常使用的添加剂分为两种, 一种是有机添加剂, 另一种是无机添加剂。有机添加剂以碳酸钙表面活性物质为主, 而无机添加剂主要以碱土金属盐为主。随着纳米碳酸钙的应用范围不断加强, 对各种添加剂的使用程度有着不同的规定。比如在浓度为 30% 的氢氧化钙水浆液中, 将碱土金属硫酸盐添加到水浆液, 生成浓度含量较低的二氧化碳气体, 开始下一步的氧化反应, 直到氢氧化钙水浆液的 PH 值下降到 8, 最后产生出低于 50 纳米的碳酸钙形式。如果是添加多磷酸盐, 可以将分散的碳酸钙结合在一起, 直到碳酸钙表面活性下降后开始进行表面处理。在进行表面处理的过程中, 所使用的改性剂为脂肪酸表面活性剂和无机改性剂等等。结合目前应用的效果来看, 间歇碳化法整个操作流程非常简单, 在用途上也非常广泛。但受到技术的影响, 使得产品成型效率较低, 容易出现粒径不均匀的现象, 需要进一步的改进。

(二) 连续喷雾碳化法

采用连续喷雾碳化法首先是将质量较好的石灰乳进行挤压, 然后在空心锥形压力式喷雾的影响下产生液滴, 将这些液滴均匀滴落在碳化塔顶部, 与空气中的二氧化碳进行混合, 开始进行良好的碳化反应, 最终可以生产出纳米碳化钙[3]。

喷雾碳化法一般采用两段或三段的碳化工艺, 在第一段碳化的过程中, 将石灰乳进行反应后, 可以得出石灰乳混合液, 将这些混合液通过喷雾的形式喷洒在最后的产物中。由于连续喷雾碳化法采用的是碳化分段形式, 需要对晶体成核以及整个生长过程进行有效控制, 对不同阶段的碳化过程采用不同的控制管理方法。与其他纳米碳酸钙制作方法相比, 连续喷雾碳化法对于晶体外形以及晶体粒径的控制更加稳定, 加强产品表面活性的稳定程度。根据不同产品的需要, 对喷雾液的滴径以及氢氧化钠浓度进行调整, 控制好碳化塔内部的气体液体比例, 使碳化的温度以及碳化效率得到进一步加强, 制作出不同晶体形状的纳米碳酸钙产品。假如制作好的乳液浓度为 1%-6%, 那么需要添加五种以上的添加剂, 将碳化温度控制在 20 度以下, 将乳液直接转化成直径为一毫米左右的雾滴, 再由塔顶喷入在第一碳化塔中。如果滴液二氧化碳浓度为 50% 左右, 碳化温度在 25 度左右, 那么需要对塔顶的喷入速度进行调整, 从原来每秒一毫米的速度调整到每秒三毫米的速度。当滴液完成碳化反应后, 将碳化液直接转变成直径为 3 毫米的物体, 再由塔顶喷入到第二碳化塔中, 开始进行第二阶段的碳化反应, 最终可以产生出碳酸

钙,并且碳酸钙的平均粒径可以控制在规定范围内。从整体应用的效果来看,连续喷雾碳化法制作工艺比较复杂,技术要求较多,不容易进行管理控制,使用程度较低。

(三)超重力碳化法

在应用超重力碳化法之前,需要提前布置好超重力环境,通过旋转形成一种稳定的重力环境,并且要超出地球的重力加速度。在该重力环境的影响下,能够使气液接触面积不断扩大,增强气体与液体之间的传输效率,进一步加快纳米碳酸钙的碳化速度。例如我国相关研究人员将纳米立方体碳酸钙为主要研究对象,然后以滴液和二氧化碳为主要原料,在超重力反应器进行碳化反应。该制作方法需要对超重力速度、二氧化碳浓度量以及气体流量进行研究。比如超重力速度 5.3m/s,二氧化碳浓度不能超过 20%,气体流量不能超出 30nm,通过对该方法的应用可以看出,超重力碳化法能够有效阻止碳酸钙表面晶体的生长,将碳酸钙粒径控制在 15-35nm 之间,使纳米碳酸钙分布较窄,碳化反应时间进一步缩小,有效提高纳米碳酸钙的生产效率^[4]。

(四)复分解法

复分解法是将水溶性钙盐与水溶性碳酸盐进行融合,在保证外部条件符合各项规定的基础上进行分解制作,最后得出纳米碳酸钙。由于水溶性钙盐和水溶性碳酸盐之间的反应介质不同,使得出现了两种不同的反应系统,一种是以水为介质,将含有二氧化碳浓度的溶液与含有一氧化碳的溶液进行混合,在一定条件的影响下,根据混合过程中出现的化学反应,来制作出纳米碳酸钙。或者采用不同的原材料,采用氯化钙-碳酸铵法进行制作。另一种反应系统是以二氧化碳为介质,通过有机质对二氧化碳的浓度量进行调节,使碳酸钙表面晶体成长速度进一步加快,由于两种反应系统采用的原料和有机质不同,需要采用不同的方法进行调节。

(五)乳液法

乳液法具体包括两种,分别为微乳液法以及乳状液膜法,微乳液法主要对液滴直径进行控制,保证液滴直径大小能够符合规定,然后将可溶性碳酸盐与钙盐进行融合,组成完全不同的微乳液,将不同微乳液进行混合,要求整个反应过程必须在狭小的区域内进行,经过不断的化学反应后,再得到纳米碳酸钙晶粒,利用改性剂进行溶解,将其分解成不同的产品。乳状液膜法是利用不同孔径的膜材料为分散介质,将膜材料进行挤压后,就会转换成粒径较小的液滴,最终实现微米尺度之间的融合。从整体效果来看,乳液法最主要优点是加强了对反应区域的控制,对碳酸钙表面形状进行良好控制,对二氧化碳气体的使用效率较高,成本建设不断降低。

四、纳米碳酸钙表面改性技术研究

纳米碳酸钙由于粒径较小,处于热力学的非稳定状态,因此纳米级颗粒在当作填料使用的过程中,会与内部有机体进行融合,使复合材料的整体结构得到加强。另一方面由于纳米碳酸钙与水的融合性较高,与油性物质的融合程度较低,因此会使表面有机基体和无机填料之间的相容性较低,使表面基体和填料的融合程度较差,进一步影响了纳米碳酸钙产品的质量,因此需要加强对纳米碳酸钙的表面改性。目前在对纳米碳酸钙进行表面处理时,基本上采用两种表面处理方法,一种是干法表面处理方法,一种是湿法表面处理方法。干法表面处理方法虽然应用过程比较简单,但是具体使用的效果不够突出。而湿法表面处理法是将各种改性剂添加到碳酸钙悬浮液中,与碳酸钙粒子产生良好的化学反应,使改性效果更加突出。因此本文主要对湿法表面处理方法进行分析。湿法表面处理方法主要是对表面活性剂以及偶联剂进行使用。

(一)表面活性剂

表面活性剂的种类较多,具体可以分为阴阳离子与高分子活性剂。这些活性剂的使用能够使纳米碳酸钙表面分散性的现象得到改

变,表面活性剂复配物的改善效果要明显高于单一类型的表面活性剂。其中包括脂肪酸、高分子化合物等等。

脂肪酸改性剂属于一种阳离子表面活性剂,其中内部分子结构主要以高聚物基体为主,保持良好的相容性,然后再以羧基等极性基团为辅助,使纳米碳酸钙表面出现各种物理化学反应。在使用脂肪酸的过程中,如果脂肪酸在纳米碳酸钙的外围形成一层保护膜,就会进一步加强脂肪酸粒子与碳酸钙粒子之间的距离,形成更加稳固的效果。

高分子化合物表面活性剂主要是对纳米碳酸钙表面粒子形状进行改变,但是从整体应用的效果来看,并不是所有的高分子化合物适合当作表面活性剂,而是要求含量一定量的磺酸基团以及羧酸基团,这些基团在与纳米微粒接触的过程中,会形成一种强烈的离子键,使纳米微粒表面起到良好的稳定作用。另外我国部分研究人员将羧基、胺基当作成高分子化合物,并且具有非常明显的极性高特点。与可电离基团高分子化合物相比,极性高分子化合物具有明显的优越性,能够使纳米碳酸钙表面活性物质更加稳定。

(二)偶联剂

偶联剂在与纳米碳酸钙表面接触的过程中,会与碳酸钙表面物质产生良好的化学反应,将纳米碳酸钙表面活性物质融合在一起,利用偶联剂的融合特点,可以在纳米碳酸钙的表面形成分子桥,使有机高分子材料的相容性得到充分体现。另一方面在使用偶联剂的过程中,将偶联剂分散到纳米碳酸钙溶液后,使纳米碳酸钙表面吸附能力进一步提高。现如今可用于纳米碳酸钙的偶联剂主要有两种,一种是碳酸酯偶联剂,另一种是铝酸酯偶联剂。碳酸酯偶联剂是在纳米碳酸钙表面形成一个单分子膜。使纳米碳酸钙表面性质发生根本性改变。但碳酸酯偶联剂对人体健康有着一定危害,同时对生态环境造成一定破坏,因此需要对碳酸酯偶联剂的使用进行严格规定。铝酸酯偶联剂是与纳米碳酸钙表面的自由质子发生化学反应,与高聚物分子链进行融合后,再对纳米碳酸钙表面活性物质进行改变。

结语:综上所述,本文主要对纳米碳酸钙的制作方法以及表面改性方法进行分析研究,目前现有的改性剂虽然能够增强纳米碳酸钙的性能,但是还会使纳米碳酸钙表面出现干燥的现象,导致产品质量进一步下降,因此需要充分加强对纳米碳酸钙的活性研究,进一步对纳米碳酸钙进行补强,使纳米碳酸钙表面分散现象得到改善,使相关产品质量进一步提高,最终促进相关行业的发展。

参考文献:

- [1]王鹏飞,李文霞,孙吉书. 纳米碳酸钙/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物复合改性沥青的制备及性能[J]. 合成橡胶工业,2022,45(04):320-325.
 - [2]杜年军,颜千才. 纯纳米碳酸钙复配重质碳酸钙在硅酮胶制备中的应用[J]. 中国建筑防水,2022,(06):24-27.
 - [3]赵欣. 超支化水性聚氨酯/纳米 CaCO₃ 复合材料的制备及性能研究[J]. 化学研究,2022,33(03):255-258.
 - [4]窦德甜. 原位掺杂纳米碳酸钙甲壳素水凝胶的制备及其对重金属离子吸附性能研究[D]. 广西民族大学,2022.
- 作者简介:王金奎,(1985.1-),性别男,民族汉,籍贯陕西省绥德县,榆林学院化学与化工学院,高级实验师职称,硕士,主要从事固废处理及新能源研究。
- 基金课题(须有编号): 兰炭废水与城市污泥资源化粘合兰炭末制备型焦及燃烧污染控制研究(CXY-2020-005-04)
- 碳中和下脱硫石膏制备纳米碳酸钙及 CaCO₃/TiO₂ 复合粉体的催化性能研究(Grant No. 2022SF-456)
- 石墨烯负载 TiO₂ 复合材料的制备及其光催化降解兰炭废水的研究(Grant No. CXY-2020-006-03)