文章编号: 1000-324X(2002)01-0163-04

碳酸化工艺参数对碳酸钙结晶习性的影响

刘庆峰[1], 陈寿田[2], 刘 茜[1]

(1. 中科院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050;
2. 西安交通大学, 陕西 710049)

摘 要: 研究了搅拌速度、反应温度和镁钙离子浓度比三种工艺参数对碳酸钙结晶习性的影响. 指出反应温度的升高有利于碳酸钙以文石相结晶, 但在无镁离子存在的高纯原料情况下, 并不能使文石相碳酸钙形成; 镁钙离子浓度比是影响碳酸钙结晶习性的决定性因素.

关 键 词: 碳酸钙; 晶须; 晶体生长

中图分类号: O 784 **文献标识码**: A

1 引言

文石碳酸钙晶须是近年来出现的一种新型针状晶须材料, 它具有白度高、生产成本低、强度高、填充性能好等优点, 有望取代玻璃、石棉等纤维材料和昂贵的钛酸钾、SiC 等晶须材料, 在造纸、塑料、橡胶和涂料等工业领域大量使用[1,2].

碳酸钙具有三种常见的晶型: 方解石、文石和球霰石. 其中只有文石相能够在受控条件下形成较大长径比的单晶体. 对于碳酸钙晶须来说, 文石相含量的高低代表着晶须纯度的高低, 因而在碳酸化过程中控制碳酸钙结晶习性, 使碳酸钙以亚稳态的文石相结晶, 是制备高纯度碳酸钙晶须的关键. 作为最有应用前景的一种制备方法, 我们已经对碳酸化法合成碳酸钙晶须的工艺进行了研究[3], 研究发现文石碳酸钙晶须的适宜合成条件为: 0.4M $MgCl_2$, 反应温度为 65~85°C, 搅拌速度为 240rpm, 通气速度为 0.1L/min, 而氯化镁浓度、反应温度是影响碳酸钙文石相含量的主要工艺参数.

本文进一步研究了碳酸化法中工艺参数对碳酸钙结晶习性的影响, 确定了决定碳酸钙结晶习性的主要因素, 并对不同参数的影响作用机制进行了探讨.

2 实验

2.1 试样的制备

碳酸化法制备碳酸钙晶须的工艺流程如图 1 所示. 将轻质碳酸钙原料经煅烧、消化处理后, 获得氢氧化钙浆液, 与一定浓度的氯化镁溶液混合, 加入蒸馏水稀释至两升, 制备出不同镁钙浓度比的悬浊液. 在不同反应温度和搅拌速度的条件下通入 0.1L/min 流量的 CO_2 气体, 进行碳酸化反应. 将沉淀产物过滤、洗涤、烘干后制取晶须试样.

收稿日期: 2001-02-14, **收到修改稿日期**: 2001-05-09

作者简介: 刘庆峰 (1973-), 男, 博士研究生.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

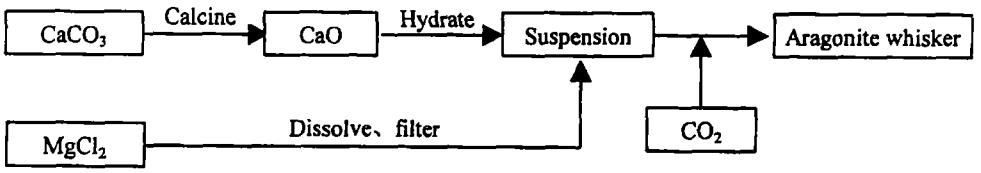

图 1 碳酸钙晶须的碳酸化法合成工艺流程

Fig. 1 Flowchart for preparing calcium carbonate whisker by carbonate process

2.2 分析与测试

碳酸钙试样的相组成利用日本理学 D/Max-ra 型 X-ray 衍射仪进行分析，激发源为 CuKα 线. 典型碳酸钙样品的 X 衍射图谱如图 2 所示，可见样品中只含有文石和方解石两种晶型. 其中文石相的比例可用重量百分比 y 来表示 [4]：

$$y = 1 - \frac{1}{(1 + 3.9I_a/I_c)} \tag{1}$$

式中 I_a 、I_c 分别对应文石相 (111) 和方解石相晶体的最强衍射峰的强度.

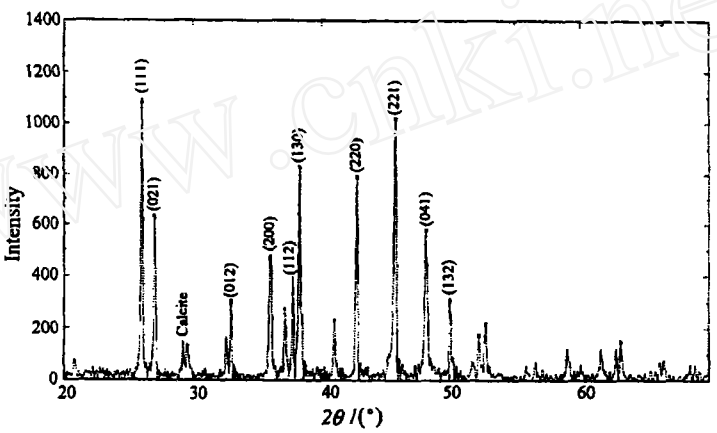

图 2 碳酸钙晶须试样的 X 衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of calcium carbonate whisker

3 结果和讨论

在反应温度和溶液中镁钙离子浓度比一定的条件下，搅拌速度对文石相含量的影响如图 3 所示. 可见搅拌速度对碳酸钙的结晶习性也有一定的影响. 搅拌速度过大或过小，都无法获得单一的文石晶体碳酸钙.

根据沉淀动力学和结晶理论可知，搅拌能够改变溶液中液固界面的热力学平衡状态，但对不同固体相结构的热力学稳定状态影响不大. 这说明搅拌对碳酸钙结晶习性的影响处于次要地位.

图 4 为在未添加氯化镁的条件下，从不同纯度的碳酸钙原料出发，其碳酸化产物中文石相含量随反应温度变化情况. 可以看出，当使用分析纯原料时，在 10~90°C 的范围内未

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

见文石相出现；而使用含 0.6% 镁离子杂质的工业纯原料时，反应温度升高使文石相碳酸钙的含量逐渐升高.

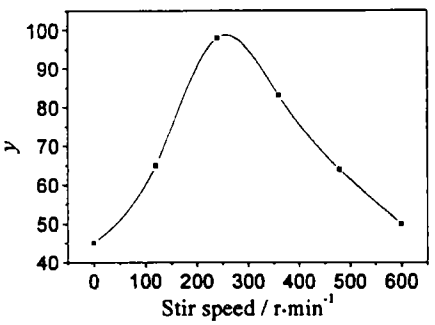

图 3　搅拌速度对文石相含量的影响

Fig. 3　Effect of stir speed on content of aragonite

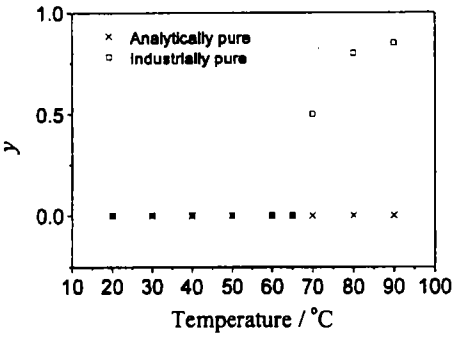

图 4　无镁离子时温度对文石相含量的影响

Fig. 4　Effect of reaction temperature on the content of aragonite without Mg^{2+} in solution

根据碳酸钙方解石、文石两种晶型的溶度积 (分别表示为 k_C 、 k_A) 随温度变化的热力学经验公式 [5] ：

$$\log k_C = -171.9065 - 0.077993T + 2839.319/T + 71.595\log T \tag{2}$$

$$\log k_A = -171.9773 - 0.077993T + 2903.293/T + 71.595\log T \tag{3}$$

计算两种晶型碳酸钙在 10～90°C 范围的溶度积可知，温度的升高虽然使两者之间的差距减小，但文石相的溶度积始终大于方解石相，即文石相在水溶液中的稳定性小于方解石相，反应温度的变化无法使文石相碳酸钙成为热力学稳定相. 这就意味着反应温度的升高虽然有利于文石晶体的形成，但并不是文石相晶体形成的决定性因素.

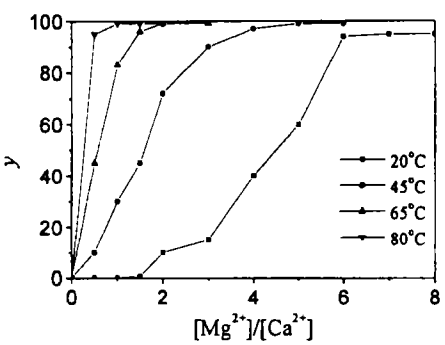

图 5　不同温度下文石相含量同镁钙浓度比的关系

Fig. 5　Relationship between aragonite content and $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ at different temperatures

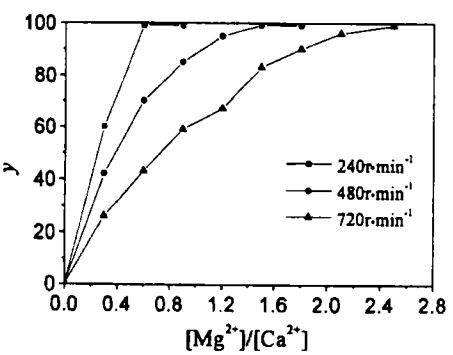

图 6　不同搅拌速度下文石产率同镁钙浓度比的关系

Fig. 6　Relationship between aragonite content and $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ at different stir speeds

图 5 示出了不同温度下文石产率同溶液中镁钙离子浓度比的关系. 从图中可以看出，在室温条件下，当溶液中镁钙离子浓度比 <1.5 时，基本无文石相出现，这同已报道的现象相吻合 [3] ；随着 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 的增加，文石相含量逐渐增大，当溶液中镁钙离子浓度比 >6

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

时，得到的碳酸化产物基本上为单一的文石相晶体．而反应温度的升高则使获得单一文石相所需的镁钙浓度比快速降低，当反应温度为80°C时达到0.6. 图6示出了反应温度为80°C时不同搅拌速度下文石产率同镁钙浓度比的关系．可以看出搅拌速度的提高使获得单一文石相所需的镁钙浓度比增大．

因而可以得出结论：在三种影响碳酸钙结晶习性的参数中，溶液中镁钙离子浓度比是决定沉淀碳酸钙以文石相形式结晶的首要因素．

碳酸化法中镁离子对碳酸钙结晶习性的影响主要是通过镁离子固溶到方解石碳酸钙晶体内，造成晶格畸变，降低其热力学稳定性，使文石相成为常态下的热力学稳定相[6]. 温度的升高一方面缩小了两种碳酸钙晶型稳定性的差别，另一方面提高了镁离子的活性，更易于进入方解石碳酸钙晶格形成固溶物[7,8]. 而搅拌造成的机械剪切力减弱了镁离子在晶体表面的吸附作用，降低了镁离子的固溶效率．

4 结论

溶液中镁离子是影响碳酸钙结晶习性的决定因素，只要镁钙离子比足够大，不管温度和搅拌速度如何变化，都能够得到单一的文石相碳酸钙晶体．反应温度的升高有利于文石相的形成，但是在研究的温度范围内，温度的变化无法确保文石相成为稳定相．

参考文献

[1] 田中宏一，崛内秀树，大久保勉. *Gypsum & Lime*, 1988, **216:** 60–67.
[2] 藤原敏男. プラスチックエージ, 1995, Mar: 119–124.
[3] 刘庆峰，尚文宇，刘 斌，等. 西安交通大学学报, 1999, **33 (12):** 17–20.
[4] Gutjahr A, Dabringhaus H, Lacmann R. *J. Cryst. Growth*, 1996, **158:** 310–315.
[5] Plummer L N, Busenberg E. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, **46:** 1011–1040.
[6] 刘庆峰. 西安交通大学博士学位论文, 2000年.
[7] Berner R A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, **39:** 489–504.
[8] Oomori T, Kaneshima H, *et al. Mar. Chem.*, 1987, **20:** 327–336.

Effect of Experiment Parameters on the Crystalline Habit of Calcium Carbonate Whisker

LIU Qing-Feng[1], CHEN Shou-Tian[2], LIU Qian[1]

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The effect of stir speed, reaction temperature and $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ ratio on the crystalline habit of $CaCO_3$ was studied. It is shown that though the increase of reaction temperature is propitious to the formation of aragonite phase, aragonite phase cannot be formed if there is no Mg^{2+} existed in solution. Based on the detailed analysis of experimental result, it is concluded that $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ ratio is the key factor for polymorph of calcium carbonate in carbonate process.

Key words calcium carbonate; whisker; crystal growth

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net