

Effect of pressurized carbonization system on the particle size and dispersion of nano calcium carbonate

Xixi LIU^{1,2}, Xiaopeng CHEN^{1,2}, Chenmin LIU^{1,2}, Liubin SHI^{1,2}, Dankui LIAO^{1,2}, Cui LIU^{2,3}, Zhangfa TONG^{1,2*}

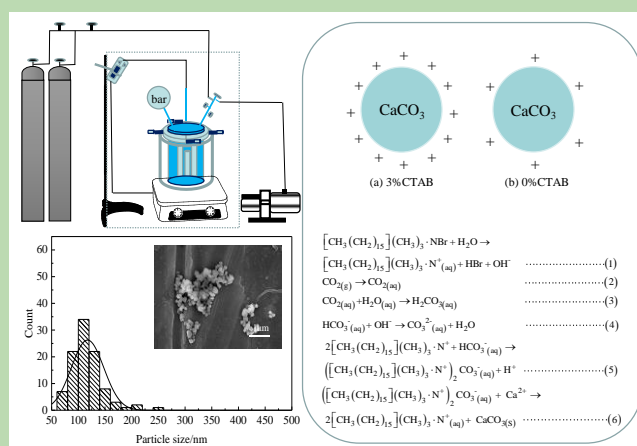
1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China

2. Guangxi Cooperative Innovation Centre for Calcium-based Materials (GCICM), Guangxi Engineering Academy for Calcium Carbonate Industry, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China

3. Guangxi Cooperative Innovation Centre for Calcium-based Materials (GCICM), Chongzuo South Cement Co., Ltd., Chongzuo, Guangxi 532200, China

Abstract: Nano calcium carbonate with uniform particle size and high dispersion was prepared by pressurized carbonization system. The effects of calcium hydroxide concentration, surfactant addition amount, reaction temperature and CO₂ pressure on the size and dispersion degree of prepared nano CaCO₃ particles were investigated. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Zeta potential and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used to characterize the prepared nano CaCO₃ particles. The results showed that the optimum conditions for pressure carbonization are Ca(OH)₂ mass concentration of 2%, surfactant dosage of 3% (percentage of theoretical production of calcium carbonate), reaction temperature of 40 °C and CO₂ pressure of 6 MPa, the average particle size of the cubed calcium carbonate was 117 nm, and the crystal type was calcite calcium carbonate. The addition of surfactant cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) to the carbonization reaction increased the positive charge formed on the surface of CaCO₃ to +37.7 mV and higher than the standard value of 30 mV, indicating that the prepared CaCO₃ product has good dispersibility and stability. FT-IR and Zeta potential were used to characterize CaCO₃ nanoparticles before and after the modification of CTAB, and the influence mechanism of CTAB on the dispersion of synthetic CaCO₃ nanoparticles was discussed, providing a new method for the preparation of nano CaCO₃.

Key words: nano CaCO₃; lime milk; carbonation reaction; pressurized; dispersion



收稿: 2020-08-24, 修回: 2020-11-03, 网络发表: 2020-12-03; Received: 2020-08-24, Revised: 2020-11-03, Published online: 2020-12-03
基金项目: 广西创新驱动发展专项资金项目(编号: 桂科AA18242015); 广西研究生创新创业教育暨联合培养基地示范建设项目(编号: BB30400069)
作者简介: 刘曦曦(1994-), 女, 河北省保定市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: 1421821381@qq.com; 童张法, 通讯联系人, E-mail: zhtong@sina.com.

引用格式: 刘曦曦, 陈小鹏, 刘晨民, 等. 加压碳化体系对纳米碳酸钙粒度和分散性的影响. 过程工程学报, 2021, 21(10): 1216-1224.
Liu X X, Chen X P, Liu C M, et al. Effect of pressurized carbonization system on the particle size and dispersion of nano calcium carbonate (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(10): 1216-1224, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220278.

加压碳化体系对纳米碳酸钙粒度和分散性的影响

刘曦曦^{1,2}, 陈小鹏^{1,2}, 刘晨民^{1,2}, 史刘宾^{1,2}, 廖丹葵^{1,2}, 刘翠^{2,3}, 童张法^{1,2*}

1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004

2. 广西大学广西碳酸钙产业化工程院广西钙基材料协同创新中心, 广西 南宁 530004

3. 崇左南方水泥有限公司广西钙基材料协同创新中心, 广西 崇左 532200

摘要: 利用加压碳化体系制备粒径均一、高分散性纳米碳酸钙材料。考察氢氧化钙浓度、表面活性剂添加量、反应温度、CO₂压力对制备纳米CaCO₃粒子尺寸和分散程度的影响, 采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、Zeta 电位和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)对制备的纳米碳酸钙粒子进行表征。结果表明, 最优加压碳化反应条件是Ca(OH)₂质量浓度为2%、表面活性剂添加量为3%(占碳酸钙理论产量的百分比)、反应温度为40℃、CO₂压力为6 MPa, 所得立方形碳酸钙平均粒径为117 nm, 晶型为方解石型碳酸钙。碳化反应加入表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)使CaCO₃表面形成的正电荷增大至+37.7 mV并高于标准值30 mV, 表明制备的CaCO₃产品具有良好的分散性且稳定。通过FT-IR和Zeta 电位对CTAB改性前后CaCO₃纳米粒子进行表征, 探讨了CTAB对合成纳米CaCO₃分散性的影响机理, 为纳米碳酸钙制备提供了一种新的方法。

关键词: 纳米碳酸钙; 石灰乳; 碳化反应; 加压; 分散性

中图分类号: TQ132.32; TB383.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)10-1216-09

1 前言

碳酸钙粉体材料在塑料、橡胶、造纸、涂料等领域有着广泛的应用^[1-3], 特别是纳米碳酸钙粉体更适合作为填料, 以获得强度大和光滑度完美的复合材料, 因此纳米碳酸钙产品在市场上有较高的需求而备受学者们的关注^[4-6]。碳酸钙粉体材料主要有六种不同的结构: 无定形碳酸钙(ACC)、六水碳酸钙、一水碳酸钙、球霏石、文石、方解石, 其热力学稳定性由ACC依次增加到方解石^[7]。纳米碳酸钙制备方法有复分解法和碳化法, 碳化法是目前主要的工业生产方法。根据碳化设备和生产工艺的不同, 碳化法又分为鼓泡碳化法、加压碳化法、超重力反应结晶碳化法和喷雾碳化法等^[8-10]。

加压碳化法因其具有多方面的优势以及较好的应用前景, 正日益受到人们的关注。CO₂在超临界状态或近临界状态下具有较低的黏度和较高的扩散性, 且其密度、黏度和介电性质可以通过调节温度和压力来简单调控^[11-14], 因此加压CO₂既提高了碳化反应物的浓度, 又降低了碳化反应体系的黏度, 从而强化了碳化反应体系气液相际间的传递, 有利于提高碳化反应速率和分散性。在国外已经被较多地用于合成具有高转化率、不同形貌的纳米碳酸钙粉体^[15-18], 但国内对加压碳化法制备纳米碳酸钙报道较少, 有关加压碳化体系中对产品形貌、粒度和分散性等特征的影响因素都有待进一步探究。利用加压CO₂制备粒径均一, 高分散性的纳米碳酸钙的研

究在一定程度上可以缓解我国纳米碳酸钙生产工艺及设备落后、高档产品主要依靠进口等问题, 同时对拓宽碳酸钙工业生产方法具有重要意义和较好的应用前景^[19,20]。

本研究的主要目的是利用加压碳化法制备粒径均一、高分散性纳米碳酸钙。探究氢氧化钙浓度、表面活性剂添加量、反应温度、CO₂压力对制备粒径均一、高分散度纳米碳酸钙的协同作用, 及CTAB表面活性剂对合成纳米碳酸钙分散性的影响机理。

2 实验

2.1 材料与仪器

实验材料: CTAB表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司), 生石灰(氧化钙, 工业级, 广西华纳新材料科技股份有限公司), 二氧化碳(99.5%, 钢瓶气体, 广西诚信气体研究有限公司), 氮气(工业纯, 钢瓶气体, 广西诚信气体研究有限公司), 无水乙醇(分析纯, 广东光华科技股份有限公司)。

实验仪器: SU8020 新型高分辨场发射扫描电镜(SEM, 日立高新技术公司), Smartlab-9KW X-射线双晶粉末衍射仪(XRD, 日本理学公司), Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司), ZETASIZER NANO ZSP 纳米粒度分析仪(英国马尔文仪器有限公司)。

2.2 装置与方法

实验装置如图 1 所示。可以看出,实验装置主要由 CO₂ 钢瓶、N₂ 钢瓶、真空泵和高压平行反应釜组成。

实验操作流程如图 2 所示。按图 2 操作流程,准确称量一定量氧化钙溶于 80℃ 水中消化、静置,经 300 目 (48 μm) 过筛以去除煅烧过程中未煅烧完全的碳酸钙、消化过程中未溶解的氧化钙和其他一些大颗粒杂质,再经调浓后得到一定质量浓度的 Ca(OH)₂ 乳液[本工作中出现的 Ca(OH)₂ 浓度均为质量浓度]。取一定体积乳液,按比例加入表面活性剂,搅拌均匀后取一定乳液加入到石英试管中并放入平行反应釜内。经 N₂ 置换和抽真空重复操作后,正式开机进行实验。调节平行反应釜搅拌转速为 100 r/min,打开电热开关加热升温,待釜内温度升至反应温度后,迅速充入 CO₂,提高平行反应釜内压力至实验设定压力,再调节平行反应釜搅拌转速至 1000 r/min,碳化反应时间为 1 h,关闭加热和搅拌,5 min 后泄压,从平行反应釜中取出的碳化反应产物经水洗,醇洗 3 次后,离心得到纳米碳酸钙产物,在烘箱中 80℃ 下干燥 12 h。

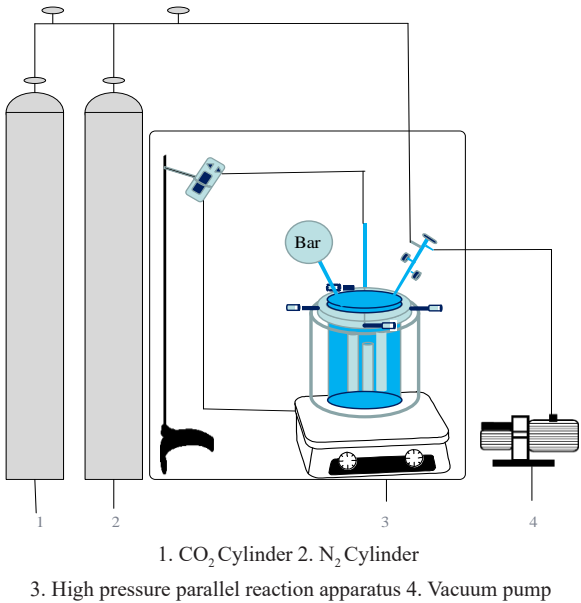


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

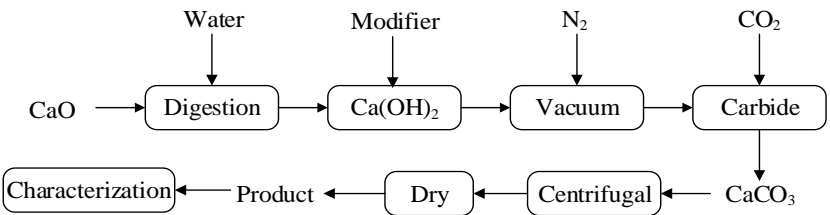


图 2 实验操作流程

Fig.2 Experimental operation flow chart

2.3 分析测试方法

用 SEM 观察碳酸钙表面形态,工作电压为 10 kV。在高真空环境中,在不导电的晶体表面镀一层金薄膜作为导电膜,获得粒子表面形态。用 Nano Measurer 1.2 分析软件,结合 SEM 图,对其中 100 个产品颗粒进行粒径分布情况分析^[21]。用配备 Cu 管的粉末衍射仪 (DX-2799A) 测定碳酸钙 XRD 谱,加速电压为 40 kV,电流 40 mA,扫描速度 10°/min,衍射角范围 20°~80°。用 FT-IR 光谱仪表征样品中的各种官能团,记录从 400~4000 cm⁻¹ 的分辨率为 8 cm⁻¹ 的 FT-IR 光谱,光谱由 32 次累积扫描得到红外数据。用纳米粒度分析仪表征粉体表面的 Zeta 电位,Zeta 电位作为粒子间静电力相互作用的标尺,被用来预测分散体系的稳定性及存储时间。

3 结果与讨论

3.1 Ca(OH)₂ 浓度对纳米碳酸钙粒径与分散性的影响

在表面活性剂 CTAB 添加量为 3%、反应温度为 40℃、CO₂ 压力为 5 MPa 和搅拌转速为 1000 r/min 条件下,考察 Ca(OH)₂ 浓度对制备纳米 CaCO₃ 粒径与分散性的影响,所得产品的 SEM 图及其粒径分布统计结果如图 3 所示。可以看出,Ca(OH)₂ 浓度对纳米碳酸钙粒径大小、均匀性和分散性均有一定影响。

Ca(OH)₂ 浓度分别为 1%、2%、4%、6% 和 8% 时,纳米碳酸钙平均粒径分别为 119.73、133.25、140.82、151.63 和 171.49 nm,随 Ca(OH)₂ 浓度增加碳酸钙粒径不断增大。Ca(OH)₂ 浓度为 1% 时[图 3(a)],CaCO₃ 粒径分布在 100 nm 以内和 100~300 nm 两个区域,分别记为第一区域和第二区域,粒径在 100 nm 以内含量为 30% 左右,团聚现象较严重,这主要是由于在低 Ca(OH)₂ 浓度条件下,体系黏度较低则传质阻力较小,有利于碳化反应生成的 CaCO₃ 结晶成核,形成粒径更小的碳酸钙晶体,碳酸钙粒径越小,颗粒越容易团聚。Ca(OH)₂ 浓度为 2% 时[图 3(b)],CaCO₃ 粒径分布区域与 Ca(OH)₂ 浓度为 1% 时相同,

粒径在 100 nm 以内的含量近 10%，含量大幅减少，颗粒间界限更明显，团聚现象较 1% 有明显改善。 Ca(OH)_2 浓度上升到 4% 时[图 3(c)], CaCO_3 粒径大于 300 nm 区域出现，记为第三区域，粒径在第一区域内含量仍处于 10% 左右； Ca(OH)_2 浓度上升到 6% 和 8% 时[图 3(d)和 3(e)]，第一区域内粒子含量继续减少，第三区域粒子含量明显升高，大颗粒粒径随浓度升高逐渐增大。综合上述分析

可知，随 Ca(OH)_2 浓度增加粒径分布范围越来越宽， CaCO_3 粒径逐渐增大，其主要原因是随 Ca(OH)_2 浓度增加，使悬浮液中 Ca(OH)_2 含量增加，更有利于碳化反应进行，进而使反应体系黏度随之升高则传质阻力增大，生成的 CaCO_3 颗粒不易扩散，更易于生成大粒径颗粒，从而导致粒度分布不均现象加剧，根据粒径大小和分布的均匀性选取 Ca(OH)_2 浓度 2% 为较适宜浓度。

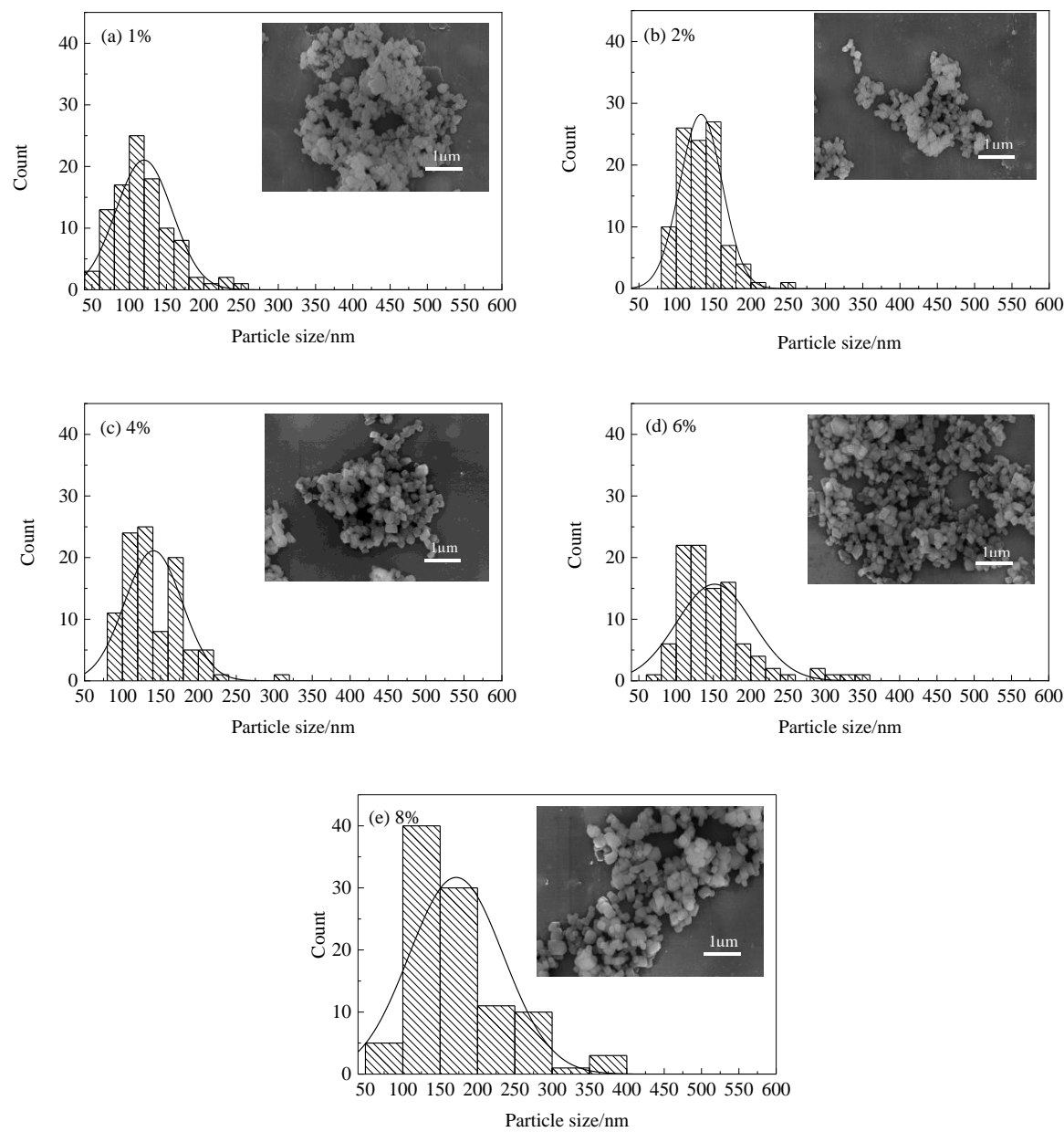


图3 不同 Ca(OH)_2 浓度下碳酸钙颗粒粒径正态分布图
Fig.3 Normal distributions of CaCO_3 particle size at different Ca(OH)_2 concentrations

3.2 CTAB添加量对纳米碳酸钙粒径与分散性的影响
在 Ca(OH)_2 浓度为 2%、反应温度为 40℃、 CO_2 压力

为 5 MPa 和搅拌转速为 1000 r/min 条件下，考察表面活性剂 CTAB 添加量对制备纳米 CaCO_3 粒径与分散性的

影响,所得产品的SEM图及其粒径分布统计结果如图4所示。可以看出,表面活性剂添加量对纳米碳酸钙粒径大小影响较小,对其粒度均匀性的影响比较大,对其分散性无显著影响。CTAB的添加量分别为0%, 3%, 6%和10%时,纳米碳酸钙平均粒径分别为143.26, 133.25, 145.72和142.64 nm, CaCO_3 粒径变化范围较小。不添加表面活性剂时[图4(a)], CaCO_3 粒径在3个区域均有分布,粒径范围在50~500 nm;而添加3% CTAB后[图4(b)], CaCO_3 粒径分布在第一和第二区域, CaCO_3 粒径分布范围变窄,粒径范围在60~260 nm;CTAB添加量升高

至6%和10%时[图4(c)和4(d)], CaCO_3 粒径分布在3个区域,分布范围分别在50~400 nm和50~500 nm,随添加量的增加分布范围再次变宽, CaCO_3 平均粒径略微增大,这是因为当添加量达到高于形成临界胶束浓度一定程度时,形成的胶团包裹一部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;当表面活性剂吸收 CO_2 后,被释放的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 再进行碳化反应造成 CaCO_3 颗粒粒径范围变宽,平均粒径变大。由此可见,较高和较低的CTAB添加量对粒径均匀分布均是不利的,因而表面活性剂CTAB添加量选择3%较适宜。

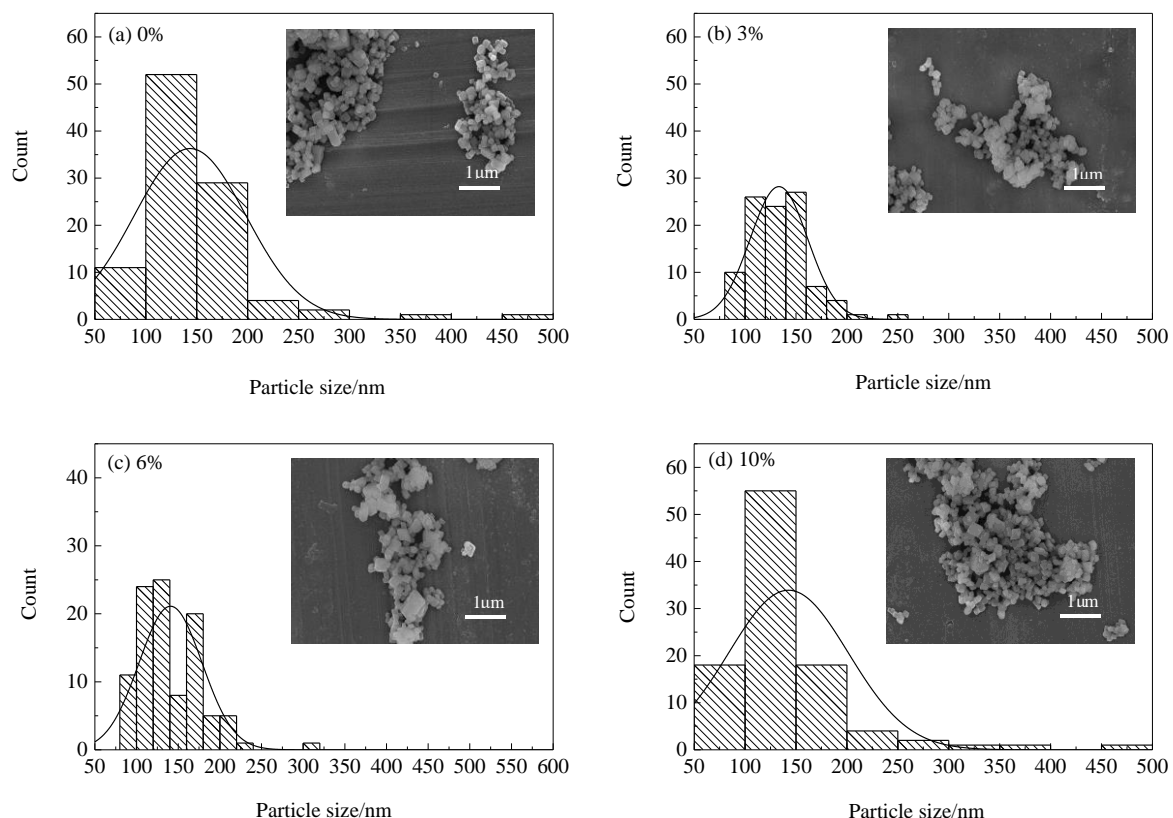


图4 不同CTAB添加量下碳酸钙颗粒粒径正态分布图

Fig.4 Normal distributions of CaCO_3 particle size under different CTAB additions

3.3 温度对纳米碳酸钙粒径与分散性的影响

在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度为2%、CTAB添加量为3%、 CO_2 压力为5 MPa和搅拌转速为1000 r/min条件下,考察反应温度对制备纳米 CaCO_3 粒径与分散性的影响,所得产品的SEM图及其粒径分布统计结果如图5所示。可以看出,温度对纳米碳酸钙粒径大小和均匀性有较大的影响,对分散性影响不大。温度分别为30, 40, 50和60℃时,纳米碳酸钙平均粒径分别为132.56, 133.25, 171.72和209.15 nm, CaCO_3 粒径变化范围较大。温度为30℃时[图5(a)], CaCO_3 粒径分为3个区域,第一区域的粒子

含量在20%左右;温度为40℃时, CaCO_3 粒径主要分布在第一和第二区域,粒径分布变窄,第一区域的颗粒含量在10%左右,随着碳化反应温度升高至40℃[图5(b)], CaCO_3 在第一区域含量有所减少,但均匀性较30℃提高;当温度继续升高到50℃时[图5(c)],第一区域颗粒含量继续降低, CaCO_3 粒径分布在3个区域中,且第三区域粒子含量增加;当温度升高到60℃时[图5(d)], CaCO_3 粒径分布在第二和第三区域,第一区域粒子彻底消失。由此可见,随着碳化温度的不断升高,第一区域粒子不断减少,平均粒径不断增大,其主要原因是随着温度升高,

CO₂溶解度降低,晶核的形成速率减小,而晶核生长速率增大,容易形成较大粒径的碳酸钙粒子,使其不均匀性

加剧,综合分析在本体系中碳化反应温度选择40℃较适宜。

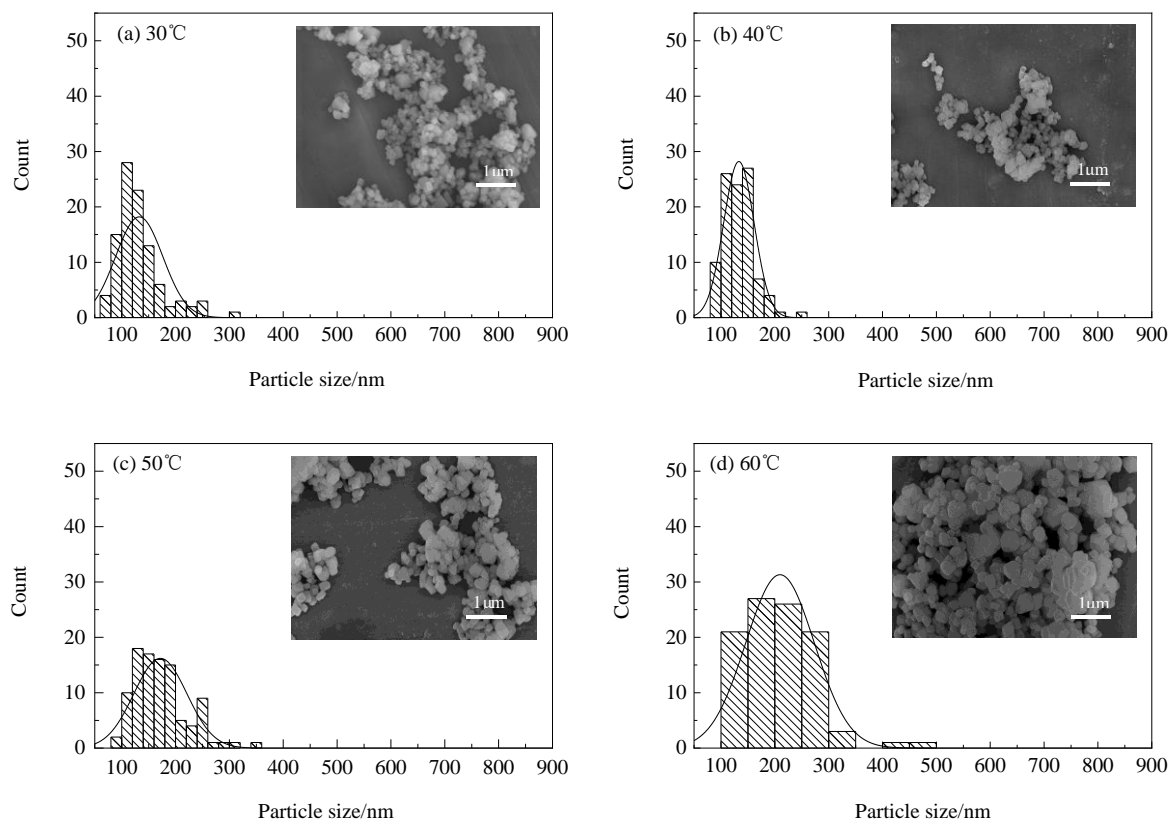


图5 不同温度下碳酸钙颗粒粒径正态分布图

Fig.5 Normal distribution of CaCO₃ particle size at different temperatures

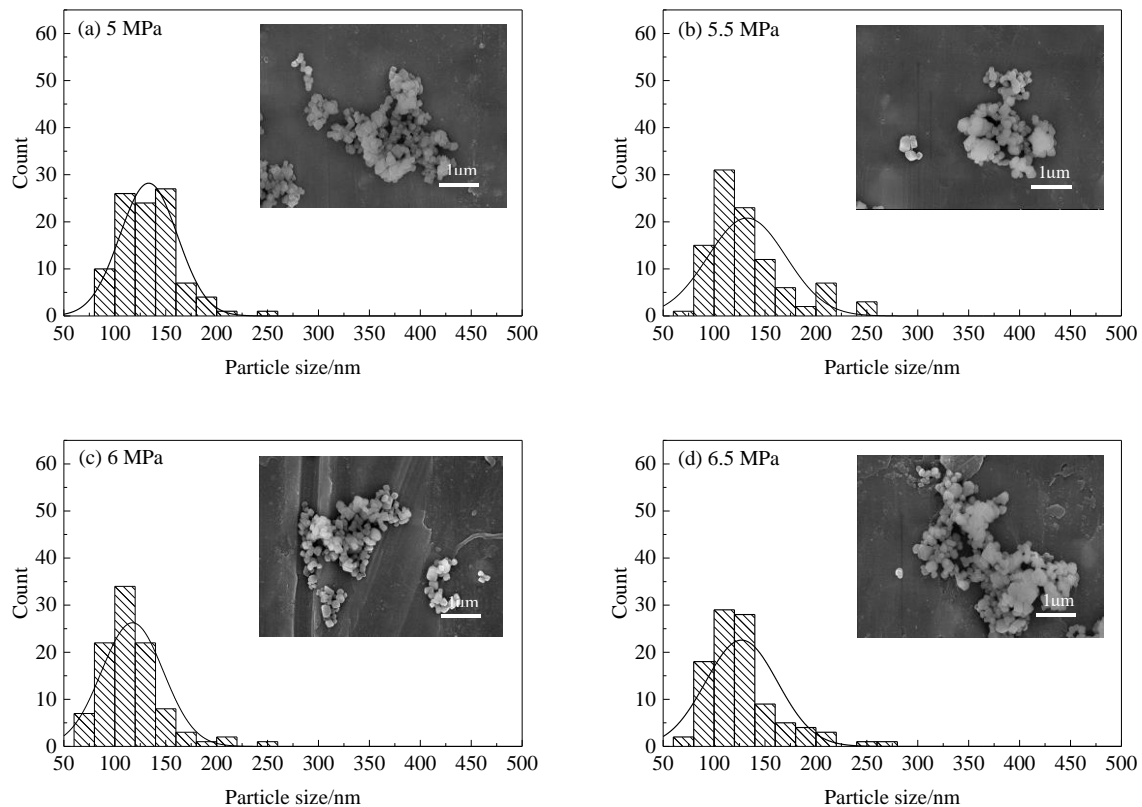
3.4 CO₂压力对纳米碳酸钙粒径与分散性的影响

在Ca(OH)₂浓度为2%、CTAB添加量为3%、温度为40℃和搅拌转速为1000 r/min条件下,考察不同CO₂压力对制备纳米CaCO₃粒径和分散性的影响,所得产品的SEM图及其粒径分布统计结果如图6所示。从图6中可见,CO₂压力对纳米碳酸钙粒径大小和均匀性影响不是很显著,对分散性有一定的影响。CO₂压力分别为5、5.5、6和6.5 MPa时,CaCO₃粒径分布均集中在第一、第二区域,没有第三区域粒子出现,CaCO₃粒径分布较窄,纳米碳酸钙平均粒径分别为133.25、132.25、117.33和126.95 nm,可见CaCO₃粒径变化范围较小。CO₂压力不高于6 MPa时[图6(a~c)],随压力升高,在第一区域的粒子含量逐渐增多,CaCO₃平均粒径略有减小。CO₂压力升高到6.5 MPa时[图6(d)],第一区域的粒子含量有轻微的减少,出现更大粒径的粒子,粒径的变化规律可能是因为随压力升高使CO₂溶解度升高,导致碳化反应生成的CaCO₃易于成核,形成小粒径粒子;而当CO₂压力继续升高使其溶解度过高,则易于形成大颗粒粒子。从表

征的SEM图中见,当压力为6 MPa时,碳化反应生成的CaCO₃粒子单层均匀分布,CaCO₃晶体分散性最好。因此综合上述分析,当压力为6 MPa时制备出的碳酸钙粒径较小,均匀性和分散性最佳。

3.5 XRD分析

在添加或不添加表面活性剂CTAB体系中,所制得CaCO₃晶体的XRD分析结果如图7所示。由图7(b)可见,在添加3%表面活性剂CTAB体系中,所得CaCO₃晶体结构和晶型组成通过与图7(c)的JCPDS方解石05-0586标准卡图谱进行比较,可以发现所得CaCO₃样品均属于方解石晶型。衍射角2θ位于23.02°, 29.40°, 35.96°, 39.40°, 43.14°, 47.12°, 47.48°, 48.51°和57.4°附近衍射峰分别对应衍射面为(012), (104), (110), (113), (202), (024), (018), (116)和(122)晶面,且无其他CaCO₃晶型或杂质峰出现,表明产品均为纯净的方解石且纯度较高^[22],这与图7(a)在未添加表面活性剂CTAB体系中得到的CaCO₃晶体分析结果一致,说明表面活性剂CTAB

图6 不同 CO_2 压力下碳酸钙颗粒粒径正态分布图Fig.6 Normal distribution of CaCO_3 particle size under different CO_2 pressures

的添加在加压碳化体系中并没有改变晶体结构和晶型种类。

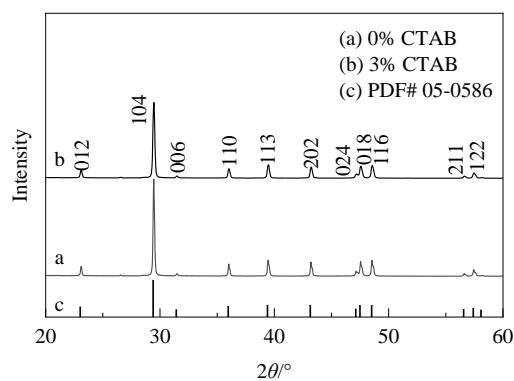


图7 立方碳酸钙XRD谱图

Fig.7 XRD pattern of cubic calcium carbonate

3.6 FT-IR 分析

经表面活性剂CTAB改性和未经改性纳米 CaCO_3 颗粒的FT-IR光谱分析结果如图8(a)和8(b)所示。其中碳酸钙样品的特征吸收峰出现在2513, 2368, 1795, 1436, 875和712 cm^{-1} 处。由图8可见,在3450 cm^{-1} 处的

宽吸收峰是伸缩振动及O-H键的不对称伸缩振动,这可能因为吸收水的存在及 CaCO_3 颗粒上存在的羟基。 CaCO_3 在2513 cm^{-1} 处的吸收峰是C-O键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动的合频吸收峰;2368 cm^{-1} 处的吸收峰是由于大气中 CO_2 的存在所致; CaCO_3 在1795 cm^{-1} 处的吸收峰是方解石型碳酸根C=O振动峰; CaCO_3 在1436 cm^{-1} 处的吸收峰归因于C=O的不对称伸缩振动,是方解石碳酸钙晶体 ν_3 特征吸收峰;875, 712 cm^{-1} 的吸收峰是方解石中 ν_2 , ν_4 吸收峰。根据碳酸钙红外标准光谱,改性前后的碳酸钙产品均为典型的方解石,这与XRD结果一致。由图8(a)可见,经表面活性剂CTAB改性后的样品在2980, 2924, 2872, 2513, 1795, 875和712 cm^{-1} 处的峰强度较图8(b)未改性的样品略有增加,2368 cm^{-1} 处峰强度减弱,其中2980, 2924, 2872 cm^{-1} 处吸收峰为CTAB中C-H振动峰,此振动峰的增强说明经洗涤后CTAB依然吸附在产品表面^[22-24],同时图8(a)中经CTAB改性后的碳酸钙FT-IR光谱在1436 cm^{-1} 附近的C=O键的伸缩振动吸收峰变宽并发生蓝移,说明产物中存在有机质^[25]。

3.7 Zeta电位分析

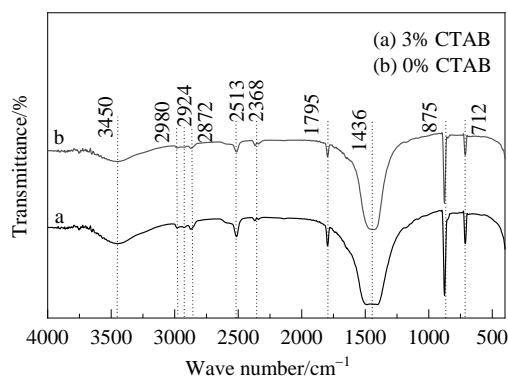


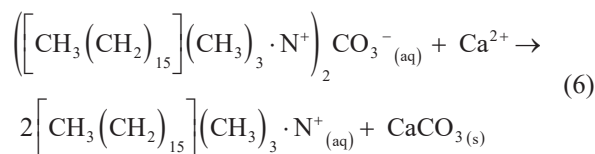
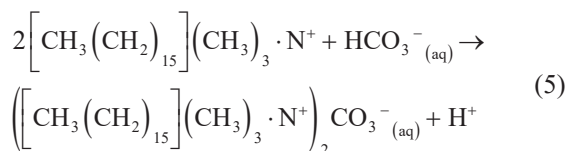
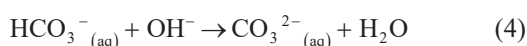
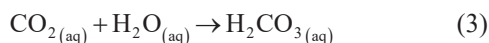
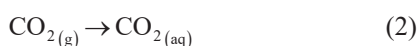
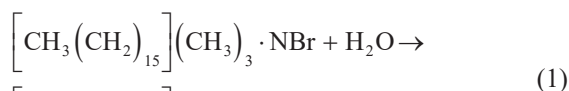
图8 立方碳酸钙FT-IR谱

Fig.8 FT-IR pattern of cubic calcium carbonate

通过纳米粒度分析仪表征 CaCO_3 粉体表面 Zeta 电位发现,当未添加表面活性剂 CTAB 时, CaCO_3 粉体的表面电位为 +1.18 mV,远小于 30 mV 标准值,说明该 CaCO_3 粉体体系非常不稳定;当添加 3% CTAB 时, CaCO_3 粉体表面电位为 +37.7 mV,明显高于未添加改性剂的粉体表面电位,且绝对值高于 30 mV,表明加入表面活性剂后体系分散性得到一定程度的提高,粒子不易团聚,体系达到标准稳定体系水平。同时也表明 CaCO_3 粉体表面吸附了一定量的 CTAB,这一点与 FT-IR 分析结果一致。

3.8 CTAB 改性机理

在制备 CTAB 改性碳酸钙的过程中,CTAB 水溶液解离成十六烷基三甲基铵阳离子和溴阴离子,使 CTAB 阳离子能够成功吸收 CO_2 生成碳酸十六烷基三甲基铵;水溶液中的钙离子在反应过程中会取代十六烷基三甲基铵的阳离子形成碳酸钙颗粒。在电位分析结果中颗粒表面电位为 +1.18 mV,受粒子高表面能的吸引和静电相斥作用的影响,CTAB 分子带正电荷的一端朝外,另一端吸附在粒子的表面,进而使粒子之间在静电相斥和空间位阻共同作用下,有效阻止产物粒子的相互靠近和团聚。通过 FT-IR 分析和 Zeta 电位对 CTAB 改性碳酸钙纳米粒子的表征,可以验证所提出的反应机理,如方程式 (1)~(6) 所示^[23]。



4 结 论

以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液和 CO_2 气体为原料,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为分散剂,在加压碳化体系中制备粒度分布均一、分散度较好的纳米碳酸钙,并对其分散机理进行了探讨,所得结论如下:

(1) 以高压平行反应仪为反应装置,考察了各因素对制备纳米碳酸钙粒度和分散性的影响,确定较适宜的纳米 CaCO_3 制备条件为: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度为 2%、温度为 40℃、压力为 6 MPa 和表面活性剂 CTAB 添加量为 3%,各因素影响大小顺序为温度>浓度>压强>表面活性剂添加量。利用 SEM 和 XRD 对 CaCO_3 产品进行分析测试,结果显示改性前后 CaCO_3 产品形貌均为立方形且晶型为典型的方解石。

(2) 在不添加表面活性剂时, CaCO_3 的 Zeta 电位为 +1.18 mV,远小于 30 mV 标准值,说明该 CaCO_3 粉体体系非常不稳定;当添加 3% CTAB 时, CaCO_3 粉体表面电位为 +37.7 mV,明显高于未添加改性剂的粉体表面电位,且绝对值高于 30 mV,表明加入表面活性剂后体系分散性得到一定程度的提高,粒子不易团聚,体系达到标准稳定体系水平。

(3) 通过 FT-IR 和 Zeta 电位对 CTAB 改性前后 CaCO_3 纳米粒子进行表征,探讨了 CTAB 对合成纳米 CaCO_3 分散性的影响机理,为纳米碳酸钙制备提供了一种新的方法。

(4) 从实验结果中可以发现加压碳化体系中制备得到的碳酸钙产品均一性和分散性较好,平均粒径较小,有利于提高碳酸钙产品的填充效果;虽然碳化体系能制备出纳米级碳酸钙,但其中粒径分布于第一区域内(< 100 nm)的产品所占比例较小,有待进一步探索提高产品小于 100 nm 粒径的比例。

参考文献

- [1] Brostow W, Lu X, Osmanson A T. Nontoxic bio-plasticizers for PVC as replacements for conventional toxic plasticizers [J]. Polymer Testing, 2018, 69: 63–70.
- [2] Morsy F A, El-Sheikh S M, Barhoum A. Nano-silica and $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ nanocomposite prepared from semi-burned rice straw ash

- as modified papermaking fillers [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, 12(7): 1186–1196.
- [3] Li Z, Huang C Y, Guo L J, et al. Mass production and application of $\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ composites in interior emulsion coatings [J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 498: 98–105.
- [4] Phuhangpa N, Ponloa W, Phongphanphane S, et al. Performance of nano- and microcalcium carbonate in uncrosslinked natural rubber composites: new results of structure-properties relationship [J]. *Polymers*, 2020, 12(9): 1–15.
- [5] Wang C C, Song W, Cheng H T, et al. Dipping modification with nano- CaCO_3 to improve tensile properties of individual bamboo fiber for developing bamboo-plastic composite [J]. *Journal of Natural Fibers*, 2016, 13(6): 737–748.
- [6] Tiwari S, Gehlot C L, Srivastava D. Epoxy/fly ash from indian soil chulha/nano CaCO_3 nanocomposite: studies on mechanical and thermal properties [J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(8): 3237–3249.
- [7] 陈彰旭, 辛梅华, 李明春, 等. 模板法合成碳酸钙研究进展 [J]. *化工进展*, 2014, 33(10): 2687–2692.
Chen Z X, Xin M H, Li M C, et al. Progress of preparation of calcium carbonate with template method [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(10): 2687–2692.
- [8] 童张法, 胡超, 李立硕, 等. 间歇鼓泡碳化法制备立方形纳米碳酸钙工艺条件优化 [J]. *广西科学*, 2015, 22(1): 53–59.
Tong Z F, Hu C, Li L S, et al. Optimization of processing conditions for the preparation of cubic nano-sized calcium carbonate by inter-mittent bubbling carbonation [J]. *Guangxi Sciences*, 2015, 22(1): 53–59.
- [9] 程娜, 周梅芳, 陈鹏宇, 等. 碳化法可控制备纳米碳酸钙研究进展 [J]. *过程工程学报*, 2017, 17(2): 412–419.
Cheng N, Zhou M F, Chen P Y, et al. Controlled synthesis of nano-calcium carbonate via carbonization method: a review [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(2): 412–419.
- [10] 陈峰, 高尚灿, 谢丹华, 等. 喷雾碳化法制备超细碳酸钙 [J]. *楚雄师范学院学报*, 2015, 30(3): 34–36.
Chen F, Gao S C, Xie D H, et al. Preparation of ultrafine calcium carbonate in spray carbonation tower [J]. *Journal of Chuxiong Normal University*, 2015, 30(3): 34–36.
- [11] Ibrahim A R, Vuningoma J B, Hu X, et al. High-pressure gas-solid carbonation route coupled with a solid ionic liquid for rapid synthesis of rhombohedral calcite [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 72: 78–83.
- [12] Xu S, Wu P. Monodisperse spherical CaCO_3 superstructure self-assembled by vaterite lamella under control of regenerated silk fibroin via compressed CO_2 [J]. *Crystengcomm*, 2013, 15(25): 5179–5188.
- [13] Beuvier T, Calvignac B, Delcroix G J, et al. Synthesis of hollow vaterite CaCO_3 microspheres in supercritical carbon dioxide medium [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(26): 9757–9761.
- [14] López-Periago A M, Pacciani R, Vega L F, et al. Monitoring the effect of mineral precursor, fluid phase CO_2 - H_2O composition, and stirring on CaCO_3 crystallization in a supercritical-ultrasound carbonation process [J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(12): 5324–5332.
- [15] López-Periago A M, Pacciani R, García-González C, et al. A breakthrough technique for the preparation of high-yield precipitated calcium carbonate [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 52(3): 298–305.
- [16] López-Periago A M, Fraile J, López-Aranguren P, et al. CO_2 capture efficiency and carbonation/calcination kinetics of micro and nanosized particles of supercritically precipitated calcium carbonate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226: 357–366.
- [17] Zeynep E Y, Antoine D, Brice C, et al. Double hydrophilic polyphosphoester containing copolymers as efficient templating agents for calcium carbonate microparticles [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(36): 7227–7236.
- [18] Achour A, Arman A, Islam M, et al. Synthesis and characterization of porous CaCO_3 micro/nano-particles [J]. *The European Physical Journal Plus*, 2017, 132(6): 1–9.
- [19] 刁润丽, 赵伟普. 纳米碳酸钙的应用研究进展 [J]. *化工技术与开发*, 2017, 46(12): 43–46.
Diao R L, Zhao W P. Application research progress of nanometer calcium carbonate [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2017, 46(12): 43–46.
- [20] 孙镇镇. 纳米碳酸钙的制备与应用 [J]. *中国粉体工业*, 2020, (1): 18–21.
Sun Z Z. Preparation and application of nano calcium carbonate [J]. *China Powder Industry*, 2020, (1): 18–21.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 超微细碳酸钙: GB/T 19590–2004 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 1–3.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Nano-calcium carbonate: GB/T 19590–2004 [S]. Beijing: China Standard Press, 2008: 1–3.
- [22] Jiang J X, Liu J, Liu C, et al. Roles of oleic acid during micropore dispersing preparation of nano-calcium carbonate particles [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(16): 7047–7053.
- [23] El-Sheikh S M, El-Sherbiny S, Barhoum A, et al. Effects of cationic surfactant during the precipitation of calcium carbonate nano-particles on their size, morphology, and other characteristics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 422(7): 44–49.
- [24] 王刚, 唐盛伟, 陈彦道, 等. 二水硫酸钙间接矿化二氧化碳 CTAB 对碳酸钙晶型的影响 [J]. *无机盐工业*, 2020, 52(3): 75–79.
Wang G, Tang S W, Chen Y X, et al. Effect of CTAB on crystal from of CaCO_3 in indirect mineralization of CO_2 by $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2020, 52(3): 75–79.
- [25] 赵丽娜, 孔治国. 棒状碳酸钙的鼓泡法制备及表征 [J]. *化工进展*, 2011, 30(12): 2694–2698.
Zhao L N, Kong Z G. Preparation and characterization of rod-like calcium carbonate by the bubbling method [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(12): 2694–2698.