

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101935866 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 05

(21) 申请号 201010283258. 9

(22) 申请日 2010. 09. 16

(71) 申请人 河南城建学院

地址 467036 河南省平顶山市新城区明月路

(72) 发明人 李长有 郭一飞 宋丰明 宋军超

刘雪平 杨治广

(74) 专利代理机构 郑州红元帅专利代理事务所

(普通合伙) 41117

代理人 杨妙琴

(51) Int. Cl.

C30B 7/14 (2006. 01)

C30B 29/22 (2006. 01)

C30B 29/64 (2006. 01)

C01F 11/18 (2006. 01)

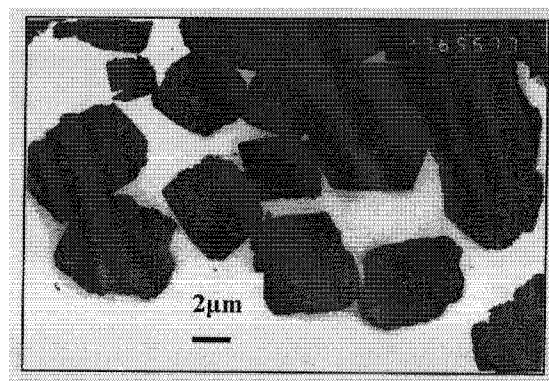
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种制备片状方解石碳酸钙晶体的方法

(57) 摘要

一种制备片状方解石碳酸钙晶体的方法是, 氯化钙与碳酸钠的物质的量比为 1.4 ~ 1.8 : 1, 向 0.52 ~ 3.96mol/L 的碳酸钠溶液中加入为碳酸钠质量 0.8 ~ 4.2% 的晶型控制剂硼酸或乙二酸, 控制溶液温度为 40 ~ 90. °C; 取 1.24 ~ 6.32mol/L 的氯化钙溶液, 控制溶液温度为 40 ~ 90 °C; 将氯化钙溶液滴加到碳酸钠溶液中, 边滴加边搅拌, 再恒温搅拌 0.5 ~ 2h, 室温下静置 12 ~ 36h, 过滤得沉淀; 用水反复洗涤沉淀至中性并去除吸附的氯离子后过滤, 40 ~ 80 °C 真空干燥, 制得片状方解石碳酸钙晶体。产物经 X 射线衍射分析确认为方解石晶体; 扫描电镜结果显示晶体为规则片状。该法成本低、工艺简单、产品形貌规则。



1. 一种制备片状方解石碳酸钙晶体的方法,其特征在于:将氯化钙溶液加到碳酸钠溶液中,氯化钙与碳酸钠的物质的量比为 1.4 ~ 1.8 : 1,该方法包括如下步骤:

(1) 向浓度为 0.52 ~ 3.96mol/L 的碳酸钠溶液中加入为碳酸钠质量 0.8 ~ 4.2% 的硼酸或乙酸作晶型控制剂,控制溶液温度为 40 ~ 90℃;

(2) 取浓度为 1.24 ~ 6.32mol/L 的氯化钙溶液,控制溶液温度为 40 ~ 90℃;

(3) 在温度为 40 ~ 90℃ 的条件下,将氯化钙溶液滴加到碳酸钠溶液中,边滴加边搅拌,待全部滴加完后,将所得混合液继续恒温搅拌 0.5 ~ 2h,然后在室温下静置 12 ~ 36h,过滤得到沉淀;

(4) 用去离子水反复洗涤沉淀至中性,经洗涤去除沉淀表面吸附的氯离子后过滤,真空干燥,制得本发明的片状方解石碳酸钙晶体。

2. 根据权利要求 1 所述的一种制备片状方解石碳酸钙晶体的方法,其特征在于:所述步骤 (3) 将氯化钙溶液滴加到碳酸钠溶液中,边滴加边搅拌,其搅拌速度为 200 ~ 500r/min,滴加速度为 0.5 ~ 1.5mL/min。

3. 根据权利要求 1 所述的一种制备片状方解石碳酸钙晶体的方法,其特征在于:所述步骤 (4) 经洗涤去除沉淀表面吸附的氯离子后过滤,将沉淀于 40 ~ 80℃ 条件下真空干燥 2 ~ 4h。

一种制备片状方解石碳酸钙晶体的方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机化工工艺技术领域,具体地说,是关于一种制备片状方解石碳酸钙晶体的方法。

背景技术

[0002] 碳酸钙作为一种重要的无机材料,以其原料广、无毒性、填充量大、补强性能优良而广泛应用于塑料、橡胶、造纸、涂料等行业。碳酸钙在自然界通常以方解石、文石、球霰石等形态存在,但在常温及常压条件下,方解石相是其唯一的热力学稳定相。

[0003] 近年来随着国民经济的迅速发展,国内碳酸钙的需求量越来越大,不同行业对碳酸钙的形态也有不同的需求。片状碳酸钙是近几年开发出的一种结晶类型,与其它晶型的碳酸钙相比,片状方解石碳酸钙具有更高的白度、遮盖性、油墨固着性和光学性能的耐持久性,以及更低的磨损值和均一的粒度分布等优点,适用于涂料、纸用颜料及造纸工业。合成片状方解石碳酸钙比较困难,其原因是:它与天然系、水热系统都不同,在高 pH 区域中或氢氧化钙的饱和溶液中不能生成片状碳酸钙。

[0004] 目前,工业上普遍采用碳化法生产碳酸钙,通常将石灰石煅烧过程中生产的含二氧化碳的窑气经精制净化后通入石灰乳进行碳化。碳化法的缺点是:工艺上复杂;氢氧化钙溶解度很小,而含有二氧化碳的气泡尺寸往往较大,由于碳化反应涉及气-液-固三相体系,溶液中的钙离子在气泡表面与二氧化碳进行反应生成碳酸钙固体,故碳化速率通常比较缓慢,生成的碳酸钙颗粒粒径较大且分布不均。而通常简单采用的可溶性钙盐加可溶性碳酸盐法得到的碳酸钙是方解石晶相和其它亚稳态形式的混和。

发明内容

[0005] 本发明克服了现有技术的不足,提供了一种制备片状方解石碳酸钙晶体的方法,该方法成本低,工艺简单,产品形貌规则、尺寸均一、粒径均匀。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0007] 一种制备片状方解石碳酸钙晶体的方法,其中,将氯化钙溶液加到碳酸钠溶液中,氯化钙与碳酸钠的物质的量比为 $1.4 \sim 1.8 : 1$,该方法包括如下步骤:

[0008] (1) 向浓度为 $0.52 \sim 3.96\text{mol/L}$ 的碳酸钠溶液中加入为碳酸钠质量 $0.8 \sim 4.2\%$ 的硼酸或乙二酸作晶型控制剂,控制溶液温度为 $40 \sim 90^\circ\text{C}$;

[0009] (2) 取浓度为 $1.24 \sim 6.32\text{mol/L}$ 的氯化钙溶液,控制溶液温度为 $40 \sim 90^\circ\text{C}$;

[0010] (3) 在温度为 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ 的条件下,将氯化钙溶液滴加到碳酸钠溶液中,边滴加边搅拌,待全部滴加完后,将所得混合液继续恒温搅拌 $0.5 \sim 2\text{h}$,然后在室温下静置 $12 \sim 36\text{h}$,过滤得到沉淀;

[0011] (4) 用去离子水反复洗涤沉淀至中性,经洗涤去除沉淀表面吸附的氯离子,过滤,真空干燥,制得本发明的片状方解石碳酸钙晶体。

[0012] 进一步,所述步骤(3)将氯化钙溶液滴加到碳酸钠溶液中,搅拌速度为 $200 \sim$

500r/min,滴加速度为 0.5 ~ 1.5mL/min。

[0013] 进一步,所述步骤(4)经洗涤去除沉淀表面吸附的氯离子后过滤,将沉淀于 40 ~ 80℃下真空干燥 2 ~ 4h。

[0014] 本发明的积极效果是:

[0015] 1、本发明所用原料价格便宜、易得,工艺过程简单;

[0016] 2、对本发明所得的碳酸钙晶体进行 X 射线衍射分析,发现其特征衍射峰 2θ 值为 29.44° ,判断其为典型的方解石结构;用扫描电镜对产物进行观察,晶体形貌为片状,尺寸均一,粒径均匀,为 2 ~ 3 μm ,适于工业化批量生产。

附图说明

[0017] 图 1 是实施例 1 所得晶体的 X 射线衍射图谱;

[0018] 图 2 是实施例 1 所得晶体在扫描电镜下放大 2700 倍时的照片图。

[0019] 图 3 是实施例 1 所得晶体在扫描电镜下放大 10000 倍时的照片图。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0021] 实施例 1:氯化钙与碳酸钠的物质的量比为 1.4 : 1

[0022] (1) 向 63mL 浓度为 0.52mol/L 的碳酸钠溶液中加入为碳酸钠质量 0.8% 的硼酸作晶型控制剂,控制溶液温度为 40℃;

[0023] (2) 取浓度为 1.24mol/L 的氯化钙溶液 37mL,控制溶液温度为 40℃;

[0024] (3) 在搅拌速度为 200r/min、温度为 40℃的条件下,将氯化钙溶液以 0.5mL/min 的速度滴加到碳酸钠溶液中,待全部滴加完后,将所得混合液继续恒温搅拌 0.5h,然后在室温下静置 12h,过滤得到沉淀;

[0025] (4) 用去离子水反复洗涤沉淀至中性,经洗涤去除沉淀表面吸附的氯离子,过滤,40℃下真空干燥 4h,制得本发明的片状方解石碳酸钙晶体。

[0026] 对所得的碳酸钙晶体进行 X 射线衍射分析,图谱如图 1 所示,从图中可以看出其特征衍射峰 2θ 值为 29.44° ,判断其为典型的方解石结构;用扫描电镜对产物进行观察,如图 2、3 所示,晶体形貌为片状,尺寸均一,粒径为 2 ~ 2.6 μm 。

[0027] 实施例 2:氯化钙与碳酸钠的物质的量比为 1.6 : 1

[0028] (1) 向 54mL 浓度为 1.6mol/L 的碳酸钠溶液中加入为碳酸钠质量 2.2% 的乙二酸作晶型控制剂,控制溶液温度为 55℃;

[0029] (2) 取浓度为 2.9mol/L 的氯化钙溶液 46mL,控制溶液温度为 55℃;

[0030] (3) 在搅拌速度为 300r/min、温度为 55℃的条件下,将氯化钙溶液以 0.8mL/min 的速度滴加到碳酸钠溶液中,待全部滴加完后,将所得混合液继续恒温搅拌 1h,然后在室温下静置 20h,过滤得到沉淀;

[0031] (4) 用去离子水反复洗涤沉淀至中性,经洗涤去除沉淀表面吸附的氯离子,过滤,55℃下真空干燥 3h,制得本发明的片状方解石碳酸钙晶体。

[0032] 对所得的碳酸钙晶体进行 X 射线衍射分析,发现其特征衍射峰 2θ 值为 29.44° ,判断其为典型的方解石结构;用扫描电镜对产物进行观察,晶体形貌为片状,尺寸均一,粒

径为 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 。

[0033] 实施例 3 :氯化钙与碳酸钠的物质的量比为 1.7 : 1

[0034] (1) 向 50mL 浓度为 2.7mol/L 的碳酸钠溶液中加入为碳酸钠质量 3.5% 的硼酸作晶型控制剂,控制溶液温度为 70°C ;

[0035] (2) 取浓度为 4.6mol/L 的氯化钙溶液 50mL,控制溶液温度为 70°C ;

[0036] (3) 在搅拌速度为 400r/min、温度为 70°C 的条件下,将氯化钙溶液以 1.2mL/min 的速度滴加到碳酸钠溶液中,待全部滴加完后,将所得混合液继续恒温搅拌 1.5h,然后在室温下静置 24h,过滤得到沉淀 ;

[0037] (4) 用去离子水反复洗涤沉淀至中性,经洗涤去除沉淀表面吸附的氯离子,过滤, 70°C 下真空干燥 2.5h,制得本发明的片状方解石碳酸钙晶体。

[0038] 对所得的碳酸钙晶体进行 X 射线衍射分析,发现其特征衍射峰 2θ 值为 29.44° ,判断其为典型的方解石结构 ;用扫描电镜对产物进行观察,晶体形貌为片状,尺寸均一,粒径为 $2.2 \sim 3 \mu\text{m}$ 。

[0039] 实施例 4 :氯化钙与碳酸钠的物质的量比为 1.8 : 1

[0040] (1) 向 47mL 浓度为 3.96mol/L 的碳酸钠溶液中加入为碳酸钠质量 4.2% 的乙二酸作晶型控制剂,控制溶液温度为 90°C ;

[0041] (2) 取浓度为 6.32mol/L 的氯化钙溶液 53mL,控制溶液温度为 90°C ;

[0042] (3) 在搅拌速度为 500r/min、温度为 90°C 的条件下,将氯化钙溶液以 1.5mL/min 的速度滴加到碳酸钠溶液中,待全部滴加完后,将所得混合液继续恒温搅拌 2h,然后在室温下静置 36h,过滤得到沉淀 ;

[0043] (4) 用去离子水反复洗涤沉淀至中性,经洗涤去除沉淀表面吸附的氯离子,过滤, 80°C 下真空干燥 2h,制得本发明的片状方解石碳酸钙晶体。

[0044] 对所得的碳酸钙晶体进行 X 射线衍射分析,发现其特征衍射峰 2θ 值为 29.44° ,判断其为典型的方解石结构 ;用扫描电镜对产物进行观察,晶体形貌为片状,尺寸均一,粒径为 $2.6 \sim 3 \mu\text{m}$ 。

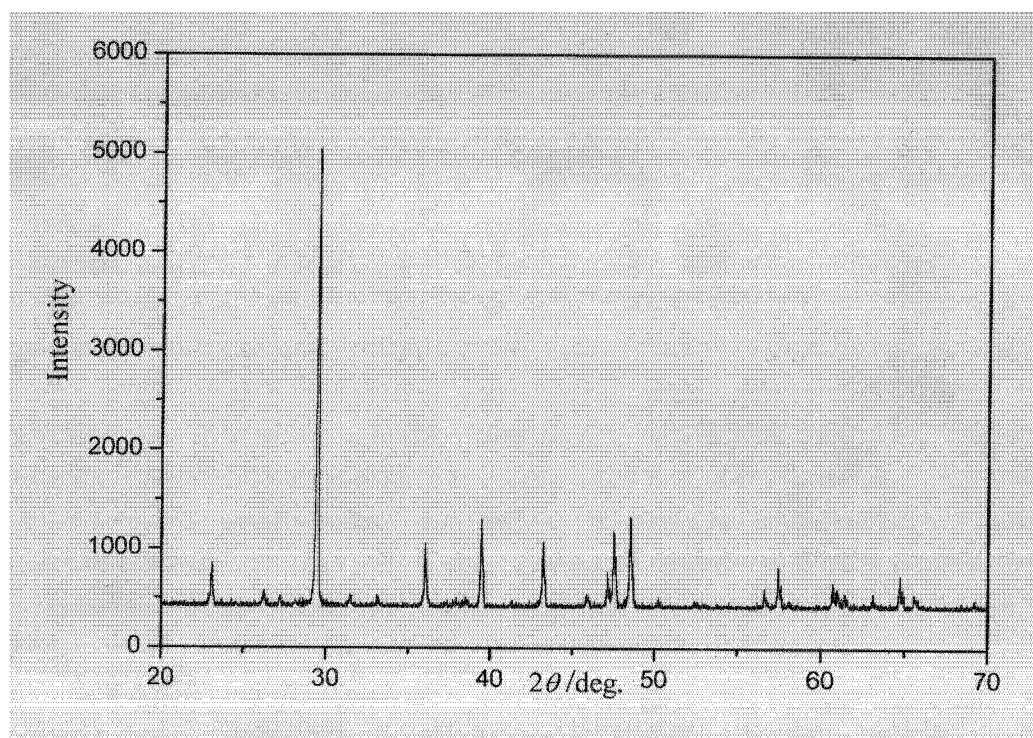


图 1

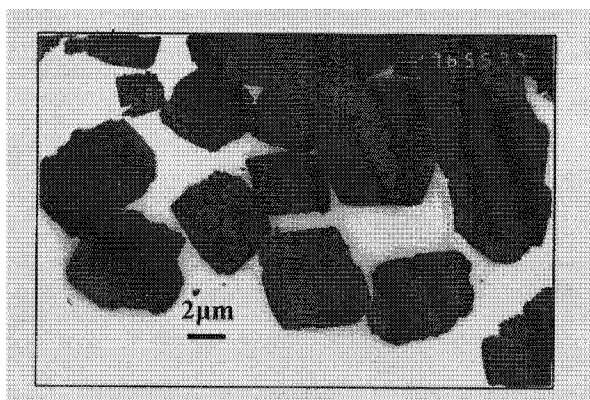


图 2

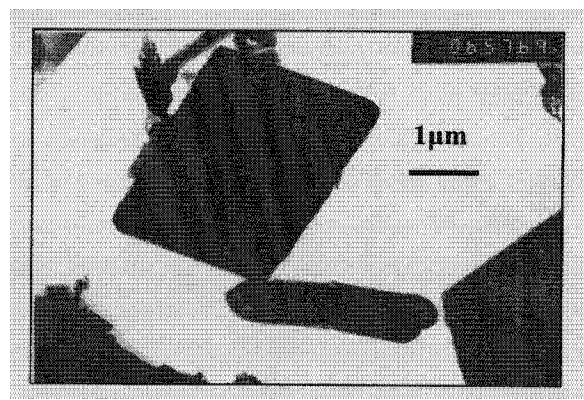


图 3