

TỔNG HỢP CANXI CACBONAT HÌNH THÁI HÌNH KIM BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA TRỌNG TRƯỜNG CAO

HOÀNG VĂN ĐỨC, NGUYỄN ĐÌNH VIỆT

Viện Công nghệ Xa hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

Email: hoangvanduc11@gmail.com, dinhviet0701@yahoo.com

Tóm tắt: Canxi cacbonat hình kim được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa trọng trường cao với chất phụ gia H_3PO_4 . Các ảnh hưởng của nồng độ chất phụ gia, nhiệt độ phản ứng, tốc độ quay của RPB lên hình thái và kích thước của sản phẩm $CaCO_3$ đã được khảo sát. Kết quả cho thấy rằng khi thêm chất phụ gia H_3PO_4 , nhiệt độ phản ứng cao, tốc độ lưu lượng khí CO_2 thấp và mức độ trọng lực phù hợp thì sản phẩm $CaCO_3$ thu được ở dạng hình kim. H_3PO_4 tác dụng với $Ca(OH)_2$ tạo thành hydroxyapatite (HPA), HPA ở dạng hình kim là tác nhân định hướng cho sự phát triển tinh thể của $CaCO_3$ được tạo ra sau đây. Thời gian phản ứng trong RPB nhanh hơn khoảng 3 lần so với các phương pháp truyền thống khác.

I. Giới thiệu

Như chúng ta đã biết, $CaCO_3$ là một chất độn không thể thiếu trong ngành công nghiệp giấy và nhựa, nhất là trong việc sản xuất các loại giấy thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, có hai vấn đề lớn khi dùng $CaCO_3$ làm chất độn trong giấy. Đầu tiên, các hạt chất độn khi được đưa vào xơ giấy lơ lửng trong nước, các hạt chất độn không dễ được giữ lại ở các xơ giấy, bởi vì chúng quá nhỏ để có thể bị bắt giữ bằng cơ học thông thường, hơn nữa, cả hạt chất độn và xơ giấy đều tích điện âm, nên chúng đẩy nhau. Thứ hai, các hạt chất độn có thể gây cản trở liên kết xơ-xơ, do đó độ bền kéo của giấy độn kém hơn. Một vài nghiên cứu trong những năm trở lại đây để tăng đặc tính của chất độn $CaCO_3$ như: Gill (1991) biến tính bề mặt của PCC kết tủa để tăng liên kết xơ-xơ. Subramanian (2005) tổng hợp composite của PCC và xơ giấy bằng việc đồng kết tủa $CaCO_3$ trên xơ giấy, thu được giấy chất lượng tốt hơn...

Gần đây, các nhà khoa học đã tổng hợp được một dạng thù hình khác của $CaCO_3$ đó là dạng hình kim (aragonite), với tỉ lệ chiều dài/đường kính lớn, gồm các đơn tinh thể hình kim. Một số báo cáo đã chỉ ra rằng sử dụng $CaCO_3$ ở dạng hình kim làm chất độn cho giấy có thể giải quyết được các vấn đề ở trên, cũng như có tính chất tốt hơn với độ sáng, độ mờ, độ bền ...

Trong bài báo này chúng tôi giới thiệu một phương pháp mới “phương pháp kết tủa trọng trường cao” để tổng hợp $CaCO_3$ hình kim sử dụng chất phụ gia là H_3PO_4 .

II. Phương pháp kết tủa trọng trường cao

Phương pháp kết tủa trọng trường cao là phương pháp mà phản ứng kết tủa xảy ra trong môi trường trọng lực cao [6].

Nếu ta gọi t_n là thời gian từ lúc tạo được các mầm tinh thể đồng đều đầu tiên cho tới lúc tốc độ tạo mầm ổn định thì theo Dirksen và Ring [2] t_n được tính theo công thức (1.1):

Trong đó: d là đường kính của phân tử, n^* là số lượng ion trong một mầm tinh thể, D là hệ số khuếch tán, S là tỉ lệ giữa nồng độ quá bão hòa chia cho nồng độ bão hòa của dung dịch. Trong dung dịch nước t_n có giá trị nhỏ hơn 1ms.

$$t_n = 6d^2n^*/(DlnS) \quad (1.1)$$

Từ [2, 3, 4] thì micromixing (khuấy trộn quy mô phân tử) và macromixing (khuấy trộn vĩ mô) có ảnh hưởng rất lớn đến độ phân bố kích thước hạt trong phản ứng giữa $BaCl_2$ và Na_2SO_4 . Trong khuấy trộn vĩ mô thì macromixing có thể tạo ra được sự phân bố nồng độ đồng đều của các chất phản ứng còn với quy mô phân tử thì độ phân bố nồng độ đồng đều trong thiết bị chỉ có thể đạt được bởi micromixing, cả micromixing và macromixing xảy ra đồng thời trong thùng phản ứng. Micromixing là nhân tố quyết định mức độ quá bão hòa của chất tan và sự phân bố nồng độ đồng đều trong vùng phản ứng của thiết bị ở quy mô phân tử.

Từ những quan điểm của kỹ thuật phản ứng hóa học trên thì tốc độ phản ứng và tốc độ tạo mầm của phản ứng hóa học chỉ bị ảnh hưởng bởi nội động học mà không bị ảnh hưởng bởi micromixing trong vùng $t_m < t_n$. Khi $t_m > t_n$ thì tốc độ phản ứng và tốc độ tạo mầm sẽ chịu ảnh hưởng của micromixing. Ở đây t_m là thời gian đặc trưng của micromixing từ lúc bắt đầu khuấy trộn cho tới lúc trạng thái khuấy trộn là cực đại ở mức độ phân tử.

Do tốc độ tạo mầm trong vùng phản ứng của thiết bị rất không đồng đều. Vì vậy, chúng ta nên tạo ra được sự khuấy trộn micromixing mãnh liệt để đạt được $t_m < t_n$. Trong vùng $t_m < t_n$ thì tốc độ tạo mầm tại các điểm khác nhau trong thiết bị gần như bằng nhau và do đó kích thước của sản phẩm đồng đều hơn hay độ phân bố kích thước hạt là hẹp hơn.

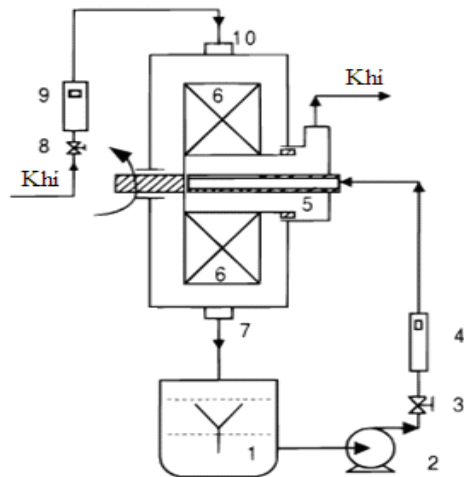
$$\text{Thời gian } t_m \text{ được tính theo phương trình (1.2) [2]: } t_m = k_m(\alpha/\beta)^{1/2} \quad (1.2)$$

Trong đó: K_m là hằng số có giá trị 16, β là tốc độ tiêu hao năng lượng, α là độ nhớt động học, Ví dụ trong thiết bị phản ứng thông thường đối với dung dịch nước thì $\beta = 0,1-10$ w/kg, $\alpha = 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ trong trường hợp này thì $t_m = 5-50$ ms lớn hơn rất nhiều lần $t_n = 1$ ms điều này nói lên rằng sự phân bố kích thước hạt khó kiểm soát. Micromixing ít ảnh hưởng tới tốc độ phát triển tinh thể chỉ có macromixing có ảnh hưởng lớn tới tốc độ phát triển tinh thể vì vậy tinh thể sẽ đồng đều nếu chúng ta tạo được một môi trường macromixing tốt trong vùng phát triển tinh thể.

Trong RPB tốc độ chuyển khối và tốc độ micromixing lớn hơn nhiều so với các thiết bị thông thường do đó sẽ tạo ra được một nồng độ quá bão hòa cao của sản phẩm trong phản

ứng kết tủa, bộ quay RPB là sự kết hợp giữa khuấy trộn động và khuấy trộn tĩnh. Giá trị t_m trong RPB khoảng 10-100 μs nhỏ hơn rất nhiều giá trị $t_n = 1$ ms điều này thỏa mãn yêu cầu $t_m < t_n$ do đó độ phân bố kích thước hạt và hình thái học của hạt có thể điều khiển được.

III. Thực Nghiệm



Hình 1: Sơ đồ phản ứng điều chế nano- CaCO_3 bằng phương pháp kết tủa trọng trường cao.

1. Thùng khuấy, 2. Bơm, 3. Van, 4. Lưu lượng kế,
5. Phân bố chất lỏng, 6. RPB, 7. Chất lỏng ra, 8. Van,
9. Lưu lượng kế, 10. Khí vào.

Trong sơ đồ hình 1, Trước khi cacbonat hóa một lượng chất phụ gia thích hợp và sữa vôi được cho vào thùng khuấy (1), sau đó dung dịch sữa vôi này được gia nhiệt tới nhiệt độ đã đặt trước và được bơm lưu lượng (2) bơm vào bộ quay RPB (6) qua hệ thống phân bố chất lỏng (5), khí CO_2 đi từ bình khí qua van (8) vào RPB qua đường dẫn khí (10), tại đây phản ứng xảy ra ở vùng bên của RPB. Dòng khí và lỏng đi ngược chiều nhau. Chất lỏng ra khỏi RPB theo hướng xuyên tâm, dưới tác dụng của lực ly tâm, chất lỏng sẽ tạo thành những màng mỏng trên bề mặt cánh của RPB, do đó diện tích tiếp xúc khí-lỏng là rất lớn nên phản ứng xảy ra nhanh hơn. Sau khi chất lỏng ra khỏi RPB chúng tập trung ở đầu ra (7) và chảy trở lại thùng khuấy (1). Quá trình tuần hoàn liên tục cho đến khi toàn bộ Ca(OH)_2 chuyển thành CaCO_3 thì kết thúc phản ứng.

a. Hóa chất: khí CO_2 mua tại công ty TNHH TM khí công nghiệp, đá vôi sử dụng làm nguyên liệu đầu là đá vôi Yên Bái và các hóa chất phân tích khác...

b. Các thông số của hệ thiết bị kết tủa trọng trường cao: vùng phản ứng của RPB có thể tích: 240 cm^3 , vùng tạo mầm và phát triển tinh thể có thể tích: 20 lít, động cơ tốc độ 2850 v/p, vận tốc quay của RPB có thể thay đổi từ 300 - 3000 v/p, công suất làm việc của thiết bị: 6 kg sản phẩm/h.

IV. Kết quả

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ chất phụ gia lên kích thước của sản phẩm canxi cacbonat

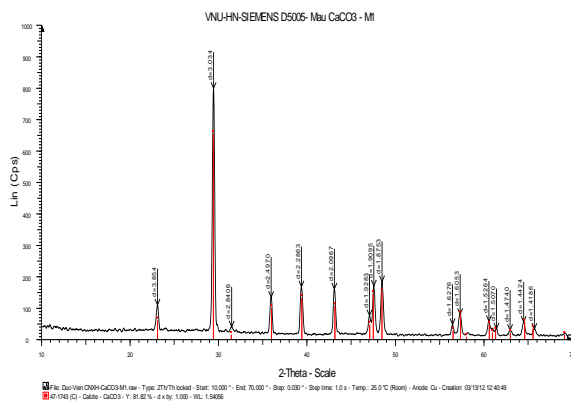
Mẫu	1	2	3	4
H ₃ PO ₄ (g/l)	0	3,5	7,0	10,5
Đường kính (μm)	0,63	0,52	0,35	0,33
Tỷ lệ d/r	2-3	3-4	8-12	5-7

Bảng 2: Ảnh hưởng thời gian thêm chất phụ gia lên kích thước của sản phẩm canxi cacbonat

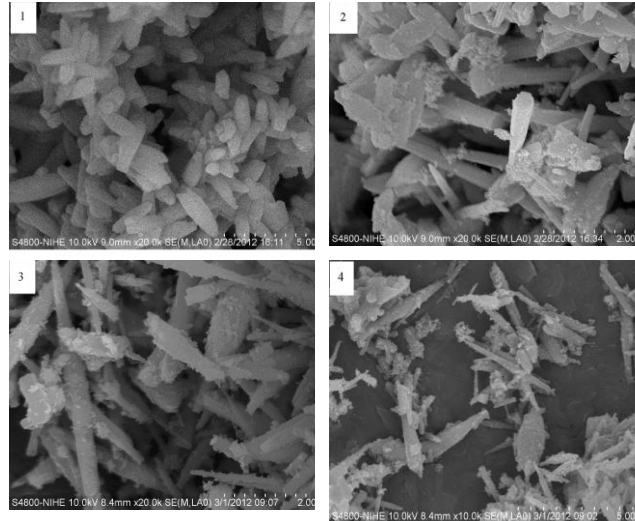
Mẫu	5	6	3
Thời gian cho H ₃ PO ₄	Sau khi cacbonat hóa 5 phút	Sau khi cacbonat hóa 10 phút	Trước khi cacbonat hóa
Đường kính (μm)	0,35	0,30	0,35
Tỷ lệ (d/r)	5-7	2-3	8-12

Bảng 3: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng lên kích thước của sản phẩm canxi cacbonat

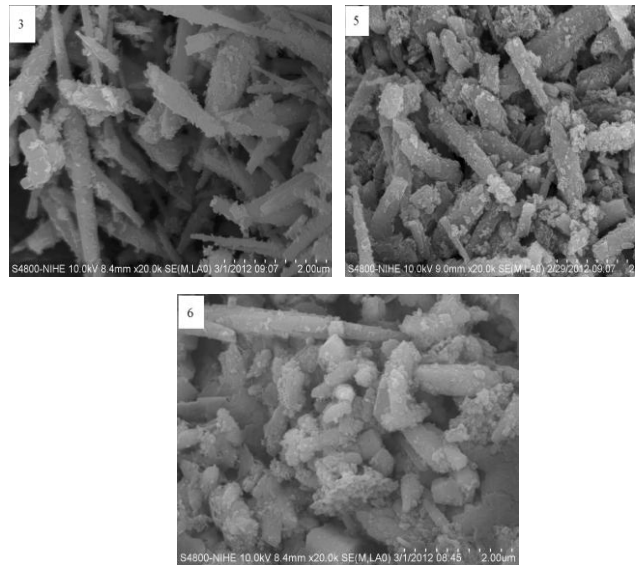
Mẫu	3	7	8	9	10	11
Thời gian phản ứng (phút)	80	20	40	60	100	120
Đường kính (μm)	0,35	0,30	0,32	0,35	0,50	0,54
Tỷ lệ (d/r)	8-12	2-3	4-5	6-10	8-15	8-16



Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của CaCO₃ (mẫu 1)



Hình 2: Ảnh SEM của CaCO₃ thể hiện ảnh hưởng của nồng độ chất phụ gia lên hình thái của sản phẩm canxi cacbonat. Nồng độ chất phụ gia H₃PO₄: (1) 0 g/l, (2) 3,5 g/l, (3) 7,0 g/l, (4) 10,5 g/l.



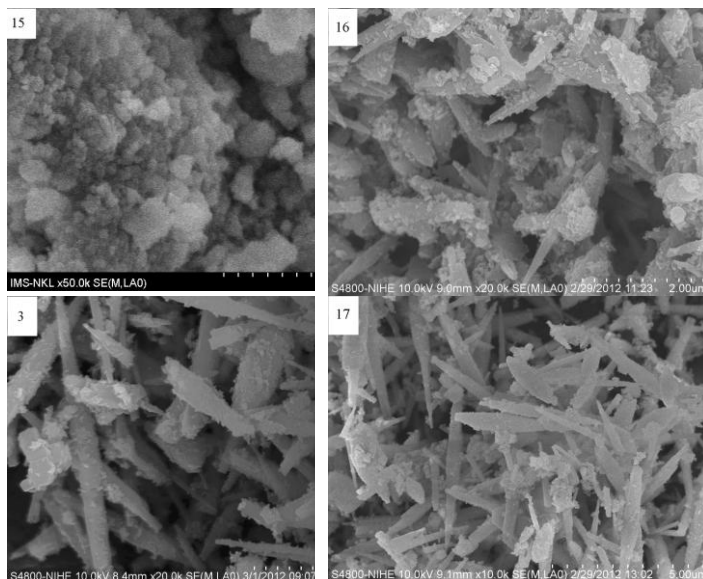
Hình 4: Ảnh SEM của CaCO₃ thể hiện ảnh hưởng của thời gian thêm chất phụ gia lên hình thái của sản phẩm canxi cacbonat. Thời gian thêm chất phụ gia: (3) trước khi cacbonat hóa, (5) sau khi cacbonat hóa 5 phút, (6) sau khi cacbonat hóa 10 phút.

Bảng 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ lên kích thước của sản phẩm canxi cacbonat

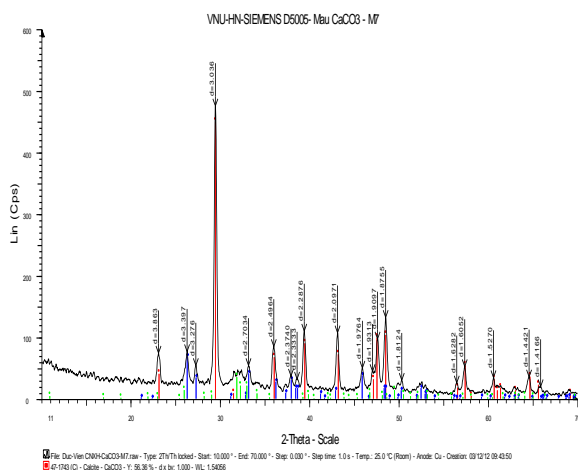
Mẫu	15	16	3	17
Nhiệt độ (°C)	30	60	80	90
Đường kính (µm)	0,09-0,1	0,2-0,3	0,35	0,35-0,40
Tỷ lệ d/r	1-1,5	4-6	8-12	8-14

Bảng 5: Ảnh hưởng của tốc độ quay RPB lên kích thước của sản phẩm canxi cacbonat

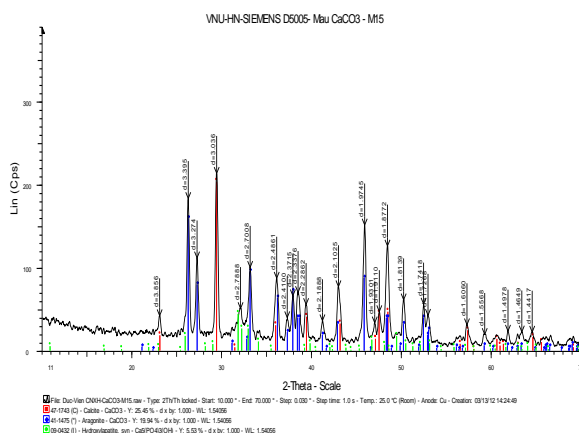
Mẫu	18	19	3	20	21
Tốc độ quay (v/p)	300	600	900	1200	1500
Đường kính (µm)	0,52	0,45	0,35	0,32	0,30
Tỷ lệ d/r	3-7	4-7	8-12	10-15	7-12



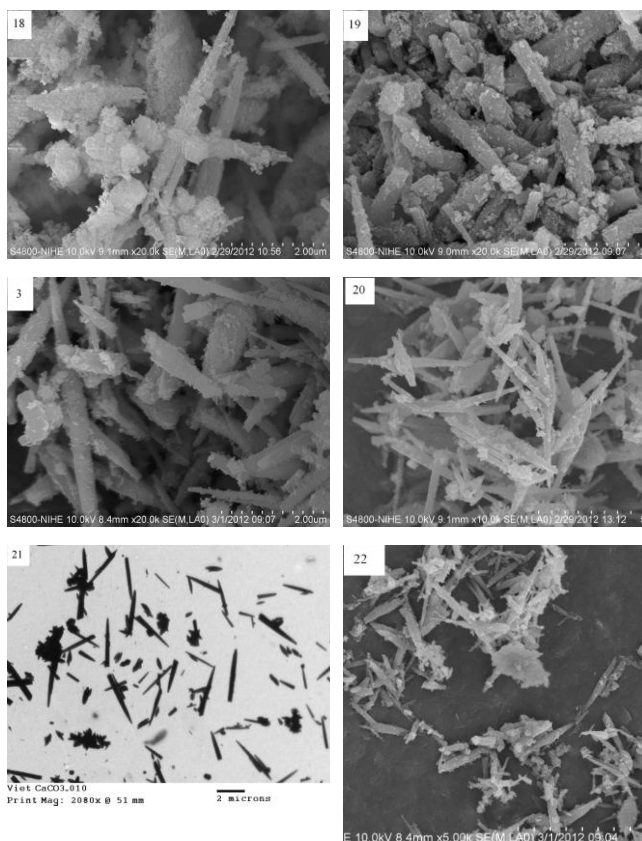
Hình 5: Ảnh SEM của CaCO₃ thể hiện ảnh hưởng của nhiệt độ cacbonat hóa lên hình thái và kích thước của sản phẩm canxi cacbonat. Nồng độ huyền phù sữa vôi: (15) 30 °C, (16) 60 °C, (3) 80 °C, (17) 90 °C.



Hình 6: Phổ nhiễu xạ tia X của CaCO₃ (30°C)



Hình 7: Phổ nhiễu xạ tia X của CaCO₃ (80°C)



Hình 8: Ảnh SEM của CaCO₃ thể hiện ảnh hưởng của tốc độ quay RPB lên hình thái và kích thước của sản phẩm canxi cacbonat. Tốc độ quay: (18) 300 rpm, (19) 600 rpm, (3) 900 rpm, (20) 1200 rpm, (22), 1500 rpm, (21), ảnh TEM, 1500 rpm.

V. KẾT LUẬN

Qua việc nghiên cứu các yếu tố công nghệ ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm trong quá trình tổng hợp canxi cacbonat hình kim bằng phương pháp kết tủa trọng trường cao, chúng tôi đã đưa ra được điều kiện thích hợp trong quá trình điều chế CaCO_3 hình kim.

- Nồng độ dung dịch Ca(OH)_2 : 70g/l
 - Nhiệt độ phản ứng : 80°C
 - Tốc độ quay của RPB 1200v/p tương đương với mức độ trọng lực trong vùng phản ứng là 1872m/s^2 .
 - Nồng độ chất phụ gia H_3PO_4 : 7g/l
 - Thời gian phản ứng 1 mẻ là 80 phút
 - Thêm phụ gia vào trước khi quá trình cacbonat hóa bắt đầu
- Sản phẩm canxi cacbonat thu được có đường kính $0,32\mu\text{m}$ và tỷ lệ chiều $d/r = 10-15$ lần.

Tài liệu tham khảo

- [1] Eva Loste, Rory M, Wilson, “The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphology”, Journal of Crystal Growth, Vol254, Issues 1-2, June (2003), p206-218.
- [2] Zeshan Hua, Minghao Shaoa, Qiang Cai, Sheguang Ding, Chenghua Zhonga, Xiaopin Wei, Yulin Deng, “Synthesis of needle-like aragonite from limestone in the presence of magnesium chloride”, journal of materials processing technology 209 (2009) 1607–1611.
- [3] Nishiguchi Hiroyuki, Shimono Kazusa, “Precipitation of aqueous slurry of light calcium carbonate”, Patent JP 11335119 (A).
- [4] Jianfeng Chen and Lei Shao, “Mass Production of Nanoparticles by High-Gravity Reactive Precipitation Technology with Low Cost”, China Particuology (2003), Vol1, No(2), 64-69.
- [5] Miyong Ryu, Hwan Kim and Ji-Whan Ahn “Effect on Shape and Application Process of Precipitated Calcium Carbonate on Optical and Mechanical Properties of Recycled Paper”, Geosystem Engineering, (11)4, 69-74 (December 2008).
- [6] Hong Zhao, Lei Shao, Jien-Feng Chen, “High gravity process intensification technology and application”, Chemical Engineering Journal, (2008), CEJ 6298, No(5), of pages 6.
- [7] D,P, Rao, A, Bhowal and P, S, Goswami, “Process Intensification in Rotating Packed beds” (Hige), An Appraisal, Ind, Eng, Chem, Res, (2004), 43(4), 1150-1162.
- [8] M. Wang, H.K. Zou, L. Shao, J.F. Chen, “Controlling factors and mechanism of preparing needlelike CaCO_3 under high-gravity environment” Powder Technology 142 (2004) 166– 174.

SYNTHESIS OF NEEDLELIKE CaCO_3 UNDER HIGH-GRAVITY ENVIRONMENT

Abstract: Needlelike CaCO_3 particles consisting of aragonite and calcite phase content were synthesized by carbonation in high-gravity environment generated by a rotating packed bed (RPB) reactor with H_3PO_4 as additive. The influence of the concentration of additive, CO_2 flow rate, reaction temperature and rotating speed of RPB on the formation of CaCO_3 particles was discussed. The results showed that the addition of H_3PO_4 , high reaction temperature, low CO_2 flow rate and appropriate rotating speed of RPB favored the formation of needlelike CaCO_3 particles. It was concluded that H_3PO_4 reacted with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to form hydroxyapatite (HAP), which served as crystal nucleus leading to the formation of needlelike-type CaCO_3 . The total carbonation time in RPB was about 1/3 of that reported by other traditional methods