

功能型氢氧化钙产品生产工艺与应用研究进展

The progress on production technology and application research of functional calcium hydroxide products

吕汶骏 卢青秀 蓝碧亨 罗志进 韦明 (广西夏阳环保科技有限公司, 广西 南宁 530007)

Lv Wenjun Lu Qingxiu Lan Biheng Luo Zhijin Wei Ming (Guangxi Xiayang Environmental Protection Technology Co., Ltd., Guangxi Nanning 530007)

摘要: 本文主要综述了高纯度、纳米级和高比表面积等功能型氢氧化钙国内外生产工艺, 现有工艺虽经过多次研发改进, 但大多仍存在耗时长、繁琐且收率较低、成本高, 不利于实现规模化生产等缺点, 亟待开发一种简易、高效的合成工艺, 以产出价格适中、兼具多种功能性的功能型产品。本文还综述了功能型氢氧化钙可应用于环保、涂料、塑料、牙膏、食品、电子陶瓷、特种玻璃、药物载体等高端领域, 具有极大的市场与前景。

关键词: 功能型氢氧化钙; 生产工艺; 应用

Abstract: This paper mainly reviews the production processes of functional calcium hydroxide with high purity, nanometer structures and high specific surface area at home and abroad, Although the existing processes have been developed and improved many times, most of them still exist the disadvantages of time consuming, tedious, low yield and high cost, which is not conducive to large-scale production. It is urgent to develop a simple and efficient synthesis process to produce functional products with moderate price and multiple functions. This paper also reviews the application of functional calcium hydroxide in environmental protection, coatings, plastics, toothpaste, food, electronic ceramics, special glass, drug carriers and other high-end fields, which have great market and prospects.

Keywords: functional calcium hydroxide; production process; application

1 氢氧化钙研究背景

氢氧化钙在环保处理方面有着非常重要的作用, 是全世界公认的首选碱性中和药剂, 随着国家对环保的重视, 氢氧化钙的应用发展前景十分广阔。但是, 目前我国的氢氧化钙生产企业整体规模小, 产业化程度低, 产品并不能满足各大行业大量的氢氧化钙市场需求。同时, 国内氢氧化钙产品资源利用程度低, 多数生产商的产品仅仅为普通的氢氧化钙产品, 附加值低, 而其中的高端产品如纳米氢氧化钙产品更是一直长期被国外欧米亚、英格瓷、美国特矿等大型企业垄断。

因此, 研究一系列能够制备出高纯度、高比表面积和纳米级氢氧化钙的工艺, 开发多种功能型氢氧化钙产品, 并将其应用到环保、塑料、涂料、橡胶等对该类产品需求量巨大、并具备良好经济、环境与社会效益的重点领域, 填补国内市场对于高品质氢氧化钙产品领域的空白, 打破市场垄断现状迫在眉睫。

2 功能型氢氧化钙生产工艺研究现状

2.1 高纯度氢氧化钙

国内高纯氢氧化钙的产量不多, 其质量大多参照化学试剂标准中的指标控制, 而工业上所需的高纯氢氧化钙通常有更高要求且国外对该产品的质量要求大多高于

国内标准。我国现有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生产方法主要以石灰为原料, 加盐酸溶解, 除杂后的氯化钙溶液加碱沉淀制取氢氧化钙, 但制得的氢氧化钙纯度低, 粒度粗, 活性低, 难以满足工业生产的需要。

现国内外已有多项专利公开了制备高活性、高纯度氢氧化钙的生产方法, 日本是由生石灰和水经水合, 使生石灰乳化率达 30~80% 后, 将固形物分级制得氢氧化钙乳化的方法。此方法使得氢氧化钙的纯度大有提高, 活性也有所提高, 但仍达不到更高的要求。

1998 年, 美国专利中报道了一种利用含杂质的氢氧化钙制备碳酸钙沉淀的方法, 将含杂质的氢氧化钙以水稀释至氢氧化钙的饱和浓度以下, 经过滤出去不溶固体, 然后以二氧化碳碳化法制得纯度较高的碳酸钙沉淀, 但该方法需要大量的水, 分离困难。

我国主要是通过控制消化过程中的水钙比、消化温度、消化压力, 并通过对煅烧工艺的改进, 以及在工艺过程中于消化前和分离后两次筛分, 使生产的产品活性度达 300mL 以上, CaO 含量 72% 以上, 杂质含量 1.7% 以下, 收率 95% 以上。

2.2 纳米氢氧化钙

目前, 国内对于纳米氢氧化钙的合成及应用的研究

较少。相关研究者在合成工艺上普遍采用传统液相沉淀工艺即氯化钙溶液中加入氢氧化钠溶液进行沉淀, 辅以十二烷基磺酸钠 (SDS)、聚乙二醇 (PEG600) 等常见表面活性剂、分散剂或醇-水溶剂体系, 在一定的高温条件下反应制得纳米氢氧化钙。该类工艺虽然在一定程度上可以得到合格的纳米产品, 但在合成过程中因需控制纳米颗粒生长, 氢氧化钠溶液通常需要缓慢加入, 致使整个工艺耗时较长, 因此需要通入一定的惰性气体防止产品过多的碳酸化, 同时最终产品需要多次洗涤除去产生的氯化钠杂质, 并导致部分小粒径纳米氢氧化钙产品的流失, 整体工艺繁琐且收率较低、成本较高, 不利于实现规模化生产。

国外对于该产品的合成与应用研究比之国内较多。在合成工艺上除使用的以氯化钙、硝酸钙为原料的液相沉淀工艺外, 还有使用以天然生物外壳获取氧化钙为原料通过加水消化或盐酸溶解再沉淀的合成工艺, 以及其他例如离子交换树脂法+氯化钙法、氢等离子体-金属钙法、金属钙-醇溶剂高压反应法等合成工艺; 在合成技术上有使用表面活性剂、天然高分子明胶、醇-水溶剂、油包水乳液等的化学技术, 也有使用加热、超声、微波、红外热辐射等的物理技术。国外已有纳米氢氧化钙产品相关合成工艺转换为实际生产的成功案例, 并已形成相对成熟的商业产品。

2.3 高比表面积氢氧化钙

高比表面积氢氧化钙具有多孔、高活性、分散性好、利用率高等特点, 比表面积是普通氢氧化钙 2-3 倍。

高比表面积氢氧化钙的生产目前有两种方法: 一是采用多种措施可获得高比表面积氢氧化钙 (简称干法), 如:

- ①用水、醇溶液消解;
- ②蔗糖水溶液;
- ③添加磺化木质素;

④胺的衍生物等; 二是从石灰乳经干燥, 研磨得到的氢氧化钙比表面积可达 $30\text{m}^2/\text{g}$ (简称湿法)。

2.3.1 目前国内一般用干法生产

干法生产系将石灰同水或蒸汽按等摩尔比例相混合进行消化反应 (实际水的摩尔数略大于氧化钙摩尔数), 然后进行风选分级, 剔除杂质达到一定粒度要求后, 包装待销。干法生产高比表面积氢氧化钙, 主要是通过控制进料粒度、消解温度、物料停留时间和添加其他化学添加剂等手段来提高氢氧化钙的比表面积的。

2.3.2 国外一般采用湿法生产

湿法生产系将石灰同水的质量比例大于 4 的情况下进行消化反应, 然后过滤除渣、脱水、烘干、分级。其反应完全, 便于除杂, 产品纯度高, 质量优, 但设备投资较大。

3 功能型氢氧化钙产品相关领域的应用研究

3.1 产品在“三废”处理中的应用

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系列产品具备的超细粒径与高比表面积特

性应用于水处理、大气处理、固废处理等环保领域, 可满足大批量、高效率、高质量的污染物处理需求; 同时由于其高纯度特性使得环保处理废弃物后续处理的难度及成本得到有效降低, 在环保领域具备极大的发展与应用潜力, 大大提高环保处理效率。若能在环保领域开展深入的应用研究并实现成功应用, 将能大力促进环保行业的发展, 具有极大的研究价值与应用价值。

3.2 产品在涂料、塑料领域的应用

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系列产品在涂料领域中一般充当填料、助凝剂、增白剂的角色, 也可以进一步加工做成具有耐火能力的复合涂料。同时可在目前先进领域——无机粉体涂料领域——进行更为深入的研究。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系列产品可用于塑料领域充当填料、白色颜料的作用, 在研究方向上可往可降解塑料领域、消泡防潮塑料母粒等高端塑料领域方向发展。

3.3 产品在电子陶瓷领域的应用

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系列产品在陶瓷领域的应用主要集中在 LTCC (低温共烧陶瓷技术) 领域, 通过将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 Al_2O_3 、 SiO_2 混合熔融, 再混入作为高频导体的 Au、Ag 和 Cu, 最后得到具有散热性、导电性和高强度的玻璃陶瓷。随着国内 5G 技术的快速发展, 电子陶瓷领域有着极大的发展与应用前景。

3.4 产品在特种玻璃领域的应用

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系列产品可作为主要原料或添加剂加入到玻璃中, 可以增强玻璃的硬度, 改善玻璃的光学性能, 制作出抗摔且透明的玻璃材料。随着现代社会对高品质特种玻璃材料的需求不断加大, 特种玻璃材料领域同样有着极大的发展与研究价值。

3.5 产品在医疗、食品领域的应用

纳米级高纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以应用在尖端医疗领域上, 主要是作为牙科中根管治疗的载药剂, 或者形成具有光照凝固特性的复合材料用于骨治疗。同时, 产品所具备的高纯度与低有害杂质特性还可作为主要原料用于高档食品、催化剂载体、药物载体等多种高端领域。在这一领域开展功能型 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系列产品的实际应用具有极大的经济前景。

3.6 其他高端应用领域的应用

此外该产品还可应用于壁画修复、纸张脱酸和加固石质文物等保护文化遗产领域; 还可抑制水分流失延长水果、食物保质期; 还可作为催化剂促进生物柴油的转化生产; 还可利用其消毒杀菌特性防治葡萄白粉病; 还可作为吸附剂固定二氧化碳减少排放; 还可用于化学品生产 (诸多钙盐等) 和润滑油脂生产 (高碱值磺酸钙等润滑油添加剂、钙基润滑脂等) 等。在这些领域中具有极大的市场与应用前景。

4 结论

总体来说, 目前在功能型氢氧化钙的生产工艺及应用研究上, 国内对于功能型氢氧化钙的生产及应用的研究较少, 国外较多。但仍存在许多问题, 如整体工艺繁

琐且收率较低、成本较高,不利于实现规模化生产;制得的氢氧化钙纯度低,粒度粗,活性低,难以满足工业生产需要。

亟待开发一种简易、高效的合成工艺,生产出价格适中、兼具多种功能性的氢氧化钙产品,并使其能真正应用到环保领域(水处理、大气处理、固废处理等),能适应未来更高要求、更大批量的污染物处理工艺需求。

在其他高端领域应用上,还可作为高档填料应用于高档涂料及高档塑料领域;还可用于高档牙膏、高档食品、电子陶瓷、特种玻璃、催化剂载体、药物载体等多种高端领域,具有极大的市场与应用前景。

参考文献:

- [1] 侯瑞琴,杜玉成,刘铮,等. 纳米氢氧化钙颗粒制备、表征及NO_x捕获性能研究[J]. 非金属矿,2010,33(05):5-7+12.
- [2] 李公胜,龚克岳. 铵盐法制高纯Ca(OH)₂的研究[J]. 湖南化工,1996,26(1):29-33.
- [3] 刘依伟,黄小凯,徐斌,等. 一种氢氧化钙的生产方法[P]. 中国专利:109336420,2019-02-15.
- [4] James W. Bunker, Don Cogswell, Jerald W. Wisner. Process for purifying highly impure calcium hydroxide and for producing high-value precipitated calcium carbonate and other calcium products[P]. 美国专利:5846500,1998-12-08.
- [5] 池汝安,颜钦武,丁春华,等. 一种高纯度和高活性氢氧化钙的制备方法[P]. 中国专利:101254935,2010-06-16.
- [6] 邓金营,邓长征,杨雷. 一种高纯高品质氧化钙和氢氧化钙粉体的制备方法[P]. 中国专利:110078390,2019-08-02.
- [7] Valeria Daniele, Giuliana Taglieri. Synthesis of Ca(OH)₂ nanoparticles with the addition of Triton X-100. Protective treatments on natural stones: Preliminary results[J]. Journal of Cultural Heritage,2012,13:40-46.
- [8] Juan Antonio Madrida, Marcos Lanzónb. Synthesis and morphological examination of high-purity Ca(OH)₂ nanoparticles suitable to consolidate porous surfaces[J]. Applied Surface Science,2017,424:2-8.
- [9] Zahra Mirghiasi, Fereshteh Bakhtiari, Esmacel Darezereshki. Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca(OH)₂ by direct thermal decomposition method[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2014,20:113-117.
- [10] Majid Darroudia, Maryam Bagherpour, Hasan Ali Hosseinie. Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles[J]. Ceramics International,2016,42:3816-3819.
- [11] Giuliana Taglieri, Valeria Daniele, Giovanni Del Re. A New and Original Method to Produce Ca(OH)₂ Nanoparticles by Using an Anion Exchange Resin[J]. Advances in Nanoparticles,2015,4:17-24.
- [12] Zhen-Xing Tang, David Claveau, Ronan Corcuff. Preparation of nano-CaO using thermal-decomposition method[J]. Materials Letters,2008,62:2096-2098.
- [13] Mohammad Amin Alavi, Ali Morsali. Ultrasonic-assisted synthesis of Ca(OH)₂ and CaO nanostructures[J]. Journal of Experimental Nanoscience,2010,5(2):93-105.
- [14] 吴志芳. 高比表面积氢氧化钙的生产及应用[C]. 中国石灰工业技术交流与合作大会论文资料汇编,2008,93-100.
- [15] 薛用芳,王世珍,吴志芳. 干法脱硫用高比表面积氢氧化钙制备方法[P]. 中国专利:101774620,2010-07-14.
- [16] 郝志飞,张印民,张永锋,等. 湿法改性制备高比表面积氢氧化钙及表征[J]. 无机盐工业,2015,47(12):19-21.
- [17] 韩向娜,黄晓,张秉坚,等. 纳米氢氧化钙的制备及其在文物保护中的应用[J]. 自然杂志,2016,38(1):23-32.
- [18] If Nurcahyo, Karna Wijaya, Arief Budima, et al. Synthesis and Characterization of Natural Ca(OH)₂ /KF Superbase Catalyst for Biodiesel Production from Palm Oil[J]. Oriental Journal of chemistry,2018,34(2):750-756.

作者简介:

吕汶骏(1988-),男,广西河池人,中级工程师,主要从事碳酸钙资源深、精加工工作。

(上接第192页)作的影响因素主要有以下几个方面:
①塔的温度和压力;②进料状态;③进料量;④进料组成,⑤进料温度;⑥回流量;⑦再沸器的加热量;⑧塔顶冷却水的温度和压力;⑨塔顶采出量;回塔底采出量。知道了精馏操作的影响因素,我们就应该对以上因素进行实时监控,保证以上指标在正常范围内。在生产过程中,塔釜蒸发量与气体流速成正比关系,而流速与塔压差也成正比关系,所以控制好塔顶、塔底压力就能保证一定的蒸发量,而在操作中,塔顶压力可通过塔顶压力调节系统进行稳定调节,为此,稳定好塔压力就特别重要。当导热油温度突然升高,塔底难挥发组分蒸发量增

加,灵敏板温度上升,必须采取加大回流量或减少导热油流量来控制灵敏板温度,保证塔顶产品质量;但在实际操作中蒸发量过大,则会造成雾沫夹带,结果造成气液两相之间传质效果降低,严重影响产品的质量,严重时还会产生液泛现象;当导热油温度突然下降,塔底难挥发组分蒸发量减少,灵敏板温度下降,若不及时减少回流量,那么灵敏板温度会大幅度下降,易挥发组分很容易带入塔底,造成后序产品质量下降;在精馏操作过程中还应遵循三个平衡,一是物料平衡;二是汽液平衡,三是热量平衡,只有达到了这三个平衡,才能得到合格的产品,才能使产品收率最大化。