

高纯超细碳酸钙的产业化研究

张深强 (佛山市松宝电子功能材料有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 研究一种高纯超细碳酸钙, 解决目前国内高纯碳酸钙供应厂家一直存在的分散性不好和质量稳定度差的技术瓶颈, 在产品的纯度、分散性、晶型、细度等技术指标与国内同行相比居于领先地位, 并达到国外如日本、韩国同行技术水平, 实现精细电子陶瓷用高纯超细碳酸钙的进口替代, 为电子陶瓷工业基础原料领域核心技术国产化做出重要的贡献。

关键词: 高纯; 超细; 碳酸钙; 陶瓷

1 前言

高纯超细碳酸钙是精细电子陶瓷的基础材料之一, 在精细电子陶瓷领域的目前主要应用于多层独石电容器 (MLCC) 贱金属电极高频瓷料 (COG)、高端正温度系数热敏电阻 (PTC) 瓷料里, 作为固相法烧结陶瓷材料的基础粉料或者直接作为晶粒细化剂等辅料。

PC、智能手机的高度集成化和功能多样化促使多层陶瓷电容器的高容量要求单层绝缘体的厚度减小, 绝缘层数量增加。日本 MLCC 厂商的一些高端 MLCC 的容量可以达到 $10\mu\text{F}$ 以上^[1]。MLCC 微型化和高容量化需求的提升需要以电子陶瓷粉体原料的高纯和超细基于性能。

PTC 热敏电阻在国外被称为仅次于电容器和压电器件的第三大使用铁电材料的电瓷元件^[2]。PTC 陶瓷粉末中碳酸钙中的杂质尤其是 K^+ 、 Na^+ 、 Al^+ 等对 $(\text{Ba}_2\text{Ca})\text{TiO}_3$ 半导化有毒害作用。PTC 热敏电阻器性能要求的提升对高纯碳酸钙原料的纯度、细度和分散性指标提出了较高的要求。

移动通信事业发展使微波器件的小型化、动作高频化和多频化进程加快。陶瓷材料组分的性能优化是重要的考量, 碳酸钙作为基础材料, 其纯度、细度和分散性等指标的提升首当其冲。

2 技术发展现状

目前国内厂家的高纯碳酸钙主要存在分散性不好、易团聚及质量稳定度差两项技术瓶颈。

分散性方面, 在电子陶瓷的生产过程中, 不同原料的粉末颗粒形状直接影响原料的混合状态, 进而对产品产生质量上的影响^[3]。超细碳酸钙因其粒径小、比表面积大、表面自由能高在用于生产和储存时容易凝聚结块, 凝聚体粒径可达其原始晶体的数倍。

质量稳定性方面, 陶瓷电子器件的内在或是外在

缺陷都可能严重影响设备可靠性。陶瓷电子元器件的质量控制必须从原材料来源进行严格控制, 各类粉体原料的质量稳定性是决定性的考虑指标。

因此, MLCC 领域中质量要求较高的电子陶瓷元件企业如风华高科、山东国瓷等, 其高纯碳酸钙原料均选用分散性较好、质量稳定度高的日本厂家。而国内厂家的高纯碳酸钙主要供应一些相对低端的企业, 随着电子陶瓷元件小型化薄片化的进一步发展和电子陶瓷元件行业集中度的进一步提升, 其市场前景越发黯淡。

3 总体技术方案概述

以石灰石粉、双飞粉、大理石粉为原料, 先后去除原料中的钡、镁和铁杂质, 制得高纯氯化钙溶液, 然后加入一定浓度的氢氧化钠溶液制备氢氧化钙固液混合物, 在恒温条件下, 加入二氧化碳进行合成反应得到碳酸钙浆料。该纯化方法与传统的碳铵法生产碳酸钙工艺相比, 排放物为去离子水和氯化钠, 避免氨氮对环境的污染, 工艺流程简单可控, 全程封闭, 避免外部污染粉体最终制备的碳酸钙具有粒度小、分散性好、纯度高、活性高等优点。

4 工艺流程核心技术

4.1 改进型多重沉淀除杂技术高度提纯

4.1.1 传统除杂方法

传统是采用沉淀法去除杂质。其方法为: 将原料 CaCO_3 溶于 3mol/L 工业盐酸中得到 pH 约为 6 的不纯溶液。缓慢加入工业氨水与少量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 待 pH 达到一定程度时 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等析出, 工业盐酸和工业氨水中有铁杂质将会被剔除掉。然而, 由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 较高的 K_{sp} , 在这些条件下不能形成沉淀并保留在溶液中。过滤沉淀, 得到精制 CaCl_2 溶液^[4]。

传统沉淀法成本较低, 但存在的问题一是 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 沉淀效果不够好, 钡杂质的去除效果不够理想; 二是

只有一次沉淀过程,提纯效果不够充分,尽管可以在反应条件方面进行优化,但仍很难达到超高的纯度要求。

4.1.2 改进型多重沉淀除杂技术

为达到高度提纯的效果,有效去除各类杂质,设计了改进型的多重沉淀除杂技术。具体过程如下:

①去除钡杂质:将含有碳酸钙重量配比为90~95%的双飞粉用工业盐酸溶解,加入重量配比为3~10%硫酸去除钡杂质;

②去除镁和铁杂质:在除去钡杂质的溶液中加入重量配比为3~10%的双氧水,加热至90~100℃,恒温15~60min,再加入氢氧化钠调节pH值为9~11,除去镁和铁杂质,压滤去掉渣得到氯化钙溶液;

③将上述氯化钙溶液加入重量配比为2~5%的硫酸,再次除钡杂质,加入重量配比为2~5%的双氧水,加热至90~100℃,恒温15~60min,随后加入氢氧化钠溶液调节pH值为6~8,完全去除铁杂质,通过夹套或盘管用冷却水冷却至室温得到氯化钙清液。

改进后的沉淀技术进行多重沉淀,相对传统沉淀除杂法,可以更有效去除各类杂质,达到比较理想的提纯效果。

4.2 研究基于晶型控制的碳化工艺

要实现超细碳酸钙粒径小、粒度分布窄、结晶度高、易分散的结果,必须要碳化工艺的前端,及碳酸钙结晶机理及表面活性剂的选配技术着手,才能掌握晶型控制技术。

4.2.1 碳酸钙的结晶机理研究

结晶颗粒首先结合形成分子簇,然后在超临界溶液中形成微生物。离子或分子具有稳定的热运动,在其他离子或分子的影响下,它们形成与周围离子或分子处于动态平衡状态的离子或分子。当溶液中的剥离离子达到特殊的超临界状态的时候^[5],这些团簇就会成核并发展成微晶颗粒,以沉淀各种碳化过程。

在合成纳米碳酸钙的过程中,有必要研究达到临界簇并能继续生长的晶核的形成过程和生长过程。控制纳米碳酸钙的粒径、粒径分布和过饱和度非常重要,有必要使用更多的 Ca^{2+} 和 CaCO_3 来产生新的晶核,而不是粒子生长,以促进晶核的形成并抑制晶核的生长,从而获得粒径较小的粒子。

4.2.2 表面活性剂的选配技术研究

合成超细碳酸钙对于控制碳酸钙晶体表面在碳化或再分解反应中的活跃的位置很重要。根据多次试验

研究,在特定的制备条件和操作方法,碳化在大部分过程中,反应溶液中固体颗粒的大小都是由大变小的,只有在反应的最后阶段 CaCO_3 颗粒才生长,但碳酸钙的最终粒径为100nm^[6]。干燥后(未经抗凝处理),平均粒径达到10 μm ,粒径分布明显增加,最大粒径达到34 μm 。

4.2.3 单一表面活性剂的防凝聚性能检测

选择不同的表面活性剂可以不同程度地减少 CaCO_3 的凝聚。阴离子LAS、STA和PE的联合作用会显得非常特别。相对无表面活性剂的情况,不仅使碳酸钙的平均粒径按数量级递减,最重要的是粒径分布显著降低,频率增加,均匀度指数明显的增加。有研究结果表明,在纳米碳酸钙的抗凝试验中,尽管最常用的表面活性剂具有抗凝作用,但最明显的是离子型和非离子型表面活性剂。这可能取决于碳酸钙表面的电性能和碳酸钙粉末中不同类型的表面活性剂的吸附状态有关。

4.2.4 碳化工艺设计

采用搅拌式碳化法是在研磨过程中加入合适的晶形控制剂(表面活性剂),合成出不同晶形、不同粒径的碳酸钙超细颗粒。在适当的工艺条件下,如光电过程中的硫含量、光电温度、过量进料和添加时间等,可以合成出高质量的超细碳酸钙产品^[7]。具体工艺步骤如下:

步骤一:根据前述多重沉淀除杂后的氯化钙清液浓度配制成 $2.0 \pm 0.2\text{mol/L}$,按钙离子与氢氧根离子的摩尔比为1.1:2加入氢氧化钠溶液,制成氢氧化钙固液态共存溶液。

在持续搅拌的条件下,将定量氯化钙清液、定量去离子水配进第二个不锈钢搅拌罐中,控制氯化钙浓度为 $2.0 \pm 0.2\text{mol/L}$,随后将氢氧化钠溶液加入到第二个不锈钢搅拌罐中,制得固液态共存的氢氧化钙溶液。

步骤二:将固液态共存氢氧化钙在 $42 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下恒温溶解,加入给定配比的表面活性剂复配物并搅拌后,鼓入匀速流量为40~80kg/h的食品级二氧化碳并保持第一恒定温度下进行合成反应,检测反应溶液的pH值为6.0~6.5时,即得所需的碳酸钙浆料。

4.3 滤饼水洗

碳化反应后,溶液中有大量的 Cl^- 。过滤后,滤饼中仍有少量 Cl^- ,因为大部分 Cl^- 在过滤器中。必须进行纯化以获得非常纯的 CaCO_3 。国内普遍是运用去耦法。颗粒中 Cl^- 的吸收过程实际上是颗粒内部向溶

液扩散的过程,因此高温有利于Cl的分解。

5 研究成果

上述采用的技术方案,能克服传统碳酸钙粒度大的缺点,生产出纯度高达99.8%以上的高纯超细电子级碳酸钙,D50小于 $0.5\mu\text{m}$,比表面积 $4\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 可调,粒度分布很窄,结晶度高,易分散。本技术成果优势在于:产品稳定性好、一致性好;产品指标几乎无波动,能够充分满足高端电子陶瓷对碳酸钙原料的指标要求,无需物理研磨过程。

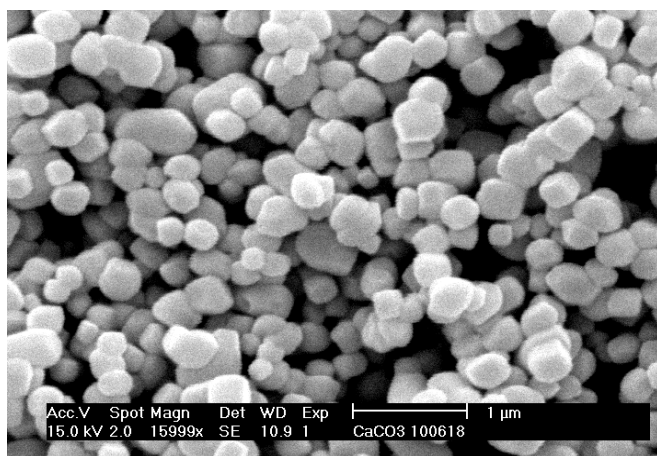


图1 本研究的高纯碳酸钙产品电镜放大图

6 产业化装置

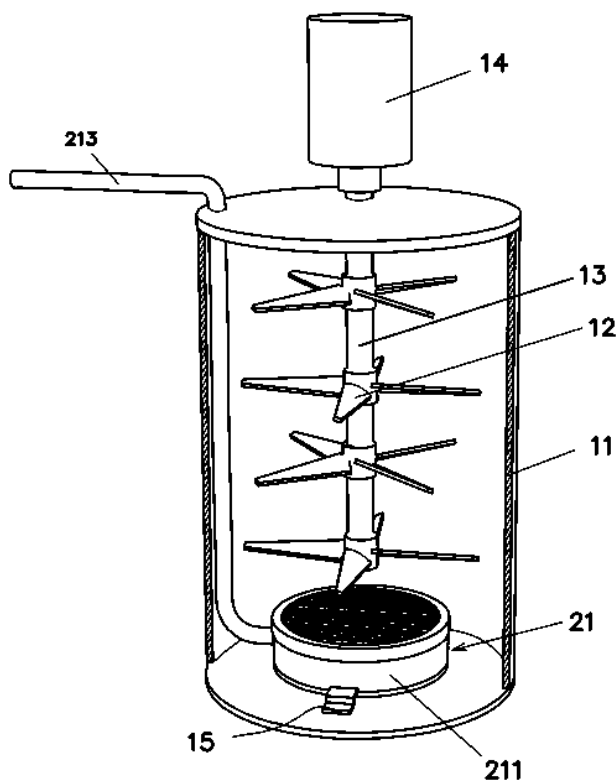


图2 高纯超细纳米级碳酸钙的生产装置

自主研发的高纯超细纳米级碳酸钙生产装置包括:圆柱壳体11、搅拌叶片12、搅拌轴13、变频电机14、卡接槽15、气头壳体211、供气管道213。

装置中搅拌叶片根据四组叶片从上到下的相对水平角度逐步增大,使气体和原料混合更均匀,搅拌过程中反应更稳定;由于送风部门配备了蜂窝式送风头,混合气体通过导板和过滤板分布更均匀,通过混合可以达到更好的效果。通过歧管供气,保证连续稳定供气;变频器控制混合速度,并控制气体分散速度,以便将生产过程控制到最佳状态。

7 结语

综上所述,本研究突破高纯超细碳酸钙核心技术,有效替代同类进口产品,以相对较低的价格有效降低国内精细电子陶瓷厂商的生产成本,解决其高性能陶瓷分体原料的供应瓶颈问题,使得国内多层独石电容器、高端正温度系数热敏电阻和微波陶瓷元件等高端电子陶瓷元器件厂商可以摆脱对国外高品质高纯超细碳酸钙的进口依赖。同时,产业化后通过高性价比冲击国内市场,改变原有陶瓷粉体原料行业低质低价的低水平竞争状况,可极大推进国内高性能粉体原料的技术进步。

参考文献:

- [1] 姚国峰. 高温稳定型MLCC用介质陶瓷材料的制备、结构与性能研究[D]. 北京:清华大学,2012.
- [2] 林培豪,曾中明. 掺杂对PTC陶瓷材料影响的研究[J]. 佛山陶瓷,2003(9):4-7.
- [3] 全学军,李大成. 高纯 CaCO_3 的合成及其对PTCR电性能的影响[J]. 电子元件与材料,1996(4).
- [4] 韩伟. 高纯碳酸钙的制备工艺研究[D]. 成都:西北大学,2006.
- [5] 蒋发明. 特殊润湿性表面抑制结垢结晶及表界面行为研究[D]. 北京:中国优秀硕士学位论文全文数据库,2018.
- [6] 蒋惠亮,殷福珊,邓丽,等. 表面活性剂对超细碳酸钙的防团聚作用研究[J]. 无机盐工业,2006(10):36-38.
- [7] 陈秀营,孟祥瑜. 超细碳酸钙生产新工艺[J]. 纯碱工业,2014(5):15-17.

作者简介:

张深强(1975-),男,广东肇庆罗定人,本科学历,化工工程师,现任佛山市松宝电子功能材料有限公司副总经理、总工程师,研究方向为高纯、超细、纳米级金属和非金属粉体技术。