$Na_5P_3O_{10}$-$Ca(OH)_2$-CO_2-H_2O 体系纳米 $CaCO_3$ 的成核与生长

林荣毅[1,2] 张家芸*,[1] 张培新[2]
([1] 北京科技大学理化系, 北京 100083)
([2] 广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

通过化学分析、SEM 显微分析技术, 结合 Rosin-Ramiler 概率统计理论, 从介观层次研究 $Na_5P_3O_{10}$-$Ca(OH)_2$-CO_2-H_2O 体系纳米 $CaCO_3$ 的合成反应及其成核和生长过程。结果表明, $Na_5P_3O_{10}$ 对 $Ca(OH)_2$ 的碳化反应具有抑制作用。随着 $[Na_5P_3O_{10}]$ 的增加, 体系中 $CaCO_3$ 的成核速率 B^0 逐渐增大。在 $[Na_5P_3O_{10}]=0$ppm 时, $CaCO_3$ 结晶的生长由长程扩散和凝聚生长控制; $[Na_5P_3O_{10}]=380.4, 760.9$ppm 时, 前期受短程扩散和界面反应控制、后期受长程扩散控制。$Na_5P_3O_{10}$ 的存在, 抑制了纳米 $CaCO_3$ 的晶体生长。

关键词: 纳米 $CaCO_3$ $Na_5P_3O_{10}$ 成核速率 生长速率
分类号: O614.23$^+$1 O781 O764

0 引 言

纳米粒子是指介于微观原子、分子与宏观凝聚态物体之间、颗粒尺度为纳米量级的‘介观(Mesoscope)’粒子。纳米粒子的粒度一般在 1 ~ 100nm 之间, 大于原子簇、小于通常的微粉。同体相样品的完全长程有序结构不同, 纳米粒子表面具有无序的类气体壳层结构, 内部则存在有序—无序结构。纳米粒子结构的特性导致了纳米粒子具有体积效应、表面及界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应[1], 从而具有特殊的力学、电学、磁学、热学、光学和化学活性等性能。

纳米粒子的合成方法大致可分为固相法、液相法和气相法。其中液相法包括沉淀转化法和溶胶凝胶法。液相化学合成纳米 $CaCO_3$ 的技术关键, 在于大量促进 $CaCO_3$ 的晶核形成, 同时抑制 $CaCO_3$ 的晶粒生长。$CaCO_3$ 的成核、生长及其结晶形态与所处的反应体系密切相关。安江·任、山田裕清等分别研究了 $CaCl_2$-$(NH_2)_2CO$-CO_2-Urease、$Ca(OH)_2$-CH_3OH-H_2O-CO_2 等体系的反应条件及合成的 $CaCO_3$ 形态, 却没有涉及纳米 $CaCO_3$ 结晶的成核与生长过程[2~4]。Kotoki、Gratz 等[5,6]采用 SEM、AFM 等现代测试技术研究了 $CaCO_3$ 大晶面的介观接触生长, 却未能涉及纳米尺度 $CaCO_3$ 粒子的结晶行为。由于技术上的限制, 在气 - 液 - 固三相碳化体系中, 关于纳米 $CaCO_3$ 介观层次的成核和生长过程的研究仍未见报道。本文在 $Na_5P_3O_{10}$-$Ca(OH)_2$-CO_2-H_2O 体系中, 采用 SEM 测试技术结合 Rosin-Ramuler 概率统计和粒数衡算(popul- ation balance)理论, 从介观层次研究纳米 $CaCO_3$ 结晶的成核和生长过程, 为纳米 $CaCO_3$ 的合成及形态控制提供理论依据。

收稿日期: 2001-05-16。收修改稿日期: 2001-06-25。
国家自然科学基金资助项目(No. 59864001), 广西自然科学基金匹配资助项目(No. 桂科配 9912006)。
* 通讯联系人。
第一作者: 林荣毅, 男, 36 岁, 讲师, 博士研究生; 研究方向: 纳米晶体生长控制技术与纳米结晶学理论。

1 实验过程

1.1 $Ca(OH)_2$ 悬浮液的碳化

实验在1L间歇反应结晶器中进行。用低温浴槽(KF-4, ±0.5℃)维特恒温25℃不变，用95~100℃的蒸馏水充分消化的CaO(A.R.级)制成 $Ca(OH)_2$ 悬浮液，经EDTA-2Na(A.R.级)定量分析配成0.5mol·dm^{-3} 的试样。新制成的 $Ca(OH)_2$ 悬浮液隔绝空气陈放12小时后装入反应器，加入定量添加剂 $Na_5P_3O_{10}$(C.P.级，加入量如表1所示)。充分搅拌20分钟后，通入 CO_2 体积分率为25%的 N_2、CO_2 混合气进行碳化反应。

表1　不同碳化体系中 $Na_3P_5O_{10}$ 的浓度

Table 1　$Na_3P_5O_{10}$ Concentration of Carbonation Suspension

experimental series	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
$[Na_3P_5O_{10}]$/ppm	0	380.4	760.9

1.2 碳化液的分析

反应过程由pH计和电导率仪跟踪观察。在规定的反应时间取样，加入25%(wt)、pH值调至中性的蔗糖溶液，使溶液中未反应的 $Ca(OH)_2$ 与蔗糖结合生成溶度积较大的蔗糖钙($Ca_{12}H_{22}O_{11}\cdot CaO$)，过滤液用0.10mol·$dm^{-3}$ 的HCl标准溶液析分析溶液中 $Ca(OH)_2$ 浓度 $[Ca(OH)_2]_t$[7]。

1.3 SEM试样的制备与测试

在同一反应时间另取一1mL试样，根据试样中 $Ca(OH)_2$ 的浓度，加入定量的EDTA饱和溶液使 $Ca(OH)_2$ 与EDTA完全发生络合反应。预实验中经XRD和SEM分析发现，由于 $Ca(OH)_2$ 的溶度积($K_{spCa(OH)_2}=5.5\times10^{-6}$)比 $CaCO_3$ 的溶度积($K_{spCaCO_3}=1.2207\times10^{-8}$)大得多，加入EDTA饱和溶液，样品中的 $Ca(OH)_2$ 首先溶解，而对 $CaCO_3$ 的数量、粒径和形态没有任何影响。将 $Ca(OH)_2$ 被EDTA饱和溶液溶解后所得的 $CaCO_3$ 样品，经离心过滤，分别用去 CO_2 水和无水乙醇(A.R.级)洗涤2~3次，通过SEM(日立S-570型，日本日立公司)分析 $CaCO_3$ 结晶试样的Feret直径。通过Rosin-Ramuler概率分布确定 $CaCO_3$ 的特征粒径 R[8]。

2 结果与讨论

2.1 $Na_5P_3O_{10}$ 对 $Ca(OH)_2$ 碳化反应速率的影响

不同浓度 $[Na_5P_3O_{10}]$ 的 $Na_5P_3O_{10}$-$Ca(OH)_2$-CO_2-H_2O 体系中，$[Ca(OH)_2]_t$ 随时间的变化如图1所示。

从图(1)可以看出，$[Na_5P_3O_{10}]=0$ppm、$t<10$min时，$[Ca(OH)_2]_t$ 随时间有一个线性变化的过程；在 $t>10$min后，$[Ca(OH)_2]_t$ 随时间呈抛物线变化。在 $[Na_5P_3O_{10}]=380.4$ppm时，$[Ca(OH)_2]_t$ 线性变化的阶段推延至15min，而且 $[Ca(OH)_2]_t$ 变化较 $[Na_5P_3O_{10}]=0$ppm时缓慢。在 $[Na_5P_3O_{10}]=760.9$ppm时，$[Ca(OH)_2]_t$ 随时间变化更为缓慢。只有在反应

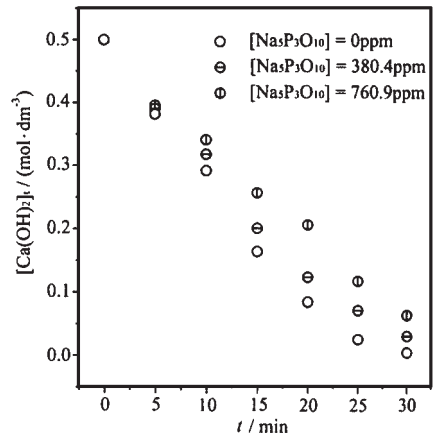

图1　不同 $Na_5P_3O_{10}$ 浓度的碳化体系中 $Ca(OH)_2$ 浓度随时间的变化

Fig. 1　Relation between the concentrations of $Ca(OH)_2$ and time in varying $[Na_5P_3O_{10}]$ systems

未期 $t > 25$min 时, $[Ca(OH)_2]_t$ 才随时间呈现抛物线变化。

通过对 $[Ca(OH)_2]_t$ 数值微分: $r = -d[Ca(OH)_2]_t/dt$, 计算不同 $[Na_5P_3O_{10}]$ 碳化体系中 $Ca(OH)_2$ 的碳化速率。结果表明, $Na_5P_3O_{10}$-$Ca(OH)_2$-CO_2-H_2O 体系的碳化分为两个阶段: 恒速反应阶段和变速反应阶段。在恒速反应阶段, 随着$[Na_5P_3O_{10}]$的增加, 碳化速度从 3.676×10^{-4} mol · dm^{-3} · s^{-1} 逐渐降至 3.272×10^{-4}mol · dm^{-3} · s^{-1} 和 2.385×10^{-4}mol · dm^{-3} · s^{-1}。而且在变速反应阶段碳化反应速率 r 也随 $[Na_5P_3O_{10}]$ 的增加而降低[9]。$Na_5P_3O_{10}$ 的存在, 抑制了 $Ca(OH)_2$ 悬浮液的碳化反应过程。

2.2　$Na_5P_3O_{10}$ 对 $CaCO_3$ 成核速率的影响

通过物料和粒数衡算(population balance), 单位时间单位体积碳化液中 $CaCO_3$ 的表观成核速率[10]:

$$B^0 = \frac{d}{dt}\left[\frac{M_T}{f_V R^3 \rho_c}\right] = \frac{dM_T}{dt}\left[\frac{1}{f_V R^3 \rho_c}\right] - \frac{3GM_T}{f_V \rho_c R^4} \quad (1)$$

其中: B^0: $CaCO_3$ 的成核速率, number · min^{-1} · dm^{-3}; M_T: 悬浮液中 $CaCO_3$ 的浓度 ($M_T = ([Ca(OH)_2]_0 - [Ca(OH)_2]_t) \times 100.09$), kg · m^{-3}; ρ_c: $CaCO_3$ 密度, kg · m^{-3}; f_V: 体积形状系数, 圆柱形 $CaCO_3$ 的形状系数为 $f_V = 1.964$; R: $CaCO_3$ 的特征粒径, nm; G: $CaCO_3$ 的生长速率, nm · min^{-1}。

在不同浓度 $Na_5P_3O_{10}$ 的碳化体系中, 测定溶液中 M_T、G、R, 通过式(1)计算 $CaCO_3$ 的成核速率如图 2 所示。实验表明, 在碳化的起始阶段, 如 $t = 5$min 时, 碳化液中 $CaCO_3$ 在大量成核。其成核速率分别为 1.861×10^{15}、1.168×10^{15}、9.012×10^{14}number · min^{-1} · dm^{-3}。随着碳化反应的进行, 成核速率 B^0 逐渐降低。表 2 是不同碳化反应时刻, 不同$[Na_5P_3O_{10}]$反应体系 $CaCO_3$ 的成核速率 B^0 的比值。

表 2　不同 $Na_5P_3O_{10}$ 浓度的碳化体系中 $CaCO_3$ 成核速率 B^0 的对比

Table 2　Comparison of $CaCO_3$ Nucleation B^0 in Varying $[Na_5P_3O_{10}]$ Carbonation Systems

reactive time/min	5	10	15	20	25	30
$B^0_{\text{Ⅰ}} : B^0_{\text{Ⅱ}} : B^0_{\text{Ⅲ}}$*	1: 1.27: 2.07	1: 2.87: 4.21	1: 4.79: 10.86	—: 1: 7.50	—**	—

*: $B^0_{\text{Ⅰ}}$, $B^0_{\text{Ⅱ}}$, $B^0_{\text{Ⅲ}}$ is the nucleation rate B^0 in the carbonation systems while $[Na_5P_3O_{10}] = 0$, 380.4, 760.9ppm, respectively.

**: nucleation rate $B^0_{\text{Ⅱ}}$ is negative.

从表 2 可以看出, 碳化体系中随着 $[Na_5P_3O_{10}]$ 的增加, $CaCO_3$ 的成核速率 B^0 逐渐提高。$Na_5P_3O_{10}$ 的存在促进了 $CaCO_3$ 的成核。

根据溶液成核理论[11], 只有粒径大于临界半径 R^* 的 $CaCO_3$ 晶胞才会继续生长。在 $[Na_5P_3O_{10}] = 0$ppm 的碳化体系中, $t > 15$min 时, 由于碳化体系中 $CaCO_3$ 存在一定的粒度分布 $f(R)$, 高过饱和度条件下形成的 $CaCO_3$ 晶核在反应未期的低过饱和度条件下因 $R(t) < R^*$ 而重新溶解, $CaCO_3$ 的成核速率 B^0 为负增长 ($B^0 = -2.4 \sim -3.648 \times 10^{13}$number · min^{-1} · dm^{-3}), 这时 $CaCO_3$ 结晶凝聚生长。$[Na_5P_3O_{10}] = 380.4$ppm、$t > 25$min 时, $CaCO_3$ 同样由于晶核的溶解、成核速率 B^0 出现负增长 ($B^0 = -3.552 \times 10^{13} \sim -6.68 \times 10^{12}$number · min^{-1} · dm^{-3})。在$[Na_5P_3O_{10}] = 760.9$ppm 体系, 没有出现成核速率 B^0 为负值的情况。反应结晶过程中, 碳化体系中 $CaCO_3$ 的过饱和度 ξ 在逐渐下降, $CaCO_3$ 克服成核势垒 $\Delta F(R^*)$ 涨落成核的速

度也迅速降低。但是，碳化液的过饱和度 ξ 随着体系 $[Na_5P_3O_{10}]$ 的增加而升高[12]；与过饱和度 ξ 密切相关的成核速率 B^0 也随着 $[Na_5P_3O_{10}]$ 的增加而增大（图 2）。$[Na_5P_3O_{10}]$ 的存在，有效地促进了 $CaCO_3$ 的成核。

2.3　$Na_5P_3O_{10}$ 对 $CaCO_3$ 生长速率的影响

在不同浓度 $[Na_5P_3O_{10}]$ 的 $Na_5P_3O_{10}$-$Ca(OH)_2$-CO_2-H_2O 体系中，在规定的时间内取样进行 SEM 分析。图 3 是其中 $[Na_5P_3O_{10}]$ = 380.4ppm 的碳化体系中，反应 t = 5、15、20、30min 时 $CaCO_3$ 结晶的 SEM 形貌。根据 Rosin-Ramuler 理论统计 $CaCO_3$ 的特征粒径 R。图 4 是不同浓度 $[Na_5P_3O_{10}]$ 的碳化体系，$CaCO_3$ 的特征粒径 R 随时间的演化。

根据 Zener-Ham 理论，结晶相的半径 R 随时间按抛物线规律生长[9]：

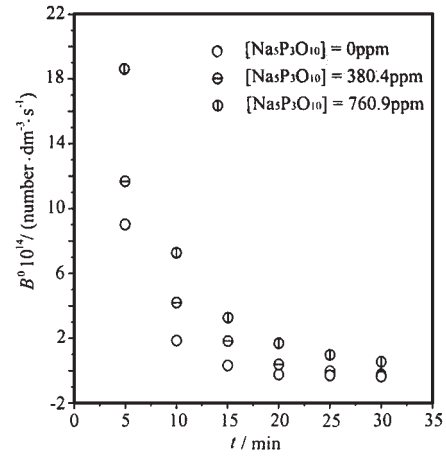

图 2　不同 $Na_5P_3O_{10}$ 浓度的碳化体系中 $CaCO_3$ 的成核速率 B^0 随时间的变化

Fig. 2　Relation between the nucleation rate B^0 of $CaCO_3$ and time in varying $[Na_5P_3O_{10}]$ systems

$$R(t) = \lambda_i (Dt)^n \qquad (2)$$

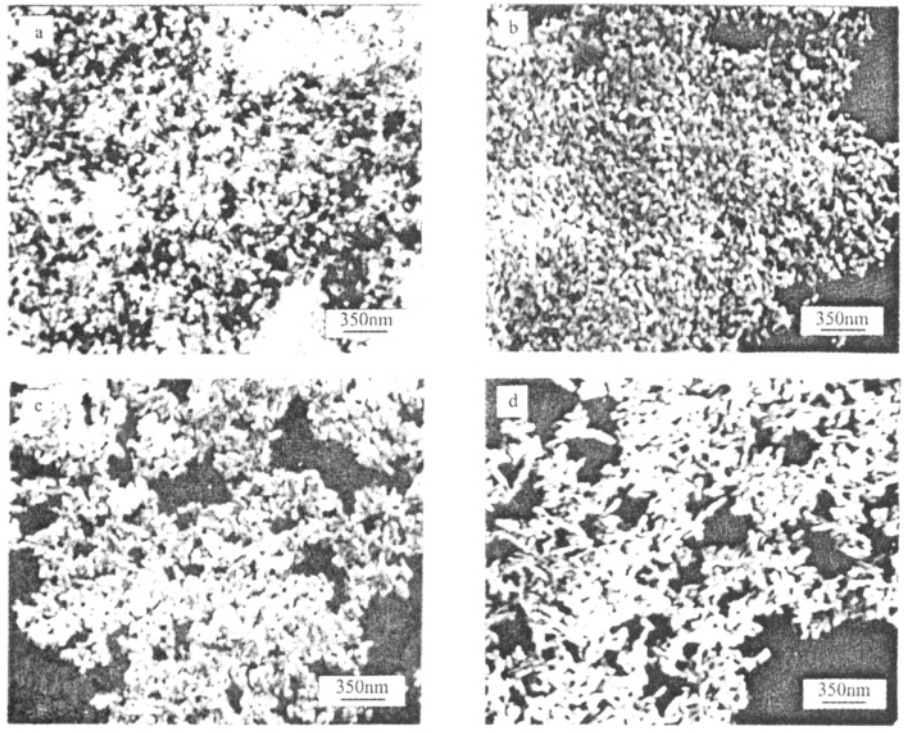

图 3　$[Na_5P_3O_{10}]$ = 380.4ppm 碳化体系中不同碳化时间纳米 $CaCO_3$ 的 SEM 形貌

Fig. 3　SEM images of nanometer $CaCO_3$ in $[Na_5P_3O_{10}]$ = 380.4ppm carbonation system (a) t = 5min, (b) t = 15min, (c) t = 20min, (d) t = 30min

其中时间参数的理论预测值 $n=0.5$, D 是 $CaCO_3$ 基元向生长界面传递的扩散系数。根据 Nernst 方程[13], $D_{CaCO_3}=7.92\times10^8 nm^2\cdot s^{-1}$。对 $CaCO_3$ 的特征粒径 R 与时间 t 按式(2)进行拟合。通过对拟合所得的方程求导数,可得出纳米 $CaCO_3$ 晶体线生长速率。在不同碳化体系中,纳米 $CaCO_3$ 的结晶生长具有不同的特征:

2.3.1　$[Na_5P_3O_{10}]=0ppm$

这时 $CaCO_3$ 的结晶过程没有添加剂 $Na_5P_3O_{10}$ 的影响, $CaCO_3$ 的特征粒径 R、晶体线生长速率 G 和时间 t 的函数关系为:

(i) $t<15min$　$R(t)=8.551\times10^{-4}(D_{CaCO_3}t)^{0.4940}$　(相关系数: 0.9712)　(3a)

$$G\equiv dR(t)/dt=3.345\times10^5/(D_{CaCO_3}t)^{0.506}\quad(3b)$$

(ii) $t>15min$　$R(t)=47.478\times1.036^t$　(相关系数: 0.9888)　(4a)

$$G\equiv dR(t)/dt=1.679\times1.036^t\quad(4b)$$

从式(3a, b)可以看出,在 $t<15min$ 时, $CaCO_3$ 生长的时间系数 $n=0.4940$, 非常接近稳态晶体长大的理论预测值 $n=0.5$。这时 $CaCO_3$ 晶核的生长由长程扩散控制,生长过程遵循抛物线生长规律。但在 $t>15min$ 时,由于 $CaCO_3$ 结晶存在着一定的粒度分布 $f(R)$, 具有大面积体积比的 $CaCO_3$ 小颗粒溶解度总是大于 $CaCO_3$ 大颗粒的溶解度, $CaCO_3$ 小颗粒重新溶解,较大的颗粒以小颗粒重新溶解为条件而凝聚生长。这时 $CaCO_3$ 的生长并不遵循抛物线生长规律。

2.3.2　$[Na_5P_3O_{10}]=380.4ppm$

图 3 是该碳化反应体系中, $CaCO_3$ 结晶 SEM 形貌的演化过程。经统计分析, $CaCO_3$ 特征粒径 R、晶体线生长速率 G 与 t 的关系为:

(i) $t<10min$　$R(t)=0.1770(D_{CaCO_3}t)^{0.2512}$　(相关系数: 0.9993)　(5a)

$$G\equiv dR(t)/dt=3.521\times10^7/(D_{CaCO_3}t)^{0.7488}\quad(5b)$$

(ii) $t>10min$　$R(t)=7.612\times10^{-4}(D_{CaCO_3}t)^{0.4878}$　(相关系数: 0.9933)　(6a)

$$G\equiv dR(t)/dt=2.941\times10^5/(D_{CaCO_3}t)^{0.5122}\quad(6b)$$

$t<10min$ 时, $CaCO_3$ 的结晶生长的时间参数 $n=0.2512$, 与 Zerner-Ham 结晶扩散生长模型的理论值 $n=0.5$ 相差甚远。从图 2、4 可以看出,这时 $Ca(OH)_2$ 碳化体系中,既存在的涨落成核, 也存在 $CaCO_3$ 的晶核的生长。而且 $CaCO_3$ 结晶小, 离子 Ca^{2+}、CO_3^{2-} 扩散距离短, 同时 $Na_5P_3O_{10}$ 对界面反应的抑制作用, $CaCO_3$ 的晶核生长由短程扩散和界面反应共同控制。这时 $CaCO_3$ 结晶生长并不遵循 Zerner-Ham 结晶生长规律。$t>10min$ 时, $CaCO_3$ 生长时间常数 $n=0.4874$, 非常接近理论值 $n=0.5$, 这时纳米 $CaCO_3$ 的结晶生长由长程扩散控制。

2.2.3　$[Na_5P_3O_{10}]=760.9ppm$

该碳化体系纳米 $CaCO_3$ 的特征粒径 R、晶体线生长速率 G 与 t 的关系为:

(i) $t<10min$　$R(t)=0.2541\times10^{-4}(D_{CaCO_3}t)^{0.2313}$　(相关系数: 0.9820)　(7a)

$$G\equiv dR(t)/dt=4.655\times10^7/(D_{CaCO_3}t)^{0.7687}\quad(7b)$$

(ii) $t>10min$　$R(t)=6.428\times10^{-4}(D_{CaCO_3}t)^{0.4884}$　(相关系数: 0.9994)　(8a)

$$G\equiv dR(t)/dt=2.486\times10^7/(D_{CaCO_3}t)^{0.5116}\quad(8b)$$

体系中纳米 $CaCO_3$ 的生长与 $[Na_5P_3O_{10}]=380.4ppm$ 体系具有相同的特征。$t<10min$, 纳米 $CaCO_3$ 的生长主要是由短程扩散和界面反应控速; 当 $t>10min$ 时,结晶生长由长程扩散控速。从式(6)~(8)可以看出,随着 $[Na_5P_3O_{10}]$ 的改变,速度常数也相应变化。$Na_5P_3O_{10}$ 抑制了 Ca^{2+}、CO_3^{2-} 在 $CaCO_3$ 晶面上扩散和嵌入晶格的速度,从而影响 $CaCO_3$ 的界面反应速率。

由于 $Na_5P_3O_{10}$ 的存在，$CaCO_3$ 结晶没有出现 $Na_5P_3O_{10}$ = 0ppm 体系发生的凝聚生长过程。

3 结 论

（1）在 $Na_5P_3O_{10}$-$Ca(OH)_2$-CO_2-H_2O 体系中，$Ca(OH)_2$ 碳化分恒速与变速反应两个阶段。碳化反应速率 r 随着 $[Na_5P_3O_{10}]$ 的增加而减小，$Na_5P_3O_{10}$ 对 $Ca(OH)_2$ 的碳化反应具有抑制作用。

（2）在 $[Na_5P_3O_{10}]$ = 0ppm 的碳化体系中，在短暂时间内快速成核，随后成核速率 B^0 逐渐减少。$CaCO_3$ 的结晶前期受长程扩散控制，结晶生长遵循抛物线规律（时间指数 n = 0.4940）；在反应未期（t > 15min），由于碳化液中小晶核的溶解，$CaCO_3$ 表观成核速率 B^0 负增长，$CaCO_3$ 结晶凝聚长大。

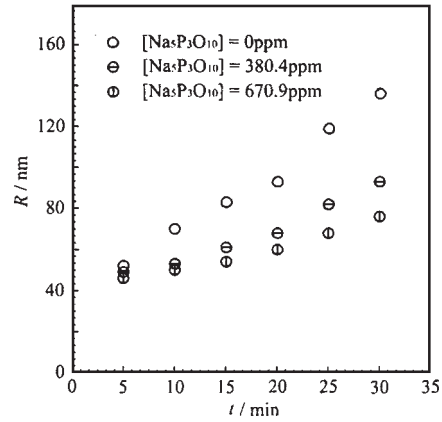

图 4 不同 $Na_5P_3O_{10}$ 浓度的碳化体系中 $CaCO_3$ 的粒径随时间的变化

Fig. 4 Relation between the crystal radii of nanometer $CaCO_3$ and time in varying $[Na_5P_3O_{10}]$ carbonation system

（3）在 $Na_5P_3O_{10}$-$Ca(OH)_2$-CO_2-H_2O 体系中，随着 $[Na_5P_3O_{10}]$ 增加，纳米 $CaCO_3$ 的成核速率 B^0 增大。$Na_5P_3O_{10}$ 的存在，明显地促进了纳米 $CaCO_3$ 的成核。在 $[Na_5P_3O_{10}]$ = 380.4, 760.9ppm 时纳米 $CaCO_3$ 的生长前期受短程扩散和界面反应控制（n = 0.2312, 0.2512），后期受长程扩散控制，纳米 $CaCO_3$ 的生长遵循抛物线规律（n = 0.4878, 0.4884）。$[Na_5P_3O_{10}]$ 的存在抑制了纳米 $CaCO_3$ 的生长。

参 考 文 献

[1] GONG Liang-Fa(**龚良发**), GUO Lin(**郭 林**), LI Huan-Jun(**李欢军**) *Huaxue Gongchengshi*(*Chemical Engineer*), **1999**, (2), 27.

[2] Akio KATO(**加藤昭夫**), Keiko JYONOSONO(**城之园惠子**), Satoko NAGASHIMA(**永岛聪子**) **石灰と石膏**(*Gypsum and Lime*), **1994**, **250**, 20.

[3] Tamotsu YASUE(**安江・任**), Yoshiyuki KOJIMA(**小岛芳行**), Sayuri TOUJYO(**东条小百合**), Yasuo ARAI(**荒井康夫**) **石灰と石膏**(*Gypsum and Lime*), **1994**, **249**, 3.

[4] Yasukiyo UEDA(**山田裕清**), Seiya SHIMIZU(**清水清也**), Hidehiko NISHIKA(**西冈英彦**), Minoru HANAZAKI(**花崎・富**), Shiro MINAYOSHI(**源吉嗣郎**) **石灰と石膏**(*Gypsum and Lime*), **1994**, **249**, 13.

[5] ZHANG Su-Kun, Kenneth E. *Gonsalves. Langmuir*, **1998**, **14**, 6761.

[6] Andrew J. Gratz, Paul E. Hillner *Journal of Crystal Growth*, **1993**, **129**, 789.

[7] LIN Rong-Yi(**林荣毅**), ZHANG Pei-Xin(**张培新**), ZHANG Jia-Yun(**张家芸**) *Huagong Yeji*(*Engineering Chemistry and Metallurgy*), **2000**, **21**(3), 231.

[8] Wang Guo-Qing(**王国庆**), CUI Ying-De(**崔英德**) *The Technology of Light Calcium Carbonate Production*(**轻质碳酸钙生产工艺**), Beijing: Chemical Industry Press, **1999**, p200.

[9] LU Hou-Gen(**陆厚根**) *An Introduction of Power Engineering*(**粉体工程导论**), Shanghai: Tongji University Press, **1993**, p10.

[10]Yasushi KOTOKI, Hideki TSUGE *Journal of Crystal Growth*, **1990**, **99**, 1092.

[11]Cahn R. W., Haasen P., Cremer E. J., Translate by LIU Zhi-Guo(**刘治国**) *Materials Science and Technology, Vol. 5: The Material Phase Transformation*(**材料科学与技术丛书, 第五卷: 材料相变**), Beijing: Science Press, **1998**, p253.

[12]LIN Rong-Yi(**林荣毅**), ZHANG Jia-Yun(**张家芸**), ZHANG Pei-Xin(**张培新**) *Wuji Chailiao Xuebao*(*Journal of Inorganic Materials*), **2001**, **16**(2), 353.

[13]Damir Kralj, Ljerka Breŏević, Arne E. *Nielsen Journal of Crystal Growth*, **1994**, **143**, 269.

The Nucleation and Growth of Nanometer $CaCO_3$ in the $Na_5P_3O_{10}$-$Ca(OH)_2$-CO_2-H_2O System

LIN Rong-Yi[1,2]　ZHANG Jia-Yun*[,1]　ZHANG Pei-Xin[2]

([1] *University of Science and Technology Beijing, Beijing* 100083)

([2] *College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning* 530004)

The nanometer $CaCO_3$ synthesis reaction, nucleation and growth in $Na_5P_3O_{10}$-$Ca(OH)_2$-CO_2-H_2O system were investigated using chemical analysis, SEM and Rosin-Ramuler probability statistics theory. The nucleation rate B^0 was calculated using mass and population balance. The results showed that the $Ca(OH)_2$ carbonation reaction can be inhibited by $Na_5P_3O_{10}$. In the crystallization process, the $CaCO_3$ nucleates rapidly in the initial stage, and then the nucleation rate B^0 decreases gradually. In the system which $[CaCO_3] = 0$, 380.4ppm, the tiny $CaCO_3$ nuclei dissolve and the nucleation rate is negative at the finally stage. The $CaCO_3$ nucleation rate B^0 increases with the increase of $[Na_5P_3O_{10}]$. The $CaCO_3$ crystal growth experienced the long distance diffusion and agglomeration growth stages when $[Na_5P_3O_{10}] = 0$ppm. While $[Na_5P_3O_{10}] = 380.4$, 760.9ppm, the nanometer $CaCO_3$ nucleus growth is controlled by the short distance diffusion and interface reaction at first, and then it is controlled by the long distance diffusion while $CaCO_3$ nucleus growth according to parabola law($n = 0.4878, 4.884$). $Na_5P_3O_{10}$ is able to inhabit the growth of nanometer $CaCO_3$ crystal.

Keywords: **nanometer $CaCO_3$** **$Na_5P_3O_{10}$** **nucleation rate** **growth rate**