

УДК 661.842.622:661.321.004.8

**Михайлова Є.О.**

Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця

**Мороз М.О.**

Український державний університет залізничного транспорту

**Маркова Н.Б.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Багрова І.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХІМІЧНО ОСАДЖЕНОГО КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ

*У статті досліджено залежність насипної густини, питомої поверхні, дисперсності і фазового складу хімічно осадженого карбонату кальцію від технологічних параметрів: способу змішування вихідних розчинів, температури і часу процесу. За результатами експериментальних даних розроблено математичні моделі, які встановлюють залежність головних фізико-хімічних характеристик карбонату кальцію від умов процесу його осадження. На їх основі проведено оптимізацію технологічного режиму і визначено параметри, що дозволяють одержати продукт, якість якого відповідає нормативним вимогам.*

**Ключові слова:** карбонат кальцію, хімічне осадження, насипна густина, питома поверхня, дисперсність.

**Постановка проблеми.** Хімічно осаджений карбонат кальцію – це високодисперсний порошок білого кольору, який є невіддільним складником різноманітних композиційних матеріалів. Цей продукт широко використовується в багатьох галузях промисловості завдяки низькій вартості, високій білизні і низькому показнику заломлення світла, високому вмісту основної речовини ( $\text{CaCO}_3$ ), відсутності важких металів, високій дисперсійній здатності, порівняно низькій насипній густині, розвиненій питомій поверхні тощо. Головна функція карбонатного наповнювача полягає у зниженні собівартості продукції, покращенні специфічних властивостей виробів (міцності, твердості, теплостійкості, кислотостійкості, крихкості), або він може застосовуватися самостійно як білий пігмент. В останні десятиліття потреба в хімічно осадженому карбонаті кальцію значно зросла, особливо в процесі виробництва паперу і картону, переробки каучуків і пластмас, а також під час виготовлення друкарських фарб, барвників і клейких речовин [1].

Більшість зазначених фізико-хімічних характеристик карбонатного наповнювача визначається особливостями його хімічного і кристалографічного складів. Зазвичай безводний  $\text{CaCO}_3$  існує у

вигляді трьох кристалографічних модифікацій: кальциту, арагоніту та ватериту. Кристали кальциту зазвичай мають форму ромбоєдрів із гексагональною решіткою. Арагоніт має витягнуту (голасту) форму з ромбічною решіткою. Ватерит утворює кристали з гексагональною решіткою сферичної форми. За нормальної температури і тиску ватерит нестабільний і переходить у кальцит і арагоніт. За зміни умов одержання осаду форма частинок  $\text{CaCO}_3$  може трансформуватися в інші кристалічні форми. Отже, використання хімічно осадженого карбонату кальцію має значний практичний інтерес з технологічної точки зору, оскільки його властивості можливо регулювати в процесі синтезу і отримувати наповнювач необхідної якості [2].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.**

На цей час виробництво хімічно осадженого карбонату кальцію в Україні займає лише незначну частину в загальному обсязі виробництва високодисперсних карбонатних наповнювачів [3]. Крім того, наявна технологія одержання  $\text{CaCO}_3$  вапняним способом шляхом карбонізації суспензії  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  вуглекислим газом, що утворюється при термічному розкладанні природної карбонатної сировини при температурі близько  $1\ 000\ \text{C}^\circ$  [4],

характеризується високою енергоємністю, малою інтенсивністю і високими вимогами до якості сировини, оскільки очищення від домішок в технології не передбачено. При цьому якість одержуваного продукту не завжди відповідає встановленим вимогам. Це стосується ступеня дисперсності і насипної густини, які залежать від параметрів процесу карбонізації, а також залишкової вільної лужності продукту у вигляді СаО, що є наслідком низького ступеня конверсії. Тому удосконалення наявного або розроблення нового способу отримання високоякісного синтетичного карбонату кальцію є перспективним напрямом основної хімії.

Для зниження енергоємності процесу в роботі [5] пропонується використовувати відходи виробництва гідроксиду кальцію замість суспензії Са(ОН)<sub>2</sub>, послідовно одержуваної у вапняному способі. Але в цьому разі не вирішується проблема якості продукту щодо дисперсності і залишкової лужності. Це може бути усунено, якщо як джерело іонів Са<sup>2+</sup> використовувати нейтральні розчини солей кальцію за температури синтезу до 100 С°.

Доступною і дешевою сировиною для виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію може стати дистилерна рідина виробництва кальцинованої соди. Авторами [6] наведено експериментальні дані щодо одержання карбонату кальцію з дистилерної рідини шляхом її карбонізації та амонізації. Істотні труднощі під час використання газоподібних реагентів пов'язані з необхідністю використання обладнання, великого за розміром, а також у зв'язку з чітким дотриманням певних швидкостей подання СО<sub>2</sub> і NH<sub>3</sub> та співвідношенням між ними. Практично неминучі у виробничих умовах порушення режиму подання газу можуть різко погіршити якість продукту. У роботі [7] карбонат кальцію рекомендується одержувати з дистилерної рідини за одночасного гідролізу карбаміду, що дає можливість контрольованого осадження та утворення осаду необхідної якості. Але використання карбаміду як достатньо дорогого реагенту може призвести до підвищення собівартості наповнювача.

Для покращення якісних характеристик і техніко-економічних показників процесу синтезу СаСО<sub>3</sub> авторами статті запропоновано застосовувати як сировину освітлену дистилерну рідину виробництва кальцинованої соди, що містить іони кальцію, та надлишковий маточний розчин виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, до складу якого входять карбонатні та гідрокарбонатні іони. Ці обидві речовини є відходами у від-

повідних технологічних циклах, в результаті чого скидаються до відстійників-накопичувачів, створюючи екологічну небезпеку довкіллю.

**Постановка завдання.** Метою роботи є дослідження залежності фізико-хімічних характеристик карбонату кальцію від умов процесу його осадження з вихідних розчинів, а також визначення технологічних параметрів, що дозволять одержати продукт, якість якого відповідає нормативним вимогам.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Для досягнення встановленої мети наукової роботи проведено експериментальні дослідження згідно з методиками, описаними в роботі [8].

Однією з головних характеристик хімічно осадженого карбонату кальцію виступає насипна густина ( $\rho_{\text{нас}}$ ), яка не є абсолютною характеристикою. Її значення може коливатися залежно від дисперсного складу та форми частинок карбонату кальцію. На неї також впливає і наявність зростків кристалів, які містяться в продукті. Насипна густина будь-якої речовини має велике значення під час зберігання та транспортування продукту, а також враховується під час її подальшої переробки. На основі результатів досліджень встановлено, що на значення насипної густини карбонату кальцію, яке відповідно до 1-го сорту [8] не повинно перевищувати 0,25 г/см<sup>3</sup>, значно впливають послідовність змішування вихідних розчинів, температура і час процесу осадження.

Під час експерименту досліджено зразки СаСО<sub>3</sub>, отримані при введенні освітленої дистилерної рідини до надлишкового маточного розчину (ДР→МР), введені маточного розчину в дистилерну рідину (МР→ДР) та при одночасному змішуванні вихідних розчинів (МР↓ДР↓). Результати досліджень наведено в табл. 1:

Аналіз експериментальних даних вказує на те, що осадки СаСО<sub>3</sub> з найменшою насипною густиною можливо отримати при одночасному змішуванні вихідних реагентів. Введення надлишкового маточного розчину в освітлену дистилерну рідину призводить до збільшення величини насипної густини продукту. Осадження СаСО<sub>3</sub> з найвищим показником  $\rho_{\text{нас}}$  відбувається під час введення дистилерної рідини до маточного розчину. Слід зазначити, що така закономірність зберігається у кожному окремому випадку за температур 50, 70 і 90 С° відповідно. Таким чином, найбільш придатним для одержання осадженого карбонату кальцію з найменшою величиною  $\rho_{\text{нас}}$  є спосіб, за якого вихідні розчини одночасно подаються до реактора-осаджувача.

Також встановлено, що за умов підвищених температур утворюється осад  $\text{CaCO}_3$  з меншим значенням  $\rho_{\text{нас}}$ . Збільшення часу процесу осадження навпаки сприяє одержанню карбонату кальцію з високим показником насипної густини.

Велике значення як для процесу осадження в цілому, так і для подальшого використання продукту має питома поверхня ( $S_{\text{пит}}$ ), яка для карбонату кальцію повинна становити не менше 6–12  $\text{m}^2/\text{г}$  [8]. Ця характеристика значно залежить від середнього розміру та форми частинок, а також від густини самої кристалічної речовини. Чим дрібніші частинки, тим більш розвинуту поверхню має продукт. Це пояснюється тим, що дисперсність, а відповідно і питома поверхня, є одними з головних характеристик, від яких залежать експлуатаційні властивості композиційних матеріалів, складовою частиною яких виступає даний наповнювач.

Дослідження впливу температури і часу процесу осадження за умов одночасного змішування вихідних розчинів на питому поверхню  $\text{CaCO}_3$  представлено на рис. 1. Графічні дані говорять про складний характер відповідних залежностей. Встановлено, що при всіх температурах дослідження кінетичні криві питомої поверхні проходять через максимум, після чого значення  $S_{\text{пит}}$  починає поступово зменшуватися. Це можна пояснити тим, що на початку процесу осадження утворюється велика кількість дрібних частинок, що призводить до зростання питомої поверхні. Причому, чим вища

температура процесу, тим швидше відбувається досягнення максимального значення  $S_{\text{пит}}$ . Відомо, що в реакційному середовищі, крім процесу кристалізації частинок карбонату кальцію, відбувається їх перекристалізація та утворення нових зародків іншої модифікації. Оскільки ці процеси проходять в результаті розчинення одних частинок та утворення інших, то на рис. 1 величина питомої поверхні  $\text{CaCO}_3$  зменшується до встановлення рівноваги вказаних вище процесів.

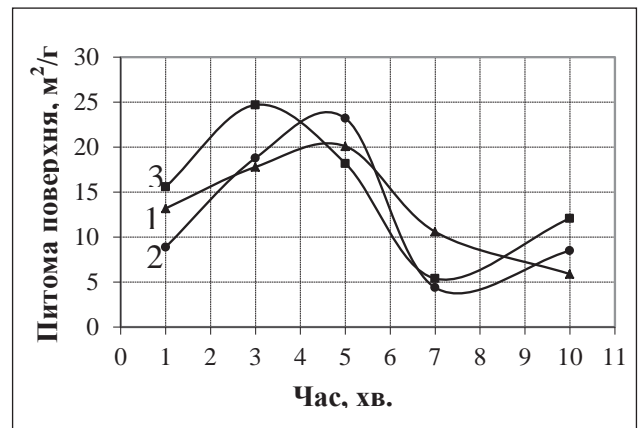


Рис. 1. Залежність питомої поверхні карбонату кальцію від часу і температури, С: 1 – 50; 2 – 70; 3 – 90

Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що температура і час проведення процесу значно впливають на фазовий склад  $\text{CaCO}_3$  [9]. Причому в кожному окремому випадку

Таблиця 1

Залежність насипної густини  $\text{CaCO}_3$  від способу змішування вихідних розчинів, часу і температури,  $\text{г}/\text{см}^3$

Час, хв.	Спосіб змішування вихідних розчинів								
	ДР→МР			МР→ДР			МР↓ДР↓		
	50 °C	70 °C	90 °C	50 °C	70 °C	90 °C	50 °C	70 °C	90 °C
1	0,381	0,313	0,265	0,352	0,303	0,25	0,334	0,287	0,229
3	0,413	0,355	0,281	0,381	0,332	0,248	0,348	0,291	0,231
5	0,447	0,369	0,31	0,418	0,347	0,276	0,379	0,308	0,257
7	0,481	0,407	0,363	0,449	0,393	0,339	0,43	0,366	0,321
10	0,554	0,432	0,375	0,469	0,418	0,357	0,448	0,402	0,309

Таблиця 2

Залежність фазового складу осадів  $\text{CaCO}_3$  від часу і температури, мас. %

Час, хв.	Температура, С								
	50			70			90		
	К	А	В	К	А	В	К	А	В
1	20	10	70	10	20	70	95	5	
3	70	15	15	80	10	10	40	40	20
5	65	–	35	80	15	5	89	10	1
7	55	–	45	40	30	30	25	70	5
10	70	–	30	98	1	1	60	40	–

утворюється осад з різним вмістом кальциту (К), арагоніту (А) та ватериту (В), що пояснюється зміною умов осадження та властивостями самої фази. Динаміку структуроутворення осаду карбонату кальцію протягом певного часу за умов різних температур наведено в табл. 2:

Аналіз представлених даних показує, що низькі температури сприяють утворенню частинок ватериту, який в ході подальшого осадження за збільшення часу і температури процесу осадження перетворюється у кальцит або арагоніт. Збільшення температури призводить до поступового зростання масової кількості в осаді

кристалів арагоніту, розчинність якого за умов підвищених температур зменшується, порівняно з розчинністю інших форм  $\text{CaCO}_3$ . Треба зазначити, що постійною фазою усіх зразків, що аналізуються, незалежно від умов осадження, виступає кальцит, який є найбільш термодинамічно стійкою модифікацією карбонату кальцію.

Під час обробки експериментальних даних за допомогою стандартних комп'ютерних програм одержано математичні моделі, які встановлюють залежність характеристик карбонату кальцію від часу і температури процесу осадження, а також від фазового складу зразків  $\text{CaCO}_3$ :

$$\rho_{\text{нас}} = 787,335 + 18,522 \cdot \tau - 364,127 \cdot \left( \frac{T_0 + t}{T_0} \right)^2 +$$

$$+ 1534,918 \cdot \left( \frac{A}{100} \cdot d_A + \frac{B}{100} \cdot d_B \right),$$

$$S_{\text{пит}} = 178,924 - \frac{77,029}{\tau + 0,1} - 375,937 \cdot \left( \frac{T_0 + t - 280}{T_0} \right)^2 - 0,192 \cdot \rho_{\text{нас}} - 1635,98 \cdot \frac{K}{100} \cdot d_K -$$

$$- \tau \cdot \frac{T_0 + t}{T_0} \cdot \left( 165,899 \cdot \frac{A}{100} \cdot d_A + 479,082 \cdot \frac{B}{100} \cdot d_B \right),$$

$$A = 10,091 - 0,0088 \cdot \exp(1,1 \cdot \tau) \cdot \frac{T_0 + t - 313}{T_0} +$$

$$+ 12,145 \cdot \tau^{2,5} \cdot \left( \frac{T_0 + t - 313}{T_0} \right)^2,$$

$$BK = \frac{B}{B + K} =$$

$$= \left( 19,817 + \frac{556,138 - 0,893 \cdot (T_0 + t - 335)^2}{\exp(2 \cdot \tau)} \right),$$

де  $\rho_{\text{нас}}$  – насипна густина осадженого  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{кг/м}^3$ ;

$S_{\text{пит}}$  – питома поверхня  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;

А, В, К – концентрація в осаді кристалів арагоніту, ватериту та кальциту відповідно, мас. %;

$d_A, d_B, d_K$  – розмір частинок арагоніту, ватериту та кальциту відповідно,  $\text{мкм}$ ;

$\tau$  – час проведення процесу,  $\text{хв}$ ;

$t$  – температура процесу осадження карбонату кальцію,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$T_0 = 273 \text{ K}$ ,

Встановлено, що арагоніт виступає самостійною фазою, яка не залежить від масової кількості

інших модифікацій карбонату кальцію в осаді. Тобто на вміст кристалів арагоніту впливають тільки технологічні параметри процесу осадження. Інші кристалічні форми  $\text{CaCO}_3$  (кальцит і ватерит) мають взаємозалежність одна від одної, а також від температури і часу процесу утворення осаду карбонату кальцію.

Оскільки утворення осаду карбонату кальцію складається з цілої низки процесів – кристалізації, перекристалізації, появи нових зародків, то не вдалося встановити чітку математичну залежність розмірів кристалів  $\text{CaCO}_3$  від умов процесу осадження. Результати досліджень показали, що

розміри частинок карбонату кальцію коливаються в середньому від 0,02 до 0,05 мкм. Це свідчить про можливість утворення за даних умов високодисперсного хімічно осажденного карбонату кальцію, який може бути використаний як наповнювач у виробництві паперу, гуми та пластмас.

**Висновки.** Розроблені математичні моделі дозволили провести оптимізацію технологічного режиму процесу осаження карбонату кальцію з вихідних розчинів та визначити параметри, які дозволяють отримати продукт, що відповідає встановленим нормам. Для цього було вико-

ристано оптимізаційну комп'ютерну програму, в основу якої покладено метод звичайного покровового спуску. Під час розрахунків  $dK$ ,  $dA$ ,  $dB$  приймалися рівними 0,035 мкм, що відповідає середньому значенню розмірів частинок карбонату кальцію.

Встановлено: якщо осаження карбонату кальцію проводити при температурі до 85 °С протягом не більше 3-х хвилин, то одержаний продукт матиме насипну густину, яка не перевищує 0,24 г/см<sup>3</sup>, та питому поверхню, яка становить не менше 23 м<sup>2</sup>/г.

#### Список літератури:

1. Караваєв Т.А., Свідерський В.А. Перспективи ринку карбонатних наповнювачів в Україні. *Товари і ринки*. 2011. № 2. С. 18–26.
2. Аршинников Д.І., Свідерський В.А. Порівняльний аналіз мінералогічного складу природної крейди родовищ України. *Технологический аудит и резервы производства*. 2015. № 4/4 (24). С. 7–11.
3. Аршинников Д.І., Свідерський В.А. Дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні осадових крейд вітчизняних родовищ. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2015. Т. 4. № 6(76). С.17–22.
4. Валиуллин А.К. *Производство химически осажденного мела*. Москва : НИИТЭИМ, 1984. 74с.
5. Посторонко А.И., Попов В.В. Использование отходов производства гидроксида кальция для получения химически осажденного мела. *Наукові праці ДонНТУ*. 2005. № 95. С. 123–126.
6. Золотарьова О.В. Виготовлення високодисперсного карбонату кальцію із дистилерної рідини содового виробництва. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2017. № 5(235). С. 12–15.
7. Архипова В.В., Смотраев Р.В. Дослідження процесу осаження карбонату кальцію з одночасним гідролізом карбаміду у водних розчинах хлориду кальцію. *Наукові вісті НТУУ «КПІ*. 2011. № 3. С. 115–118.
8. Mikhailova E.O., Panasenko V.O., Markova N.B. Calcium carbonate synthesis with prescribed properties based on liquid waste of soda production. *Odes'kyi Politechnichnyi Universytet. Pratsi*. 2016. Iss. 2(49). PP. 122–128.
9. Михайлова Є.О., Мороз М.О., Сінческул О.Л. Хімічне осаження карбонату кальцію різних кристалічних модифікацій. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2017. № 48(1269). С. 68–73.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИ ОСАЖЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

В статье исследована зависимость насыпной плотности, удельной поверхности, дисперсности и фазового состава химически осажденного карбоната кальция от технологических параметров: способа смешивания исходных растворов, температуры и времени процесса. По результатам экспериментальных данных разработаны математические модели, которые устанавливают зависимость главных физико-химических характеристик карбоната кальция от условий процесса его осаждения. На их основе проведена оптимизация технологического режима и определены параметры, позволяющие получить продукт, качество которого соответствует нормативным требованиям.

**Ключевые слова:** карбонат кальция, химическое осаждение, насыпная плотность, удельная поверхность, дисперсность.

#### RESEARCH AND MODELING OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF CHEMICALLY PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE

In the article the dependence of bulk density, specific surface, dispersion and phase structure of chemically precipitated calcium carbonate on technological parameters: way of mixture of initial solutions, temperature and time of process, is investigated. According to the experimental data, mathematical models that determine the dependence of the main physical and chemical characteristics of calcium carbonate on the conditions of its precipitation are developed. On their basis the optimization of the technological mode is carried out and parameters allow to obtain the product, the quality of which corresponds to the normative requirements, is determined.

**Key words:** calcium carbonate, chemical precipitation, bulk density, specific surface, dispersion.