

В.В. АРХИПОВА, Б.И. МЕЛЬНИКОВ, канд. техн. наук,
Н.П. МАКАРЧЕНКО, канд. техн. наук,
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический
университет», г. Днепропетровск, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ

У даній роботі досліджені форма й розміри часток карбонату кальцію, отриманого з водних розчинів солей кальцію різними способами: осадженням карбонатами натрію й амонію, гідролізом за допомогою карбаміду, спільним осадженням мела в присутності карбамидоформальдегідних полімерів. Було побудовано гістограми розподілу розмірів частинок та порівняні їх форма та розміри для різних методів одержання

In the given work the form and the sizes of particles of a carbonate of the calcium received from water solutions of salts of calcium in the various ways have been investigated: sedimentation by sodium and ammonium carbonates, hydrolysis by means of a carbamide, joint sedimentation of a chalk at presence carbamide -formaldehyde polymers. Histograms of distribution of the sizes of particles have been constructed and the form and their sizes for various ways of reception are compared.

Исследовались форма и размеры частиц карбоната кальция, полученных из водных растворов солей кальция различными способами.

Применение наполнителей в настоящее время широко распространено. Они вносятся в состав веществ для придания им необходимых свойств и могут использоваться в производстве различных композиционных материалов, таких как пластмассы, бумага, шины, краски и др. При этом достаточно широко в качестве таких наполнителей полимерных материалов применяется карбонат кальция благодаря низкой стоимости, отсутствию запаха, стабильности свойств, белому цвету [1].

При использовании различных наполнителей одной из важнейших их характеристик, определяющих возможности и направления их применения, является размер и форма частиц. Эти характеристики могут зависеть от способа, которым получен данный наполнитель, в частности, карбонат кальция. Получение мела химическим осаждением из растворов солей кальция с помощью карбонатов натрия и аммония позволяет получить мелкодисперсный карбонат кальция. Получение же мела путем совместного гидролиза из рас-

творов солей кальция в присутствии карбамида позволяет получать порошки с частицами четко выраженной кубической формы, а путем изменения соотношения реагентов можно получать частицы различных размеров.

Кроме того, сочетание различных неорганических веществ и полимеров, таких как карбамидоформальдегидные полимеры, играет огромную роль для создания новых веществ с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами [2]. Использование КФП, полученных в определенных условиях, позволяет увеличить сродство к различным высокомолекулярным и органическим соединениям. И в этом случае также важной характеристикой полученного порошка является форма и размеры его частиц.

Поэтому в данной работе были сделаны исследования форм и размеров частиц карбоната кальция, полученных различными способами.

Экспериментальная часть. Для исследований были взяты следующие реактивы: хлорид кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, «х.ч.», карбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, «х.ч.», соляная кислота концентрированная HCl , «х.ч.», гранулированный карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, технический, водный раствор формальдегида, 37 %, «х.ч.».

Вначале изучались размеры частиц карбоната кальция, полученного химическим осаждением из водных растворов солей кальция, с помощью карбоната натрия и карбоната аммония. В качестве исходного использовался раствор хлорида кальция с концентрацией 1 моль/л (считая на ионы Ca^{2+}). В качестве осадителя использовались растворы карбоната натрия (концентрацией 1 моль/л по CO_3^{2-}) и карбоната аммония (концентрация 1 моль/л по CO_3^{2-}). Осадитель добавлялся в мольном соотношении 1 : 1,1 – 2,5. Осаждение проводили при длительности 800 секунд. Отфильтрованные осадки высушивались при температуре 100 °С. С помощью оптического микроскопа NU-2 были получены фотографии порошков и определены распределения частиц по размерам.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, 2, 3 представлены порошки карбоната кальция, полученного из раствора хлорида кальция, осажденного с помощью карбоната натрия и аммония при мольных соотношениях ионов $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1,1; 1 : 1,5; 1 : 2,5$.

На основании полученных фотографий был выполнен дисперсионный анализ исследуемой системы и построены гистограммы распределения частиц по размерам.

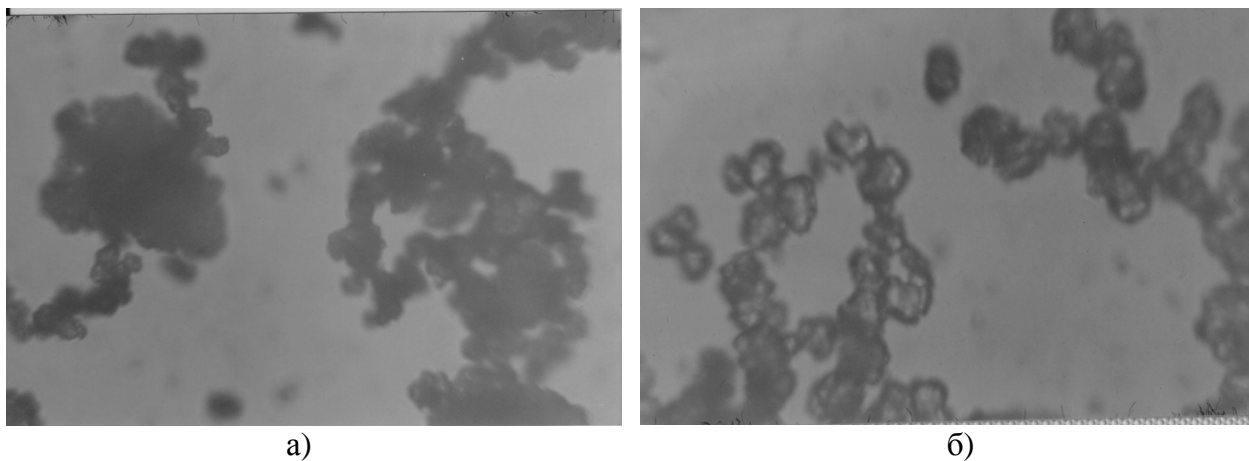


Рис. 1. Микрофотография порошка карбоната кальция, осажденного из раствора соли кальция с помощью карбоната натрия (а) и карбоната аммония (б) при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1,1$.

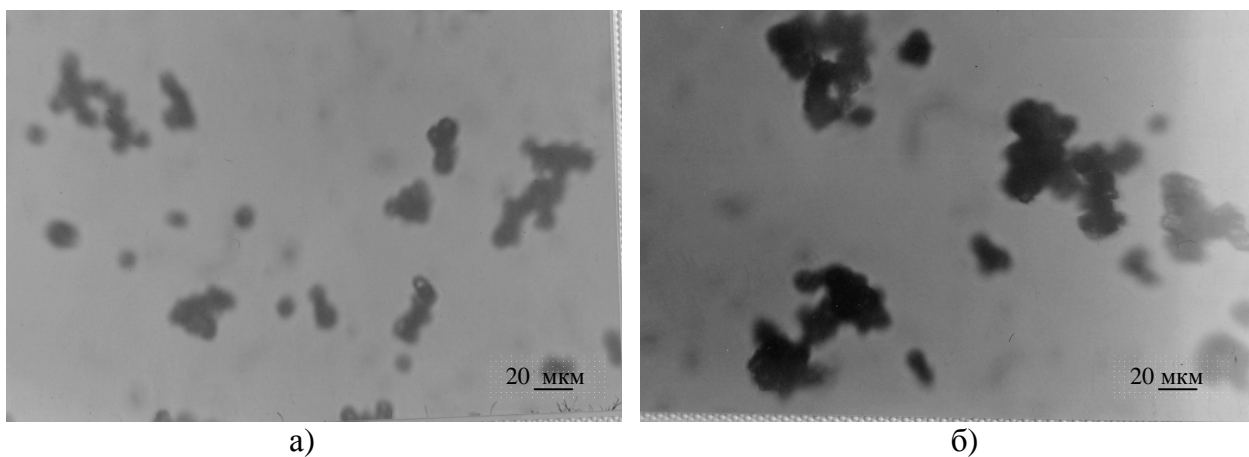


Рис. 2. Микрофотография порошка карбоната кальция, осажденного из раствора соли кальция с помощью карбоната натрия (а) и карбоната аммония (б) при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1,5$.

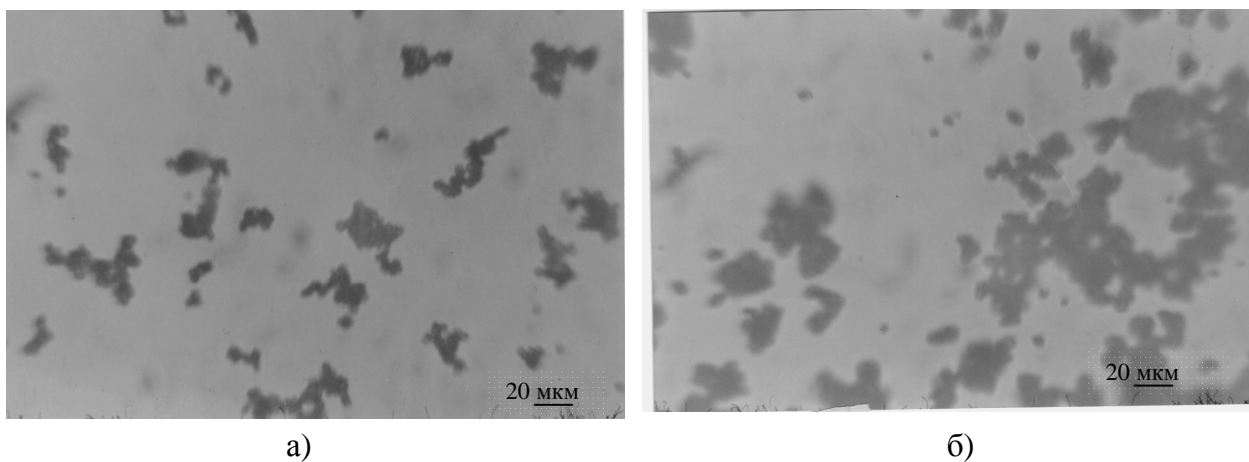
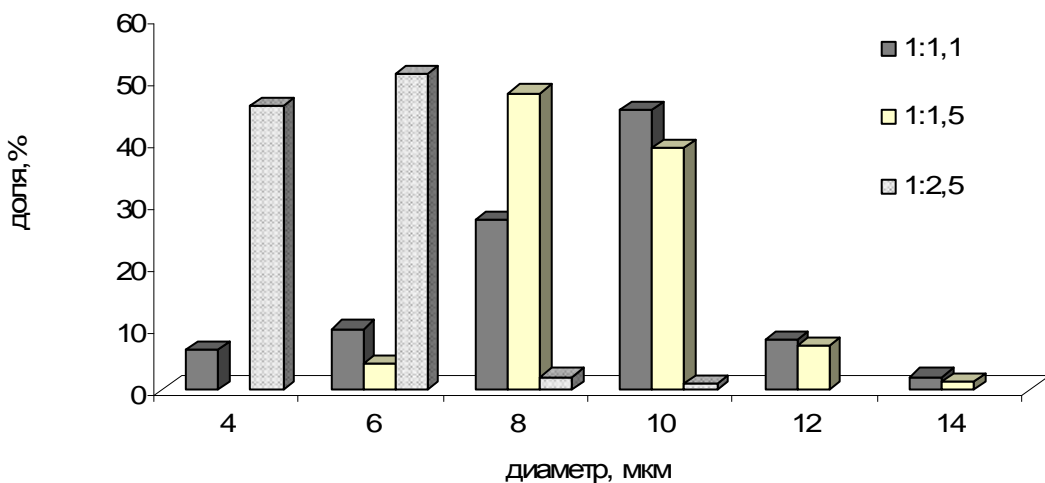
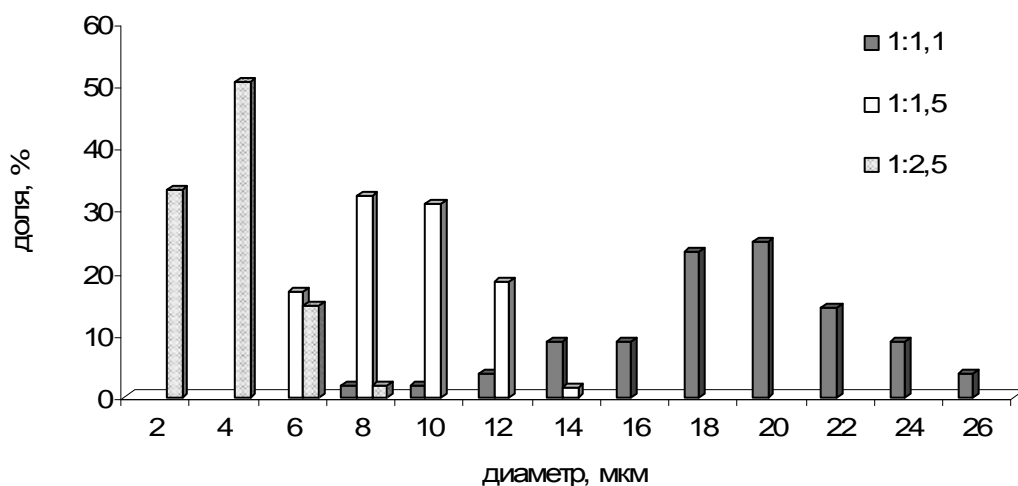


Рис. 3. Микрофотография порошка карбоната кальция, осажденного из раствора соли кальция с помощью карбоната натрия (а) и аммония (б) при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 2,5$.

Гистограммы распределения частиц по размерам представлены на рис. 4 (а, б).



а)



б)

Рис. 4. Гистограммы распределения частиц по размерам при осаждении карбоната кальция с помощью карбоната натрия (а) и аммония (б) при мольных соотношениях $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1,1; 1 : 1,5; 1 : 2,5$.

Из данных рисунков видно, что форма частиц и размер получаемого порошка карбоната кальция зависит от осадителя и от его избытка.

Так, при избытке осадителя 1,1 раз по молям (считая на ионы CO_3^{2-}) по отношению к содержанию ионов кальция частицы порошка бесформенны, но при увеличении избытка ионов карбоната до 2,5 – приобретают округлую

форму. Это характерно как для порошков, полученных при осаждении карбонатом натрия, так и карбонатом аммония.

При изменении количества осадителя меняется фракционный состав полученного карбоната кальция.

При избытке карбонат-ионов по молям в 1,1 раз наблюдается преобладание фракции размером 10 мкм (45 %) для карбоната натрия и 20 мкм (25 %) для карбоната аммония.

При избытке осадителя 1,5 раз (считая на ионы CO_3^{2-}) – доминируют частицы с размерами 8 мкм (48 %) в случае осаждения содой и 8 мкм (32 %) в случае осаждения карбонатом аммония.

При избытке – 2,5 преобладают частицы размером 6 мкм (50,8 %) для карбоната натрия и 4 мкм (50 %) для карбоната аммония.

Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении избытка осадителя размеры полученных частиц карбоната кальция уменьшаются.

Далее исследовалось осаждение частиц мела при помощи гидролиза в растворах карбамида.

В качестве исходного был взят раствор хлорида кальция концентрацией 20 г/л (считая на ионы Ca^{2+}).

Опыт проводился при различном мольном соотношении с карбамидом.

Температура процесса поддерживалась на уровне 98,4 °С (температура кипения раствора).

Полученные порошки также высушивались при температуре 100 °С и изучались с помощью оптического микроскопа.

Фотографии полученных порошков при избытке карбамида 2 – 20 по молям по отношению к ионам кальция представлены на рис. 5 (а, б, в).

С помощью данных фотографий были определены размеры частиц и построены гистограммы их распределения по размерам.

Гистограммы распределения размеров частиц карбоната кальция с помощью карбамида при различном мольном соотношении Ca^{2+} : карбамид представлено на рис. 6.

Из данных фотографий видно, что полученные частицы карбоната кальция имеют кубическую форму частиц.

При этом преобладают частицы размером 2 мкм (29,7 %) при избытке карбамида в 20 раз, 12 мкм (30,4 %) при избытке в 15 раз, 16 мкм (27,7 %) при избытке в 2 раза.

Порошки имеют полидисперсный характер; размеры частиц колеблются

в диапазонах 2 – 9 мкм при избытке карбамида в 20 раз, 4 – 12 мкм при избытке 15 раз и 3 – 12 мкм при избытке 2 раза.

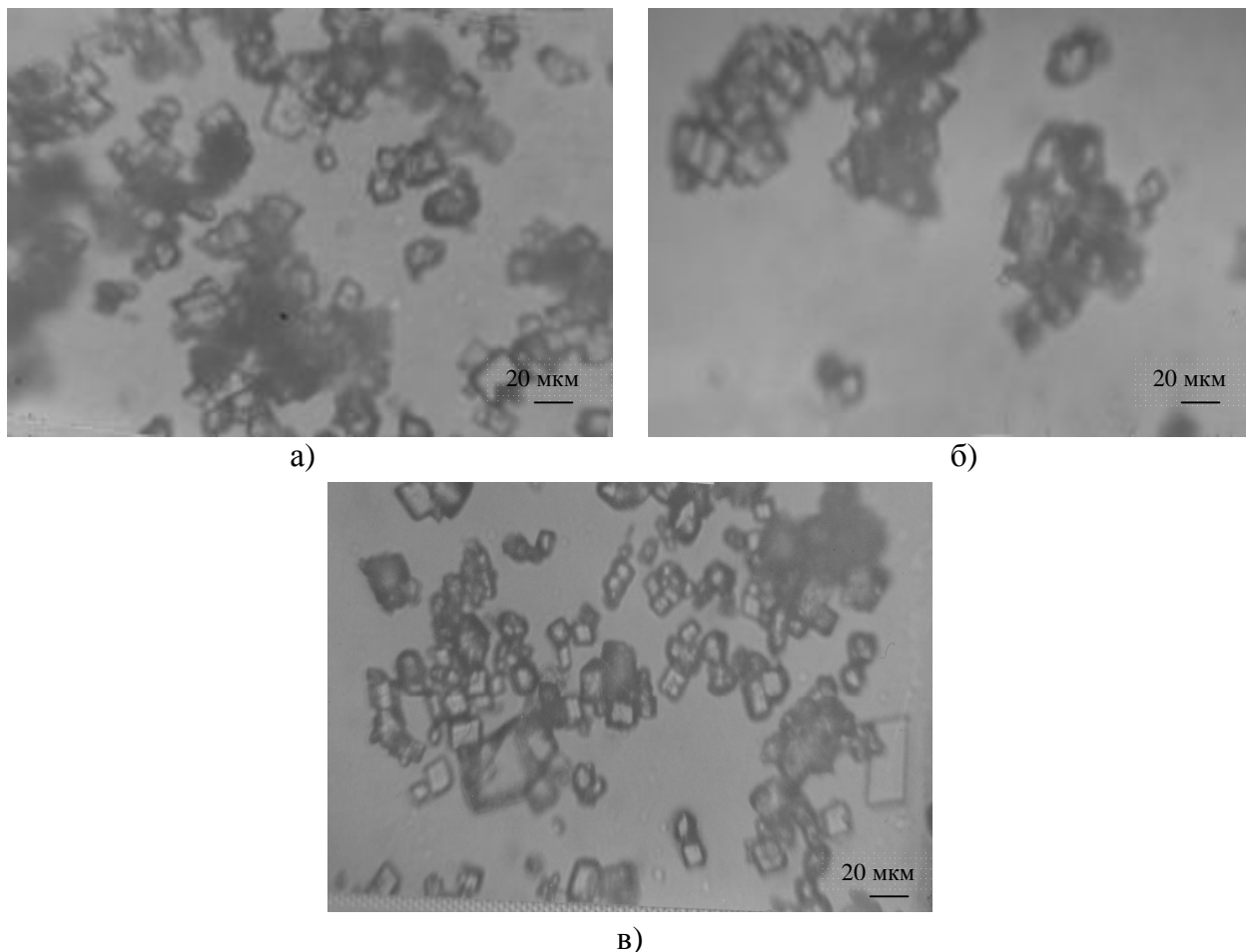


Рис. 5. Микрофотография порошка карбоната кальция, полученного при осаждении карбоната кальция из раствора хлорида кальция концентрацией 20 г/л с помощью карбамида при мольном соотношении Ca^{2+} : карбамид = 1 : 2 (а), 1 : 15 (б), 1 : 20 (в)

Из данных расчетов можно сделать вывод, что увеличение количества осадителя при получении карбоната кальция гидролизом карбамида позволяет получить более мелкодисперсный порошок.

В следующем эксперименте исследовалось совместное осаждение карбоната кальция с карбаминоформальдегидными полимерами. В данном эксперименте был взят раствор хлорида кальция концентрацией 1 моль/л (считая на ионы Ca^{2+}). В нем растворен карбамид и добавлен формалин в соотношении 1 : 1,25 по молям. После прохождения процесса поликонденсации (2 часа) был добавлен раствор карбоната натрия (аммония) концентрацией 1 моль/л (в соотношении кальций к карбонатам равно 1 : 1 по молям). При

этом исследовались порошки при соотношении мела к смоле 1 : 0,5 – 2 по массе. Отдельно были сделаны фотографии порошков карбамидоформальдегидной смолы, полученной аналогично без кальция.

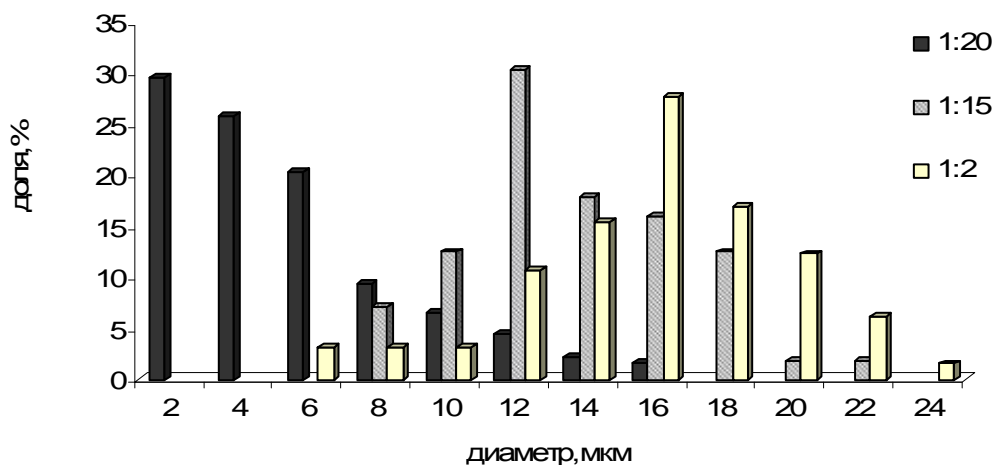


Рис. 6. Гистограмма распределения частиц карбоната кальция, полученного из раствора карбоната кальция концентрацией 20 г/л при мольных соотношениях Ca^{2+} : карбамид = 1 : 2 – 20

На рис. 7 представлены фотографии, порошков карбоната кальция, осажденного в присутствии карбамидоформальдегидной смолы при массовом соотношении мел : смола = 1 : 1. В качестве осадителей использовались карбонаты натрия и аммония.

На основании полученных фотографий определены размеры частиц порошка и построены гистограммы распределения частиц по размерам, представленные на рис. 8 (а, б).

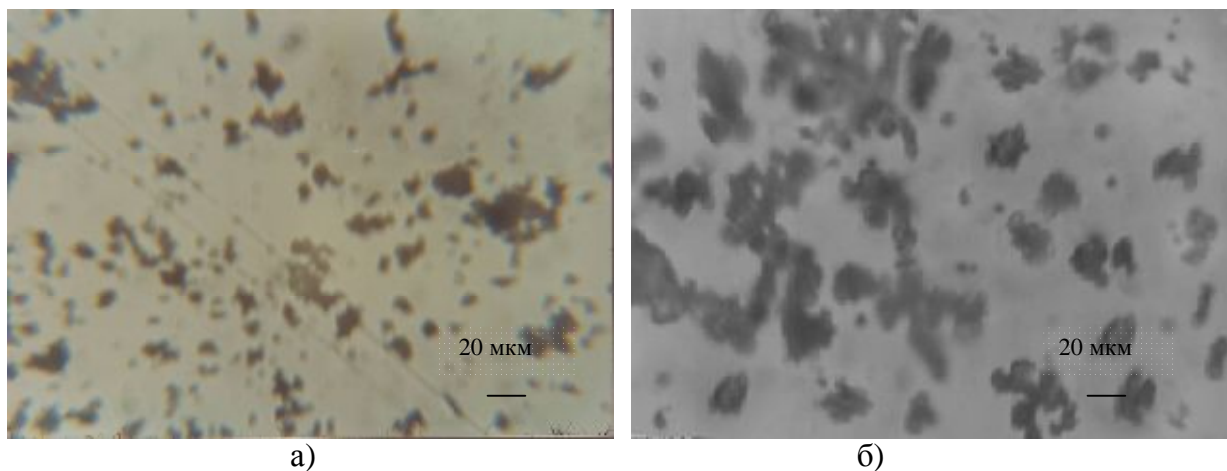
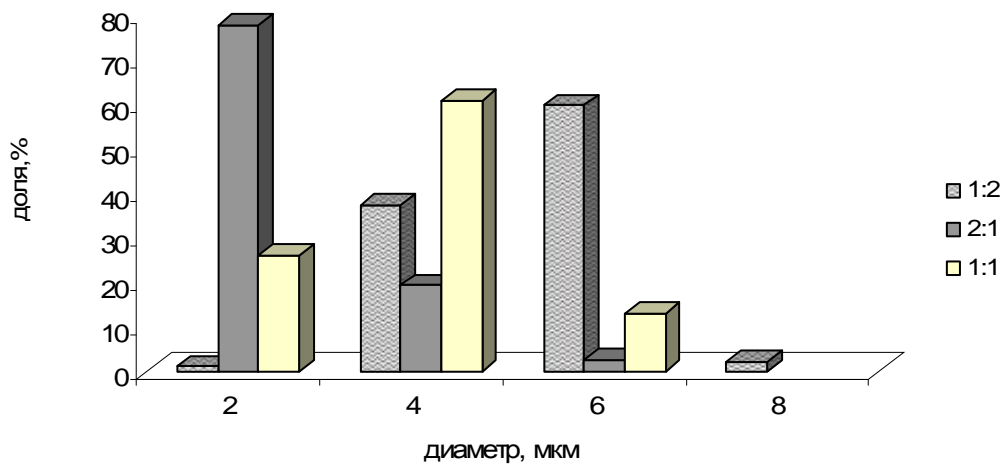
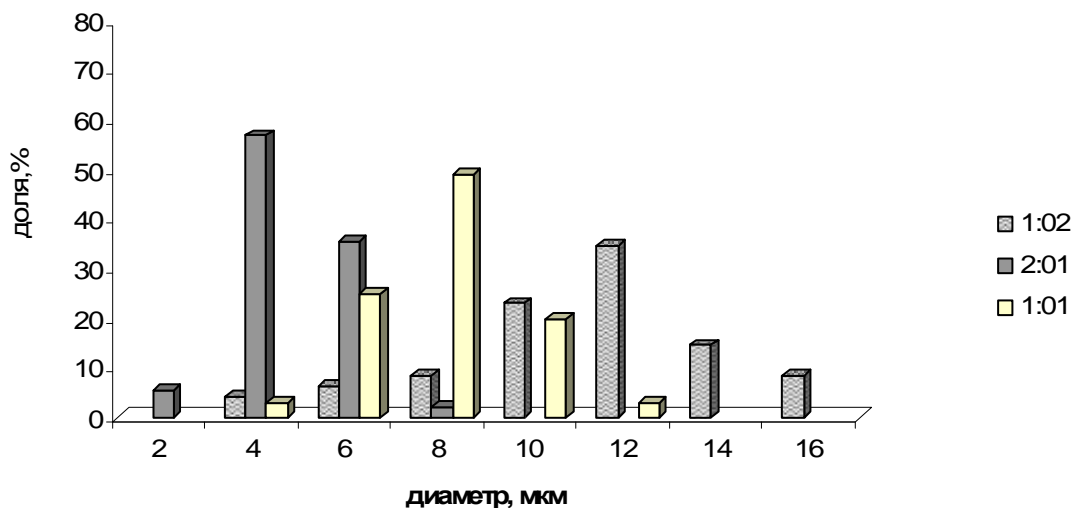


Рис. 7. Микрофотография порошка карбоната кальция, осажденного в присутствии карбамидоформальдегидной смолы с помощью карбоната натрия (а) и карбоната аммония (б). Массовое соотношение мела к смоле 1 : 1.



а)



б)

Рис. 8. Гистограммы распределения по размерам частиц порошка карбоната кальция, осажденного в присутствии карбамидоформальдегидной смолы с помощью карбоната натрия (а) и карбоната аммония (б). Массовое соотношение мела к смоле 1 : 1.

Из данных гистограмм видно, что при совместном осаждении карбамидоформальдегидных смол и карбоната кальция (полученного с помощью осаждения карбонатом натрия) при массовом отношении смола : мел = 1 : 2 преобладают частицы размером 4 мкм (59 %), при отношении 1 : 1 – 4 мкм (61 %), при отношении 2 : 1 – 2 мкм (77 %).

При совместном осаждении карбамидоформальдегидных смол и карбоната кальция (полученного путем осаждения карбонатом аммония) при массовом отношении мел : смола = 1 : 2 преобладают частицы диаметром 12 мкм

(34 %), при отношении 1 : 1 – 8 мкм (49 %), при отношении 2 : 1 – 4 мкм (56 %).

Для сравнения сделана фотография карбоната кальция, полученного измельчением природного сырья, показанная на рис. 9.

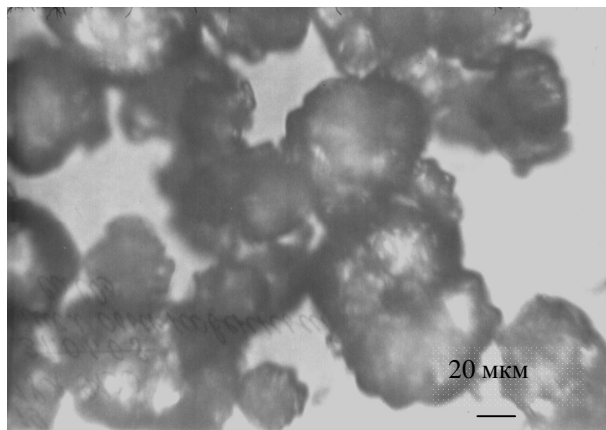


Рис. 9. Микрофотография порошка карбоната кальция, полученного из природного сырья

В данном случае порошок представлен частицами следующего размера, показанного на рис. 10:

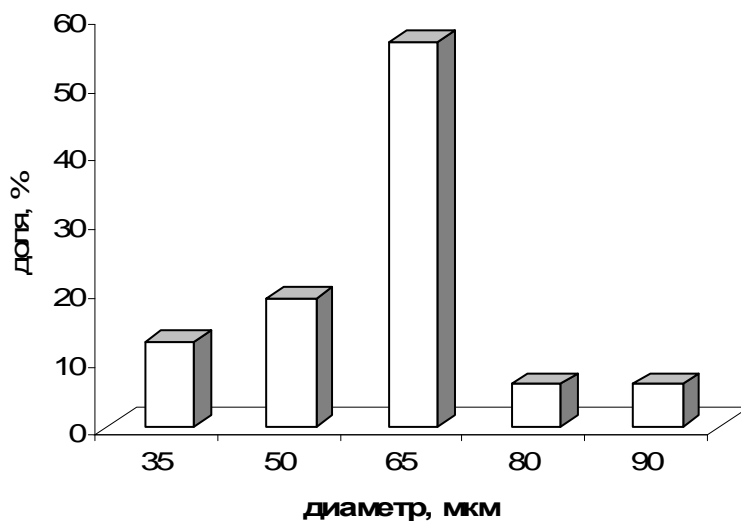


Рис. 10. Гистограмма распределения размеров частиц карбоната кальция, полученного из природного сырья

Из данной гистограммы видно, что частицы мела, полученного измельчением природного сырья, имеют крупные размеры – до 90 мкм, преобладают частицы диаметром 65 мкм.

Таким образом, видно, что частицы мела, полученного химическим осаждением, имеют более мелкие размеры частиц, по сравнению с полученным измельчением природного сырья.

Выводы.

В данной работе были изучены форма и размеры частиц карбоната кальция, полученного различными способами: осаждением с помощью карбонатов аммония и кальция, карбамидом, и совместным осаждением в присутствии карбамидоформальдегидных полимеров.

На основании полученных фотографий, сделанных с помощью оптического микроскопа NU-2, построены гистограммы распределения частиц по размерам.

Из этих данных видно, что при осаждении карбоната кальция с помощью карбонатов натрия и аммония при увеличении избытка осадителя уменьшаются размеры частиц полученного порошка с 10 мкм до 6 мкм (преобладающей фракции) для карбоната натрия, и с 20 мкм до 4 мкм для карбоната аммония (для преобладающей фракции).

При гидролизе в растворах карбамида также с увеличением избытка карбамида с 2 до 20 раз максимальные размеры частиц снижаются с 16 мкм до 2 мкм.

При соосаждении карбонатов кальция и карбамидоформальдегидных смол при массовом отношении смола : мел = 1 : 1 при использовании карбоната натрия в качестве осадителя преобладают частицы размером 4 мкм, а с карбонатом аммония – 8 мкм.

Поэтому при получении карбоната кальция в качестве наполнителя предпочтительнее использовать избыток осадителя 2,5, а при соосаждении с карбамидоформальдегидной смолой осаждать карбонатом натрия, так как в этом случае получают более мелкие частицы.

Список литературы: 1. Залесский В.И. Тонкодисперсный технический мел: применение, шансы роста производства и потребление в Украине / В.И. Залесский, В.И. Миголь, Т.В. Ковеня // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 3. – С. 52 – 56. 2. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10