Изследване на $CaCO_3$ – шлам като микропълнител

Милувка Станчева, Цветелина Атанасова

Investigation of $CaCO_3$ -slime as a microfiller. $CaCO_3$-based industrial raw materials find various fields of application as fillers in production of paper, plastics, rubber, paints as well as production of microporous articles. The chemically produced calcium carbonate possesses a number of advantages like constancy of the quality composition and technical characteristics.
In the production of cellulose, a chemically settled slimy waste from calcium carbonate is produced. Its study is of interest with a view to its use as a filler as well as for resolving environmental problems. The present investigation is dedicated to these issues.
Key words: *calcium carbonate, construction mixes, micro products, fillers*

ВЪВЕДЕНИЕ

Карбонатните микропродукти намират най-широко приложение като пълнители при производството на хартия, на пласмаси, гума, бои, а така също при производството на микропорести изделия [1].

В съответствие с усъвършенстването на технологиите при производството на хартия, промените в изискванията към нейните качествени показатели и състоянието на производството на пълнители, анализаторите предвиждат, че в бъдеще карбонатите ще бъдат равнопоставени с известни предимства в сравнение с каолина и талка.

Другото динамично развиващо се приложение на минералните пълнители е производството на порести покрития. Това се определя от обстоятелството, че тези пълнители и особено природният калциев карбонат позволяват на порестото покритие да диша благодарение на мрежата от микропори, а на водата да прониква навътре, но не и да излиза обратно.

Микропорестите покрития са разработени в Япония през осемдесетте години на миналия век с основно предназначение пазара за хигиенни продукти и бързо се разпространяват в целия свят.

Микропорестите покрития се прилагат в две основни направления:

- За хигиенни нужди - пелени и хигиенни превръзки.
- Строителство - обшивка на къщи, стенни покрития и подкеремиден покривен слой.

През последните години световното потребление на покрития за хигиенни и строителни нужди непрекъснато нараства, като е подчертана ориентацията към производството и потреблението на микропорести покрития, както в Европа така и в света като цяло. Съществуват и мнения, че оригиналните качества на микропорестите покрития и възможностите за нови приложения ще стимулира още повече ръста на тяхното производство.

След 80-те години популярността на химическият калциев карбонат се увеличи След 80-те години популярността на химическият калциев карбонат се увеличи поради въвеждането на алкални технологии при производство на хартия по подобие на Европа. Според редица източници, потреблението на химически калциев карбонат в световен мащаб непрекъснато нараства [2-5].

При производството на целулоза в „Свилоцел” ЕАД гр. Свищов се получава химически калциев карбонат. Охарактеризирането на този продукт чрез химически и физически методи на анализ е целта на настоящото научно изследване с оглед използването на $CaCO_3$ (шлам) като микропълнител.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Материали и методи на изследване

Като изходни вещества бяха използувани калциев карбонат, който се получава в резултат на взаимодействието на калциев оксид със съдържащите се в лугата активни химикали, при което настъпва процеса „калцизация", осъществяван при производството на целулоза в „Свилоцел" ЕАД гр. Свищов. Шламът от калциев карбонат се филтрува, промива до пълното извличане на активните алкалии и подава във въртяща се варова пещ с изходна влага 20-22 мас. %. Изпичането се извършва при температура 1050-1120ºС.

Химичния анализ на калциевия оксид се извършва по методика описана в [6], а на калциевия карбонат съгласно [7]. Методиката отговаря напълно на БДС EN ISO 3262-1/02. Вида на анализа е AES ICP след алкално стапяне и разтваряне с киселина и класически химични методи. Резултатите от химичния анализ на калциевия карбонат шлам са поместени в таблица 1.

Определянето на степента на белота е съгласно EN ISO 2470, а на жълтина - DIN 6167. Зърнометричният състав е определен съгласно БДС 6138-82. Анализът е извършен на апарат тип Analizite 22 / Fritsch/.

Рентгенофазовият анализ е извършен при стайна температура. Данните от рентгеновата дифракция (XRD) бяха получени с дифрактометър Siemens D500, с източник на излъчване Cu Ka. Дифракционните модели са регистрирани със стъпка 0.02º. На Фиг.1. е поместена праховата рентгенограма на отпадъка от $CaCO_3$ – шлам.

Методиката за определяне на маслоемкостта на калциевия карбонат е следната: 20 g от пробата за анализ се стрива в порцеланов хаван до преминаване през сито със страна на светлия отвор 0,071 mm. Изсушава се при 110ºС до постоянно тегло, след което се стрива в ахатов хаван. Проба с маса 5 g се поставя в порцеланово блюдо или чаша. От бюрета се прибавят периодически по 3-4 капки рафинирано ленено масло (ρ=0,93 g/cm^3), като след всяко капване пробата се разбърква със стъклена пръчка. Маслото се прибавя до получаване на еднородна паста, която не трябва да се разпрашва и да се стича. Отчита се изразходваното количество масло. Резултатът се изчислява по формулата:

$$M = \frac{0{,}93.V}{G}$$

Където 0,93 е плътността на лененото масло; V – обем изразходвано масло, cm^3; G - тегло на пробата взета за анализ, g.

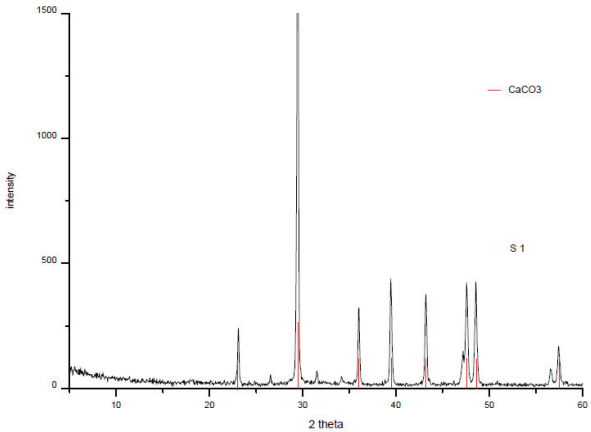
Таблица 1

Химичен състав на утаечния калциев карбонат – шлам

Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	SiO_2	TiO_2	ЗН
0,23	55,02	0,06	<0,05	0,35	0,45	0,01	43,08

От направените изследвания върху физико-химичните характеристики на калциевия карбонат се установиха следните по-важни показатели:

1. Белота при 110ºС R457, в % - 83,32;
2. Жълтина, % - 3,15;
3. Съдържание на MnO, % - 0,01;
4. Съдържание на Fe_2O_3, % - 0,06;
5. Зърнометрия – под 70 µm, % - 95,50;
6. Среден диаметър D50 µm - 11,99
7. Маслоемкост, % - 25,00



Фиг.1. Рентгенотрама на $CaCO_3$ - шлам

От рентгенограмата е видно, че материалът изцяло се състои от добре изкристализирал калцит.

В таблица 2 и на фигура 2 са показани резултатите от зърнометричния анализ на изследвания калциев карбонат.

Таблица 2

Зърнометричния анализ на утаечния калциев карбонат – шлам

Едрина, µm	Мас. %	Едрина, µm	Мас. %	Едрина, µm	Мас. %
0,1	0,3	0,5	1,6	0,8	2,3
1	2,9	2	4,2	3	4,7
4	5,7	5	7,4	6	9,7
7	12,5	8	15,8	9	19,3
10	23	12	30,5	14	38
16	45	18	51,6	20	57,6
25	70	30	79	35	85,7
40	90,5	45	93,8	50	96,5
60	98,6	70	99,6	80	99,9
90	100	100	100	120	100
140	100	160	100	-	-

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

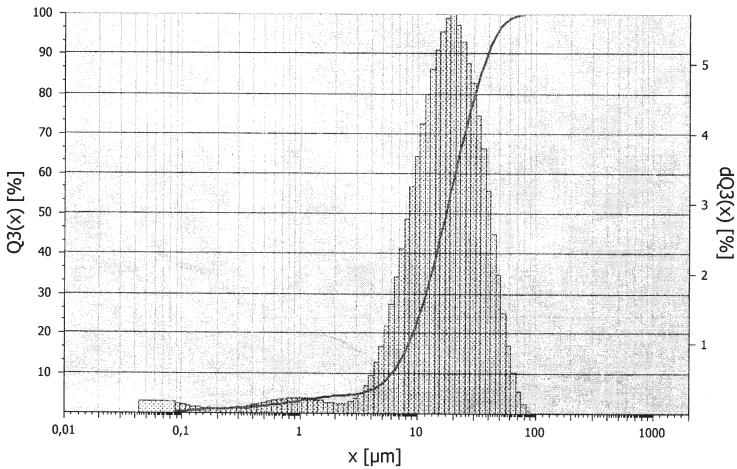
Анализът на физико-химичните показатели показва следното:

- $CaCO_3$ - шлам е с високо съдържание на $CaCO_3$ в % над 98,5;
- $CaCO_3$ - шлам има ниско съдържание на SiO_2 в % под 0,25, т.е. има много ниска абразивност;
- От зърнометрията се установява, че след въздушна сепарация ще се достигне качество на пълнителя със среден диаметър 5-6 µm;
- Формата на частиците е овална поради начина на образуване, докато природния пълнител е с остри ръбове;

➢ $CaCO_3$ - шлам има много ниско съдържание на железни и манганови съединения. Високите съдържания на манганови и железни съединения влияят върху стареенето на пластмасите и каучука.

➢ Стойностите за маслоемкостта показват, че продуктът може успешно да се използва като пълнител в каучуковата, лако-бояджийската и други промишлености

Полученият химически продукт от производството на целулоза е много фин – под 100 μm – 98 %. За да се използва като микропълнител, той трябва да се класира по фракции: под 100 μm; под 50 μm; под 20 μm. Зърнометричният анализ показва, че частиците по-малки от 45 μm са около 85-90 %, а белотата е над 83 % и влага под 1 %, което е предпоставка за много добро качество на продукта като пълнител.



Фиг. 2. Зърнометричен анализ на калциев карбонат - шлам

Целта на предлаганата технология е шламът, постъпващ на изпичане с влага 20 % във варова пещ при температура 980-1100ºC да бъде изсушен в сушилен барабан до съдържание на влага под 1 % и пневмосепариран чрез съществуващите съоръжения и допълнително монтирани технологични възли.

Показаните по-горе качествени показатели говорят, че разполагаме с един висококачествен като пълнител продукт. За някои продукти е необходимо да се повиши белотата с 2-3 %. Освен това ще се намалят вредните емисии за околната среда от CO_2 и SO_2 при изгаряне на мазут за изпичането на $CaCO_3$ до CaO във въртящата пещ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определен е химичния състав на отпадъчния продукт – шлам от калциев карбонат при производството на целулоза в „Свилоцел"ЕАД.
2. Определен е зърнометричния състав на отпадъчния продукт – шлам от калциев карбонат при производството на целулоза в „Свилоцел"ЕАД.
3. Определена е маслоемкостта на отпадъчния продукт – шлам от калциев карбонат.
4. Получен е продукт, който отговаря на изискванията за микропълнители.
5. Използването на отпадъчния шлам – $CaCO_3$ от производството на целулоза като пълнител ще намали себестойността на продукта.

6. При използването на $CaCO_3$ /шлам/ ще се решат важни екологични въпроси свързани с отделянето на вредни емисии от CO_2 и SO_2.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Ставракева Д., П. Грозданова: Суровини и материали в силикатното производство. София, Техника, 1989.

[2] Ковачев В. и др. 1991. Неметални полезни изкопаеми, С. Пиронков и колектив.. Нерудни изкопаеми – технологичен и икономически преглед, София, Техника, 1991

[3] Шобер В, М. Фегерл, Използване на природен калциев карбонат, Целулоза и хартия (1), 1994.1-4

[4] Fattah H., , North American, GCC Industrial Minerals, February 1995, 33-47

[5] Morieras G., GCC in microporous films, , Industrial Minerals, July 2001, 29-36

[6] Бъчваров С., Б. Костов, Б. Самунева, Д. Ставракева, Ръководство за упражнения на силикатите, Техника, София, 1979.

[7] Бабачев Г., Анализ на минерални суровини и продукти, Техника, София, 1978.

За контакти:

Доц. д-р Милувка Станчева, Катедра “Химия и химични технологии”, Русенски университет “Ангел Кънчев” – Филиал Разград, тел.: e-mail:mstancheva@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран.