Prosimy cytować jako: Inż. Ap. Chem. 2013, 52, 6, 539-540

Donata KONOPACKA-ŁYSKAWA

e-mail: donata.konopacka-lyskawa@pg.gda.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Precypitacja kulistych cząstek węglanu wapnia w układzie gaz-ciecz

Wstęp

W wielu gałęziach przemysłu stosowany jest strącany węglan wapnia (*precipitated calcium carbonate*). Wielkość światowej produkcji strąconego $CaCO_3$ oszacowano na 14 mln ton w roku 2011, a jej średni roczny wzrost wynosi obecnie około 4,4%. Strącany $CaCO_3$ wykorzystywany jest w przemyśle papierniczym, do produkcji farb oraz w przetwórstwie polimerów. Substancja ta jest dopuszczona jako środek pomocniczy w preparatach farmaceutycznych i spożywczych (dodatek E 170). Ze względu na szerokie zastosowania węglanu wapnia w literaturze znaleźć można wiele prac poświęconych badaniom nad możliwością wytwarzania cząstek $CaCO_3$ o wymaganej do danego przeznaczenia charakterystyce, na którą składa się postać krystaliczna, wielkość i kształt cząstek.

Bezwodny węglan wapnia może tworzyć formę amorficzną oraz trzy formy krystaliczne: kalcyt, aragonit i wateryt. Stabilność termodynamiczna form krystalicznych $CaCO_3$ maleje w podanym szeregu od kalcytu do waterytu w temperaturze standardowej. Doświadczenia wskazują, że na tworzenie poszczególnych form krystalicznych węglanu wapnia wpływa temperatura, przesycenia roztworu, obecność substancji dodatkowych w środowisku reakcji oraz warunki hydrodynamiczne. Wybrane właściwości form krystalicznych $CaCO_3$ przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Właściwości form krystalicznych bezwodnego węglanu wapnia

Forma krystaliczna	Gęstość [kg/m^3]	Iloczyn rozpuszczalności (K_{sp}) [a]	Struktura
kalcyt	2715	$3{,}53\cdot10^{-9}$	romboedryczna R3c
aragonit	2950	$4{,}95\cdot10^{-9}$	rombowa Pmcn
wateryt	2540	$1{,}34\cdot10^{-8}$	heksagonalna $P6_3$/mmc

[a] wartości w temperaturze 20°C obliczone wg [*Beck i Andreassen, 2010*]

W literaturze znaleźć można wyniki badań przedstawiających warunki precypitacji kulistych cząstek węglanu wapnia. Większość tych badań prowadzona była w układzie ciecz-ciecz. Najczęściej kuliste cząstki $CaCO_3$ otrzymywano w formie waterytu [*Tracy i in., 1998; Beck i Andreassen, 2010*]. Tworzeniu waterytu sprzyja umiarkowane przesycenie roztworu, intensywne mieszanie, obecność surfaktantów i/lub polimerów w mieszaninie reakcyjnej lub dodatek innych substancji posiadających zdolność stabilizowania struktury krystalicznej. Kuliste cząstki waterytu można otrzymać również w układzie gaz-ciecz, podczas reakcji ditlenku węgla z azotanem wapnia w obecności monoetanoloaminy [*Vučak i in., 1997*] w temperaturze 30°C. Kuliste cząstki aragonitu wytwarzano też techniką dyfuzyjną w obecności dwuwartościowych kationów metali (np. Fe^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}) [*Tracy i in., 1998*] oraz w reakcji gazowego CO_2 i octanu wapnia pod ciśnieniem 24 MPa [*Bao i Zhang, 2009*]. Amorficzny $CaCO_3$ może tworzyć kuliste cząstki. Formę tę otrzymywano w układzie ciecz-ciecz w obecności jonów Mg^{2+} lub w reakcji $CaCl_2$ z CO_2 wytworzonym podczas zasadowej hydrolizy węglanu dimetylu [*Gorna i in., 2008*]. Niewiele opublikowanych badań dotyczy otrzymywania kulistych cząstek węglanu wapnia w formie kalcytu. Zaobserwowano, że kulisty kalcyt może powstać, gdy precypitacja $CaCO_3$ w układzie ciecz-ciecz jest prowadzona w temperaturze 5°C [*Beck i Andreassen, 2010*] lub gdy w roztworze znajduje się odpowiednia kompozycja jonów, tzn. mieszanina reakcyjna powinna zawierać, oprócz jonów wapnia i węglanowych, jony Mg^{2+}, HPO_4^{2-}, SO_4^{2-} [*Tracy i in., 1998*]. Kuliste kryształy kalcytu powstają też w skorupkach ptasich jaj [*Adadi i Weiner, 1992*].

Celem niniejszej pracy jest prezentacja wyników badań dotyczących możliwości wytwarzania kulistych cząstek węglanu wapnia w formie kalcytu, które otrzymywano w układzie gaz-ciecz w obecności trietanoloaminy.

Badania doświadczalne

Aparatura

Cząstki węglanu wapnia otrzymywano w wyniku reakcji zaabsorbowanego w wodnym roztworze trietanoloaminy (TEA) gazowego ditlenku węgla z chlorkiem wapnia. Reakcję prowadzono w reaktorze typu *airlift* z cyrkulacją wewnętrzną. Reaktor zbudowany był z dwóch współosiowych kolumn: zewnętrznej (D_z/D_w = 80/72 mm, H = 800 mm) i wewnętrznej (d_z/d_w = 50/45 mm, h = 380 mm). Dystrybutor gazu w postaci metalowego pierścienia o średnicy zewnętrznej 40 mm z otworami o średnicy 0,5 mm, zamontowano na wysokości dolnej krawędzi kolumny wewnętrznej. W strefie opadania na wysokości 220 mm nad dnem reaktora zamocowany był króciec do poboru próbek.

Strącanie węglanu wapnia

Strącanie węglanu wapnia prowadzono w temperaturze 20°C. Stężenie chlorku wapnia w roztworze wynosiło 0,2 mol/dm^3, zaś stężenie TEA w roztworze zmieniano w zakresie od 0,1 do 0,4 mol/dm^3. Przez przygotowany roztwór TEA i $CaCl_2$ przepuszczano mieszaninę CO_2 i powietrza, o zawartości CO_2 x_V = 0,0752. Prędkości przepływu gazu w strefie wznoszenia wynosiła u_G = 0,028 m/s.

Dla porównania wykonano doświadczenie, w którym najpierw w reaktorze *airlift* nasycono roztwór TEA ditlenkiem węgla, a następnie dodano roztwór $CaCl_2$ i przez mieszaninę reakcyjną przepuszczano powietrze z taką sama prędkością jak w przypadku mieszaniny CO_2 i powietrza w pierwszej serii doświadczeń. Stężenie jonów Ca^{2+} i TEA w roztworze po wymieszaniu wynosiło 0,2 M. W założonych odstępach czasu pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej.

Zawarte w próbkach wytrącone cząstki $CaCO_3$ obserwowano pod mikroskopem optycznym i wykonywano ich zdjęcia, a w przesączu oznaczano stężenie jonów Ca^{2+} metodą miareczkową z użyciem kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA). Po zakończeniu reakcji otrzymany osad $CaCO_3$ filtrowano, przemywano etanolem i suszono przez minimum 6 godzin w temperaturze 100°C. Wielkość i kształt cząstek wyznaczano na podstawie obrazów mikroskopowych (mikroskop *Delta Optical* i elektronowy mikroskop skaningowy *EVO-40 Zeiss*). Wartość średnicy *Sautera* wyznaczano na podstawie populacji liczebności cząstek przekraczającej 350. Formę krystaliczną węglanu wapnia oznaczano za pomocą proszkowej analizy dyfrakcyjnej promieniowania rentgenowskiego (XRD; *X'Pert Pro Philips*).

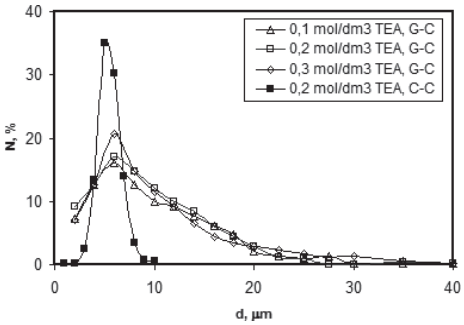
Wyniki i dyskusja

Podczas otrzymywania węglanu wapnia w obecności TEA zachodzi: reakcja TEA z wodą (wytworzenie jonów OH^- sprzyjających absorpcji CO_2), absorpcja CO_2 i jego dysocjacja w środowisku zasadowym oraz strącanie $CaCO_3$ w reakcji między jonami węglanowymi i jonami wapnia. Najwolniejszym etapem jest absorpcja CO_2. Szybkość absorpcji zależy od stężenia TEA, stężenia CO_2 w gazie, ciśnienia i temperatury. Szybkość absorpcji rośnie wraz ze wzrostem stężenia TEA. W pierwszej serii doświadczeń, gdy doprowadzona jest mieszanina gazowa CO_2 i powietrza, wyższe stężenie TEA powoduje, że przesycenie osiągane jest szybciej i cząstki węglanu wapnia szybciej są wytrącane z roztworu. Potwierdzają to oznaczenia stężenia jonów Ca^{2+} w roztworze. W doświadczeniu drugim, gdy strącano $CaCO_3$ w układzie ciecz-ciecz, dodając roztwór $CaCl_2$ do nasyconego uprzednio ditlenkiem węgla roztworu TEA, reakcja zachodzi natychmiast po wymieszaniu roztworów i stężenie jonów Ca^{2+} w przesączu od pobrania pierwszej próbki mieszaniny reakcyjnej po 3 minutach nie zmienia się w czasie mieszania przez 0,5 godziny.

Prosimy cytować jako: Inż. Ap. Chem. 2013, 52, 6, 539-540

Wielkość otrzymanych cząstek

Wielkość otrzymanych cząstek zależy od stężenia reagentów oraz sposobu prowadzenia reakcji. Przykładowe rozkłady wielkości cząstek $CaCO_3$ przedstawiono na rys. 1. Na wykresie tym można zaobserwować, że rozkłady wielkości cząstek otrzymanych w układzie gaz-ciecz są spłaszczone, a wzrost stężenia TEA, i związany z tym wzrost szybkości absorpcji CO_2, skutkuje zwiększeniem udziału populacji mniejszych cząstek w produkcie.



Rys. 1. Unormowane rozkłady liczbowe wielkości cząstek węglanu wapnia otrzymanych w układzie gaz-ciecz (G-C) i w układzie ciecz-ciecz (C-C); $[CaCl_2] = 0{,}2$ mol/dm^3, $u_G = 0{,}028$ m/s

Współczynniki asymetrii rozkładu obliczone z zależności:

$$A_3 = \frac{\sum n_i (d_i - d_a)^3}{\sigma^3 \sum n_i} \qquad (1)$$

gdzie:

n_i – liczba cząstek o średnicy d_i,

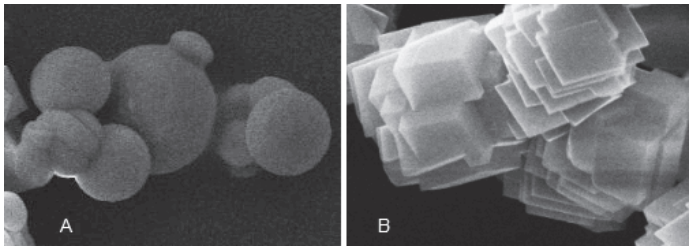
d_a – średnia arytmetyczne średnica cząstek,

σ – odchylenie standardowe,

są dodatnie, a ich wartości mieszą się w zakresie od 0,75 do 1,1, co odpowiada tzw. ogonowi obserwowanemu po prawej stronie dominanty. Średnia wielkość cząstek wyznaczona jako średnica *Sautera* jest zbliżona dla badanych układów reakcyjnych i wynosi około 17 µm.

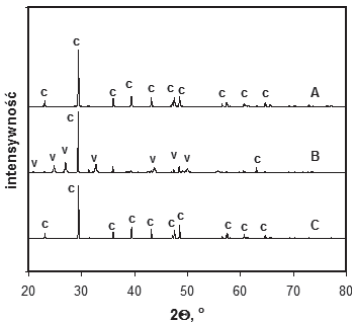
Natomiast w układzie ciecz-ciecz otrzymywano mniejsze cząstki o średnicy *Sautera* wynoszącej 6 µm i mniejszym odchyleniem standardowym. W tym przypadku rozkład wielkości cząstek $CaCO_3$ charakteryzuje dodatni współczynnik asymetrii rozkładu, którego wartość jest równa 0,4. Nie obserwowano zmian wielkości cząstek $CaCO_3$ po 3 godzinach od zakończenia precypitacji.

Obrazy cząstek wykonane mikroskopem elektronowym przedstawiono na rys. 2. Większość cząstek $CaCO_3$ strącanych w układzie gaz-ciecz ma kształt kulisty o chropowatej powierzchni. Wśród otrzymanych cząstek występują też sześcienne kryształy o gładkich powierzchniach, które są strukturami typowymi dla formy kalcytu. Udział cząstek sześciennych zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia TEA w roztworze. W układzie ciecz-ciecz obserwowano tylko cząstki wielościenne, które są rezultatem zaburzenia wzrostu typowej dla kalcytu jednostki sześciennej.



Rys. 2. Zdjęcia SEM otrzymanych cząstek $CaCO_3$; A: $[CaCl_2] = 0{,}2$ M, [TEA] = 0,2 M, reakcja w układzie G-C; B: $[CaCl_2] = 0{,}2$ M., [TEA] = 0,2 M, reakcja w układzie C-C

Struktura krystaliczna cząstek $CaCO_3$ określona została na podstawie analizy dyfrakcyjnej promieniowania rentgenowskiego. Przykładowe dyfraktogramy (intensywność refleksów w funcji ich pozycji) przedstawiono na rys. 3. W większość analizowanych próbek obserwowano tylko piki charakterystyczne dla kalcytu. Jedynie w próbce węglanu wapnia, otrzymanego w układzie ciecz-ciecz dla najwyższego badanego stężenia TEA, zarejestrowano mieszaninę waterytu i kalcytu. Udział waterytu (X_V) można obliczyć ze wzoru:



Rys. 3. Dyfraktogramy cząstek $CaCO_3$; c – kalcyt, v – wateryt; A: $[CaCl_2] = 0{,}2$ mol/dm^3, [TEA] = 0,2 mol/dm^3, układ G-C; B: $[CaCl_2] = 0{,}2$ mol/dm^3, [TEA] = 0,3 mol/dm^3, układ G-C; C: $[CaCl_2] = 0{,}2$ mol/dm^3, [TEA] = 0,2 mol/dm^3, układ C-C

$$X_V = \frac{7{,}691\,(I_V^{110})}{I_C^{104} + 7{,}691\,(I_V^{110})} \qquad (2)$$

gdzie:

I_V^{110} – intensywność piku waterytu dla płaszczyzny 110,

I_C^{104} – intensywność piku kalcytu dla płaszczyzny 104.

Zawartość waterytu w analizowanym produkcie wynosiła 47%.

W przypadku precypitacji węglanu wapnia, przy stosowaniu wysokich przesyceń, jako pierwsza tworzy się w forma amorficzna, której rozpuszczalność w roztworach wodnych jest najwyższa ($K_{sp} = 1{,}07 \cdot 10^{-6}$ wg *Becka i Andreassena* [*2010*]). Amorficzny węglan wapnia przekształca się następnie w bardziej termodynamicznie stabilne kryształy.

W temperaturze 20°C możliwe jest powstawanie kalcytu lub waterytu [*Beck i Andreassen, 2010*]. Wateryt, który jest również formą przejściową, występuje najczęściej w postaci polikrystalicznych kulistych agregatów. Po wydzieleniu z roztworu pozostaje stabilny przez długi czas, natomiast pozostawiony w roztworze może przekształcić się w kalcyt. W układzie gaz-ciecz, gdy precypitacja zachodziła wolniej, obserwowano kuliste cząstki kalcytu, co jest najprawdopodobniej efektem całkowitej transformacji waterytu w kalcyt, natomiast dla wyższego stężenia TEA w produkcie obecny był jeszcze wateryt. Pokrój cząstek kalcytu, otrzymanych podczas precypitacji w układzie ciecz-ciecz, świadczy o powstawaniu tej formy krystalicznej bez tworzenia przejściowego waterytu.

Podsumowanie i wnioski

Podczas precypitacji węglanu wapnia w układzie gaz-ciecz produktem był w większości doświadczeń kalcyt w postaci kulistych cząstek wraz z niewielką liczbą sześciennych kryształów.

Dla najwyższego użytego stężenia TEA otrzymany $CaCO_3$, oprócz kalcytu, zawierał też 47% waterytu.

Średnia średnica *Sautera* cząstek wynosiła około 17 µm.

W przeprowadzonych doświadczeniach nie zaobserwowano wpływu stężenia TEA na wielkość cząstek, natomiast wraz ze wzrostem stężenia TEA zmniejszał się udział sześciennych kryształów w produkcie. Mniejsze cząstki o średnicy 6 µm i charakterystycznym wielościennym kształcie otrzymywano podczas precypitacji prowadzonej z roztworu TEA wcześniej nasyconego CO_2.

LITERATURA

Addadi L., Weiner S., 1992. Control and design principles in biological mineralization *Angew. Chem.* **53**, 153-169. DOI: 10.1002/anie.199201531

Bao W., Li H., Zhang Y., 2009. Preparation of monodispersed aragonite microspheres via a carbonation crystallization pathway *Cryst. Res. Tech.,* **44**, nr 4, 395-401. DOI: 10.1002/crat.200800065

Beck R., Andreassen J.-P., 2010. The onset of spherulitic growth in crystallization of calcium carbonate *J. Cryst. Growth*, **312**, 2226-2238. DOI: 10.1013/j.crysgro.2010.04.037

Gorna K., Hund M., Vučak M., Gröhn F., Wegner G., 2008. Amorphous calcium carbonate in form of spherical nanosized particles and its application as filler for polymers *Mat. Sci. Eng*. A **477**, 217-225. DOI: 10.1016/j.msea.2007.05.045

Tracy S. I., François C. Pl. J., Jennings H. M., 1998. The growth if calcite spherulites from solution I. Experimental design techniques *J. Cryst. Growth*, **193**, 374-381. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00520-X

Vučak M., Perić J., Krstulović R., 1997. Precipitation of calcium carbonate in a calcium nitrate and monoethanolamine solution. *Pow. Tech.,*. **91**, 69-74. DOI: 10.1016/S0032-5910(96)03248-2