

ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 546.41+547.495.2

В.В. Архипова, Р.В. Смотраєв

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ З ОДНОЧАСНИМ ГІДРОЛІЗОМ КАРБАМІДУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ХЛОРИДУ КАЛЬЦІЮ

We reveal that the tiff with hexagonal particles is formed at the controllable slow precipitation from calcium chloride solution with carbamide. We also figure out the kinetic characteristics of the reaction: the velocity constants at various temperatures, the reaction order and the activation energy.

Вступ

На сьогодні карбонат кальцію є матеріалом, який широко використовується в різних галузях промисловості: будівництві, виробництві пластмас, гуми, паперу, лакофарбових матеріалів тощо [1–3]. Застосування карбонату кальцію як наповнювача композиційних матеріалів дає можливість здешевити продукт, додати йому таких властивостей, як міцність, негорючість, підвищити білизну тощо [4, 5]. При цьому карбонат кальцію може бути отриманий подрібненням природної сировини (крейди) та хімічним осадженням з розчинів неорганічних сполук кальцію. При подрібненні крейди утворюється карбонат кальцію з великим розміром частинок і значною кількістю сторонніх домішок. При хімічному осадженні можна одержати кальцію карбонат із заданими властивостями, такими як висока дисперсність, визначена форма частинок, висока чистота від сторонніх домішок тощо.

Хімічно осаджена крейда може бути також отримана різними методами [6]. Найпоширеніший – карбонізація сполук кальцію у водних розчинах. Наприклад, одержання кальцію карбонату карбонізацією суспензії кальцію гідроксиду оксидом (IV) вуглецю. Однак недоліками такого методу є низька швидкість процесу, зумовлена повільним розчиненням кальцію гідроксиду у воді, і, як наслідок, утворення грубодисперсних частинок кальцію карбонату. Інший поширений метод – карбонізація солей кальцію карбонатами лужних металів та амонію, навпаки, відбувається дуже швидко і не контролювано, що не дає змоги отримати заданий дисперсний і фазовий склад частинок кальцію карбонату.

Один із методів контрольованого осадження карбонатів металів – осадження продуктами гідролізу карбаміду, дає змогу поступово додавати карбонат-іони до розчину та контролювати процес утворення зародків кальцію карбонату та їх подальший ріст. Цей метод широ-

ко використовується для контрольованого осадження гідроксидів металів з кислих розчинів. У лужних розчинах можуть утворюватися гідроксиди або карбонати металів, що залежить від їх розчинності у воді. У випадку з кальцієм розчинність гідроксиду набагато більша розчинності карбонату, а отже, утворюватися буде тільки карбонат кальцію.

Постановка задачі

Метою дослідження є визначення фазового та дисперсного складу кальцію карбонату, що утворюється при його осадженні продуктами гідролізу карбаміду в розчині кальцію хлориду, а також визначення кінетичних характеристик реакції утворення кальцію карбонату: порядку реакції, енергії активації реакції. Визначення цих факторів дасть можливість контролювати швидкість реакції утворення кальцію карбонату та керувати процесом утворення твердої фази.

Методи досліджень

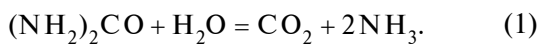
Як вихідний було взято розчин кальцію хлориду концентрацією за іонами кальцію $5-24 \text{ г/дм}^3$ ($0,125-0,6 \text{ моль/дм}^3$). Дослідження проводилися при мольному співвідношенні кальцію і карбаміду 1:(1–15). Температура процесу змінювалась у межах 359–372,8 К.

В експериментальних дослідженнях застосовувалися такі реактиви: кальцію хлорид $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, “х.ч.”; трилон Б, “ч.д.а.”; еріохром чорний Т, “ч.д.а.”; *n*-диметиламінбензальдегід, “ч.д.а.”; аміак водний, “х.ч.”. Концентрація кальцію визначалася методом трилонометричного титрування, концентрація карбаміду – фотометричним методом з *n*-диметиламінбензальдегідом. Мікроскопічний аналіз був проведений за допомогою оптичного мікроскопа NU-2. Рентгенофазовий аналіз виконано за допомогою дифрактометра “ДРОН-2”.

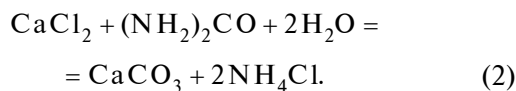
В проведених раніше дослідженнях [7, 8] показано, що лімітувальною стадією процесу є гідроліз карбаміду, тому для розрахунків кінетичних характеристик реакції використовувалися залежності концентрації карбаміду від часу.

Результати дослідження

З літератури відомо [9], що карбамід при температурі вище 60 °С зазнає гідролізу з утворенням аміаку й діоксиду вуглецю:



Вуглекислий газ, що утворюється, реагує із кальцієм хлоридом й осаджує кальцій карбонат. Сумарне рівняння реакції можна подати в такому вигляді:



При контрольованому повільному осадженні у вказаних вище температурних межах утворюється високодисперсний, прозорий, кристалічний кальцій карбонат із частинками гексагональної форми і розміром кристалів 5–20 мкм (рис. 1). Рентгенофазовий аналіз одержаного зразка підтвердив монофазовість кальцію карбонату – утворюється кальцит. Дифрактограму порошку зображено на рис. 2.

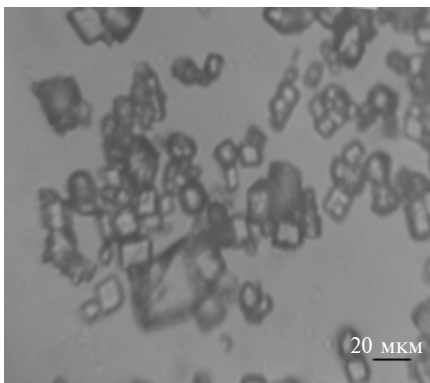


Рис. 1. Мікрофотографія порошку карбонату кальцію, отриманого з розчину кальцію хлориду концентрацією 20 г/дм³ при мольному співвідношенні Ca²⁺:карбамід = 1:15

Такий різновид кальциту може бути використаний як у традиційних галузях – виробництво паперу, гуми, зубної пасти, так і у менш поширених галузях – виробництво оптичних приладів.

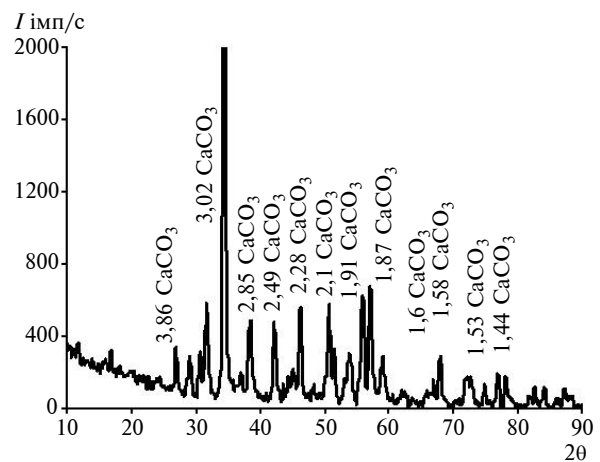


Рис. 2. Дифрактограма порошку кальцію карбонату, отриманого з розчину хлориду кальцію концентрацією 20 г/дм³ при мольному співвідношенні Ca²⁺:карбамід = 1:15

Для визначення кінетичних характеристик хімічної реакції (2) було отримано залежності концентрації кальцію та карбаміду від тривалості ведення процесу для різної початкової концентрації кальцію при температурі кипіння (372,8 К). Графіки залежності концентрації карбаміду від тривалості гідролізу подано на рис. 3.

Для визначення спостережуваного порядку реакції та константи швидкості реакції отримані дані були оброблені в координатах залежностей $\ln C - \tau$, $1/C - \tau$, $1/C^2 - \tau$. Ця методика використовується для гомогенних реакцій, але вона також може використовуватись для гетерогенних процесів, якщо поверхня твердої фази не бере участі в реакції та у випадку, коли відома лімітувальна реакція.

Результати обробки, наведені в табл. 1, свідчать про те, що реакція (2) має другий спостережуваний порядок і константу швидкості для температури 372,8 °С – 0,0022 дм³/(моль·хв). Отже, швидкість реакції утворення карбонату кальцію при одночасному гідролізі карбаміду описується таким кінетичним рівнянням другого порядку:

$$\omega = -dC_k / d\tau = K \cdot C_k^n = 0,0022 \cdot C_k^2, \quad (3)$$

де K – константа швидкості реакції, дм³/(моль·хв); C_k – концентрація карбаміду в розчині, моль/дм³.

Аналогічно були визначені константи швидкості при температурах 359, 361, 363 і 366 К (табл. 2).

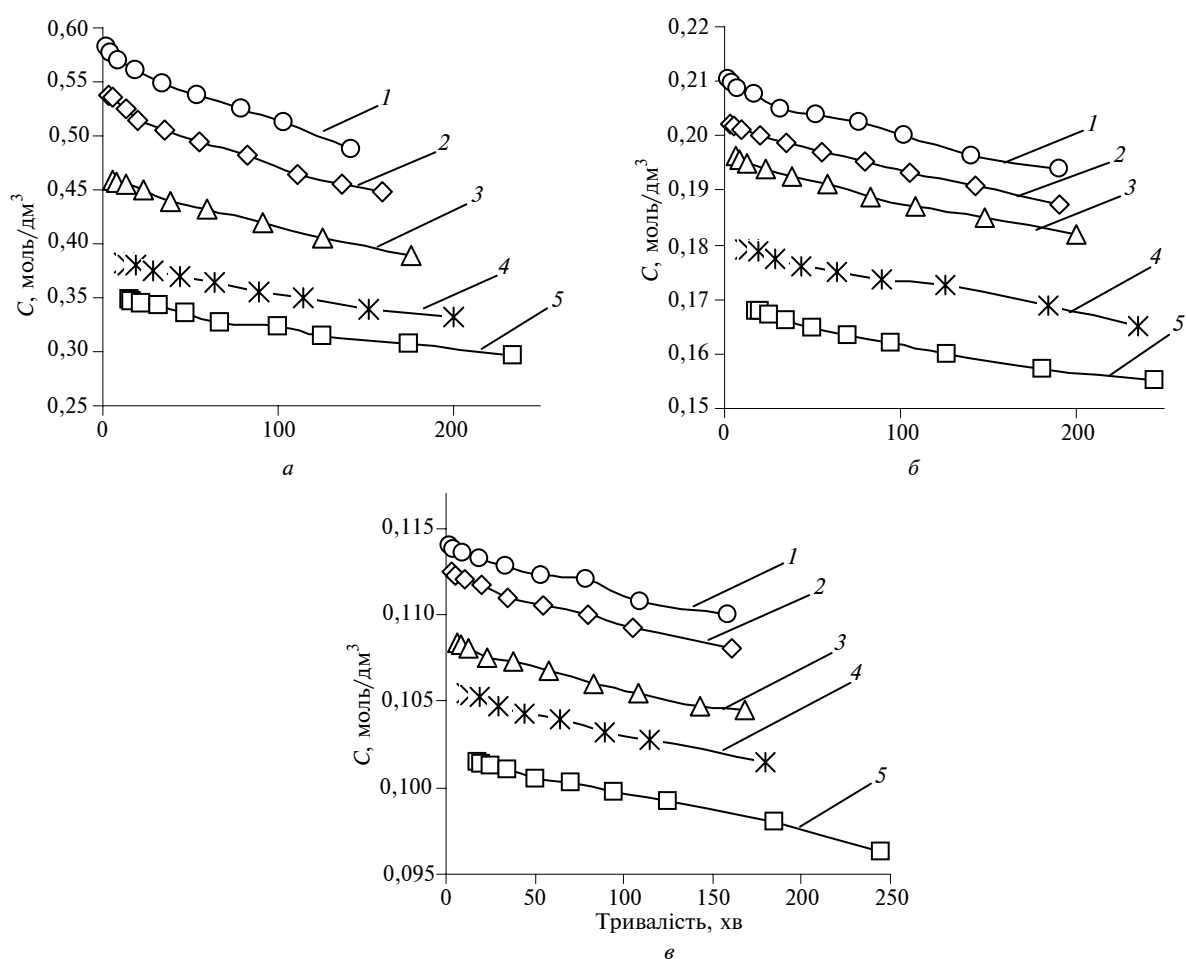


Рис. 3. Залежність концентрації карбаміду від тривалості гідролізу при температурі 372,8 К; початкова концентрація Ca^{2+} : 24 г/дм³ (а), 10 г/дм³ (б), 5 г/дм³ (е); мольне співвідношення Ca^{2+} :карбамід: 1 – 1:1; 2 – 1:2; 3 – 1:5; 4 – 1:10; 5 – 1:15

Таблиця 1. Значення констант швидкості й коефіцієнтів кореляції реакції (2)

Ca^{2+} , г/дм ³	Ca^{2+} :карбамід	$\ln C - \tau$		$1/C - \tau$		$1/C^2 - \tau$	
		K	R^2	K	R^2	K	R^2
24	1:1	0,0012	98,44	0,0022	98,79	0,0084	98,91
	1:2	0,0011	97,99	0,0023	98,56	0,0096	99,01
	1:5	0,001	99,41	0,0023	99,66	0,0108	99,8
	1:10	0,0008	98,59	0,0022	98,95	0,0121	99,26
	1:15	0,0141	98,92	0,0023	98,49	0,0007	97,9
10	1:1	0,0004	97,84	0,0022	98,10	0,0215	98,32
	1:2	0,0004	99,4	0,0021	99,54	0,0212	99,65
	1:5	0,0004	98,59	0,0021	98,82	0,0223	99,02
	1:10	0,0004	99,02	0,0021	99,02	0,0172	97,59
	1:15	0,0004	97,69	0,0023	98,02	0,0184	98,31
5	1:1	0,0002	97,97	0,0020	98,04	0,0367	98,11
	1:2	0,0003	98,42	0,0023	98,56	0,0462	98,25
	1:5	0,0002	98,24	0,0022	98,35	0,0444	98,95
	1:10	0,0002	98,27	0,0023	98,41	0,0442	98,54
	1:15	0,0002	99,22	0,0023	99,13	0,0423	99,41

Таблиця 2. Залежність константи швидкості від температури

$t, ^\circ\text{C}$	372,8	366	363	361	359
$K, \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{хв})$	0,0022	0,0005	0,0002	0,0001	0,00009

Наведені дані були оброблені у координатах $\ln K = f(1/T)$ (рис. 4), і на їх основі було знайдено енергію активації реакції (2), яка становить $E = 272766$ Дж/моль. Отже, рівняння Ареніуса для реакції має такий вигляд:

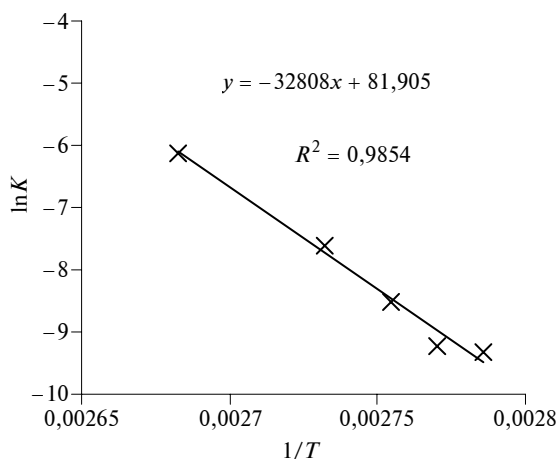


Рис. 4. Залежність логарифма константи швидкості реакції осадження карбонату кальцію карбамідом від зворотної температури

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = 3,73 \cdot 10^{35} \cdot e^{-\frac{32808}{T}},$$

де $K_0 = 3,73 \cdot 10^{35}$ – ефективний перед-експоненційний множник.

Висновки

Кальцію карбонат, що утворюється в розчині кальцію хлориду, при одночасному гідролізі карбаміду має однорідний фазовий склад (кальцит), чітко сформовану гексагональну кристалічну структуру та розмір частинок 5–20 мкм.

Реакція утворення кальцію карбонату в досліджуваному інтервалі концентрацій і температур описується формальним кінетичним рівнянням другого порядку та має енергію активації 272766 Дж/моль.

Досліджені закономірності процесу можуть бути використані для обґрунтування технології отримання дрібнодисперсного кальцію карбонату з визначеним фазовим і дисперсним складом.

У подальшому будуть досліджені властивості пластмаси та паперу, у виробництві яких використано отриманий хімічно осаджений карбонат кальцію (білизна, механічні та реологічні властивості тощо).

1. *Исследование* молотого карбоната кальция в составе эпоксидных композиций / А.В. Талалай, Т.И. Григоренко, М.В. Бурмистр, Ю.С. Кочергин // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 1. – С. 121–123.
2. *Многофункциональный* модификатор: Пат. 2315068 Россия: МПК С 08 L 23/06, С 08 L 23/08 / Замыслов Э.В. – № 2006100128/04; Заявл. 10.01.2006; Опубл. 20.01.2008. – 2 с.
3. *Laufmann M.* Применение карбоната кальция для производства бумаги // Wochenbl. Papierfabr. – 2004. – № 11-12. – С. 644–651.
4. *Залесский В.И., Миголь В.И., Ковеня Т.В.* Тонкодисперсный технический мел: применение, шансы роста производства и потребление в Украине // Хім. промисловість України. – 2003. – № 3. – С. 52–56.
5. *Применение* карбоната кальция для улучшения качества бумаги: Пат. 6887351 США: МПК⁷ D 21 H 23/12 / J.M. Huber, Lunden Klaus Akilles, Attrup Ib, Madsen Jens Toftelund. – № 09/701261; Заявл. 27.05.1999; Опубл. 03.05.2005. – 3 с.
6. *Валлиулин А.К.* Производство химически осажденного мела. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – 74 с.
7. *Справочник* азотчика / Под ред. М.М. Караваева. – М.: Химия, 1987. – 455 с.
8. *Исследование* кинетики реакции совместного гидролиза сульфата цинка с карбамидом / В.В. Архипова, Р.В. Смотраев, Б.И. Мельников, Ю.А. Омельчук // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 5. – С. 72–74.
9. *Исследование* кинетики реакции совместного гидролиза солей алюминия с карбамидом / Р.В. Смотраев, Б.И. Мельников, Е.В. Землянухина, Н.П. Макаренко // Там же. – 2004. – № 2. – С. 78–80.