

ĐIỀU CHẾ CANXI CACBONAT KẾT TỦA SIÊU MỊN BẰNG CÁCH SỬ DỤNG SACAROZA VÀ GLUCOZA LÀM PHỤ GIA TRONG QUÁ TRÌNH CACBONAT HOÁ

Ngô Sỹ Lương

1. Giới thiệu

Canxi cacbonat kết tủa (Precipitated Calcium Carbonate - viết tắt là PCC), có tên thương phẩm là bột nhẹ, là hoá chất phổ biến, được sử dụng làm chất độn trong công nghiệp sản xuất giấy, cao su, chất dẻo, kem đánh răng, dược phẩm, mỹ phẩm,... Chất lượng sản phẩm PCC được đánh giá qua thành phần hoá học (hàm lượng các tạp chất, độ kiềm dư) và các tính chất vật lý (kích thước hạt, độ xốp, độ trắng), trong đó bề mặt riêng, kích thước hạt và độ kiềm dư là những chỉ tiêu kỹ thuật quan trọng nhất [1]. Đặc biệt với các sản phẩm sử dụng trong các lĩnh vực dược phẩm và mỹ phẩm đòi hỏi chất lượng sản phẩm cao: độ sạch hoá học cao và độ mịn lớn.

Có nhiều phương pháp điều chế canxi cacbonat, nhưng phổ biến nhất là phương pháp cacbonat hoá sữa vôi bằng khí cacbon dioxit. Chất lượng sản phẩm PCC phụ thuộc vào một loạt yếu tố: nhiệt độ cacbonat hoá, nồng độ canxi hidroxit trong huyền phù, hàm lượng tạp chất (chủ yếu là MgO), nhiệt độ nung vôi, nhiệt độ nước dùng để tôi vôi, sự có mặt của mầm kết tinh, cường độ khuấy trộn, sự có mặt của các chất phụ gia, nồng độ CO_2 trong pha khí và áp suất khí,.. [1,2,3]. Trong các yếu tố đã nêu, ảnh hưởng mạnh nhất đến chất lượng của sản phẩm chính là sự có mặt của các chất phụ gia, nồng độ và nhiệt độ cacbonat hoá. Trong vài năm trở lại đây do nhu cầu về chất lượng và khối lượng ngày càng tăng, đã có nhiều công trình nghiên cứu nhằm nâng cao chất lượng PCC, trong đó có xu hướng cải thiện điều kiện cacbonat hoá, như kiểm tra nhiệt độ cacbonat hoá [3-7], sử dụng các chất phụ gia vô cơ và hữu cơ [4-11]. Tuy vậy trong các công trình đã nêu chưa thông báo cụ thể ảnh hưởng của các chất phụ gia, đặc biệt là các chất phụ gia nhóm polisacarit như sacaroza và glucoza đến quá trình cacbonat hoá sữa vôi điều chế PCC.

Trong công trình này, chúng tôi đặt vấn đề khảo sát ảnh hưởng của các chất phụ gia là sacaroza và glucoza lên chất lượng của sản phẩm, chủ yếu là kích thước hạt và quá trình cacbonat hoá sữa vôi đã được nung từ đá vôi vùng Trảng Kênh - Thuỷ Nguyên - Hải Phòng.

2. Thực nghiệm

Các thuốc thử murexit, phenolphthalein, hoá chất sử dụng trong các thí nghiệm như complexon III, NaOH, HCl, sacaroza, glucoza đều là thương phẩm loại P của Merk. Canxi oxit (vôi) được sử dụng để pha huyền phù là loại sản phẩm thu được từ quá trình nung đá vôi vùng Trảng Kênh - Thuỷ Nguyên - Hải Phòng, có thành phần hoá học như đã nêu ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hoá học của vôi đã được nung từ đá vôi Trảng Kênh - Thuỷ Nguyên - Hải Phòng

Thành phần	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Các thành phần khác
Hàm lượng %	94.91	0.44	0.27	0.92	0.78	2.68

Sau khi tiến hành phản ứng giữa CaO với nước, huyền phù $\text{Ca}(\text{OH})_2$ được lọc qua lưới lọc có kích thước lỗ 0,125 mm để loại bỏ hết tạp chất rắn và kích thước hạt huyền phù trong các thí nghiệm là như nhau. Nồng độ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trong huyền phù được xác định bằng cách phân tích nồng độ Ca^{2+} theo phương pháp chuẩn độ complexon, chỉ thị murexit ở pH = 12. Khí CO_2 sử dụng cho quá trình cacbonat hoá được lấy từ bom CO_2 do Công ty Phân đạm Hà Bắc sản xuất.

Phổ XRD của các mẫu PCC được ghi trên máy SIEMEN D5005 với anot bằng Cu, nhiệt độ ghi phổ 25°C, góc 2θ : 10° đến 70°, với 0.030°/step. Các bức ảnh chụp trên kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electronic Microscopy - SEM) của sản phẩm được chụp trên máy JEOL JSM-5410LV (Nhật Bản).

Quá trình cacbonat hoá được tiến hành với tốc độ sục khí CO₂ là 2,7 lít/phút, tốc độ khuấy trộn 500 vòng/phút, thể tích huyền phù cho một lần khảo sát là 1000ml. Nhiệt độ ban đầu của huyền phù được điều chỉnh bằng máy điều nhiệt. Thời gian cacbonat hoá được tính từ lúc bắt đầu sục khí CO₂ cho đến khi huyền phù có pH < 8 (không xuất hiện màu hồng khi thêm phenolphthalein). Sau khi cacbonat hoá, sản phẩm PCC được lọc, rửa, sấy khô ở 100°C, nghiền trong cối mã não và được bảo quản trong bình hút ẩm.

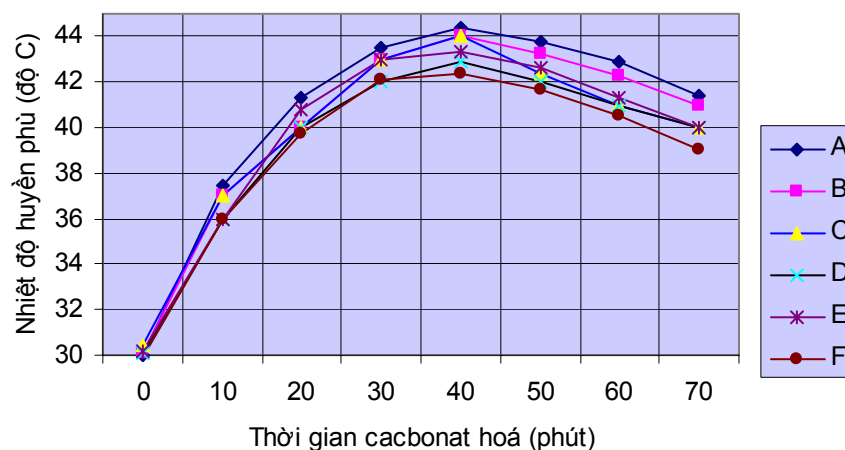
Độ kiềm dư trong sản phẩm được xác định theo phương pháp chuẩn độ với dung dịch chuẩn HCl chỉ thị phenolphthalein. Thành phần pha và kích thước hạt trung bình của sản phẩm PCC được xác định theo công thức Debey-Sherere từ phổ XRD [12]. Hình dạng và kích thước hạt PCC được quan sát và xác định trên các bức ảnh SEM.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ phụ gia sacaroza và glucoza

a) Phụ gia sacaroza

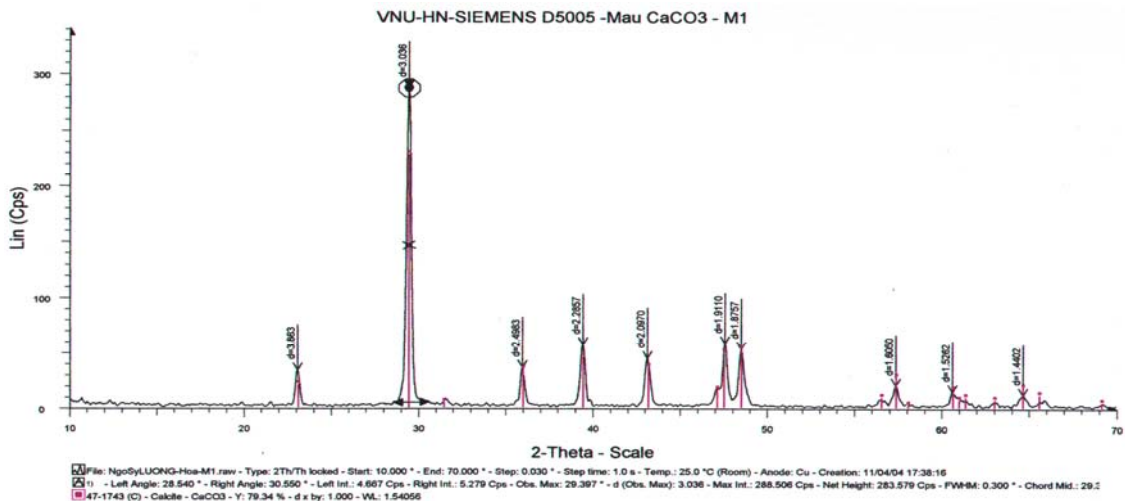
Khi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ sacaroza đến quá trình cacbonat hoá sữa vôi, nồng độ Ca(OH)₂ được duy trì 10%, nhiệt độ bắt đầu phản ứng 30°C, nồng độ sucaroza thay đổi: 0%, 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5% (% khối lượng tính theo Ca(OH)₂). Kết quả thực nghiệm thu được đưa ra trên hình 1.



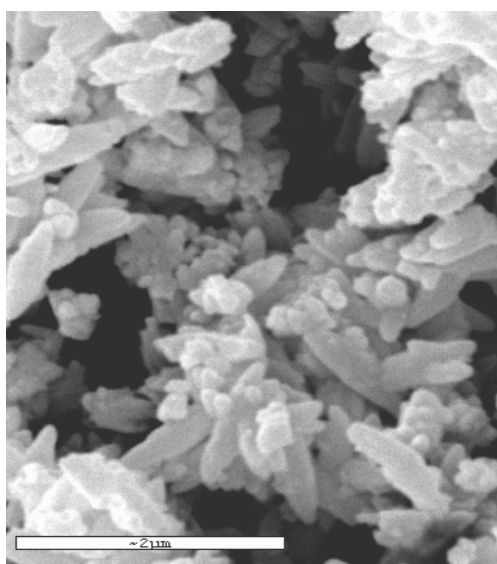
Hình 1. Biến thiên nhiệt độ huyền phù phụ thuộc vào nồng độ phụ gia sacaroza trong quá trình cacbonat hoá: (A: 0%; B: 0,1%; C: 0,2%; D: 0,3%; E: 0,4%; F: 0,5%)

Từ hình 1 có thể thấy rằng, khi nồng độ sacaroza tăng thì nhiệt độ cực đại của phản ứng giảm và thời gian phản ứng tăng lên tuy không nhiều (49, 53, 55, 56, 56, 57 phút tương ứng). Đồng thời, trong quá trình cacbonat hoá khi có mặt sacaroza, các huyền phù đều có xảy ra hiện tượng gel hoá và mức độ gel hoá của huyền phù tăng lên khi nồng độ sacaroza tăng. Chính sự gel hoá này đã ảnh hưởng đến quá trình cacbonat hoá, làm cho nhiệt độ huyền phù giảm xuống và thời gian phản ứng kéo dài thêm chút ít.

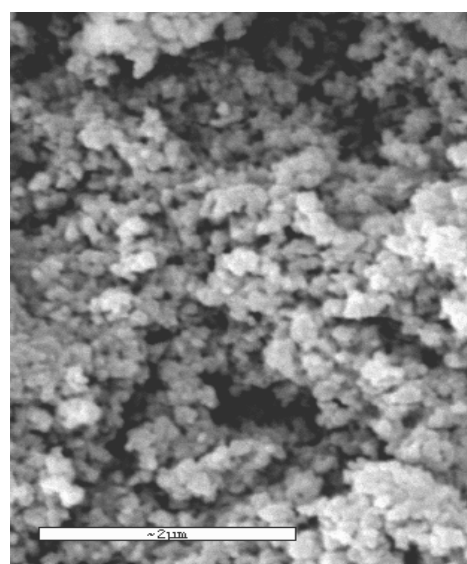
Phổ XRD của các mẫu PCC được điều chế không có phụ gia được đưa ra trên hình 2 và ảnh SEM được đưa ra trên hình 3(a). Từ các hình 2 và 3(a) có thể thấy rằng, sản phẩm PCC có cấu trúc tinh thể canxit đặc trưng ở dạng hạt mịn, có kích thước khoảng 1 - 1,5µm.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu PCC được điều chế ở nồng độ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10%, nhiệt độ ban đầu của huyền phù là 30°C và không có phụ gia



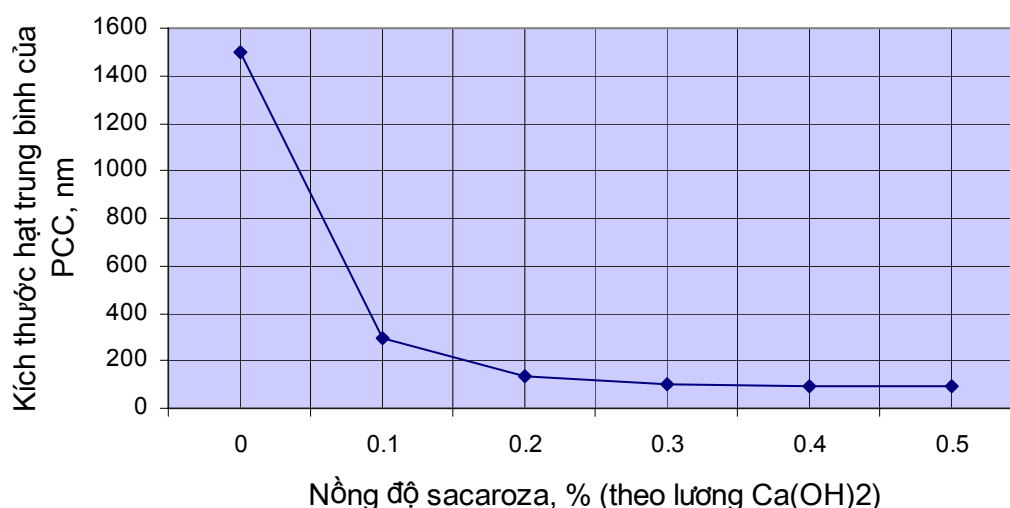
a



b

Hình 3. Ảnh SEM của mẫu PCC được điều chế ở nồng độ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10%, nhiệt độ ban đầu của huyền phù là 30°C khi không có phụ gia (a) và khi có 0,3% phụ gia sacaroza (b)

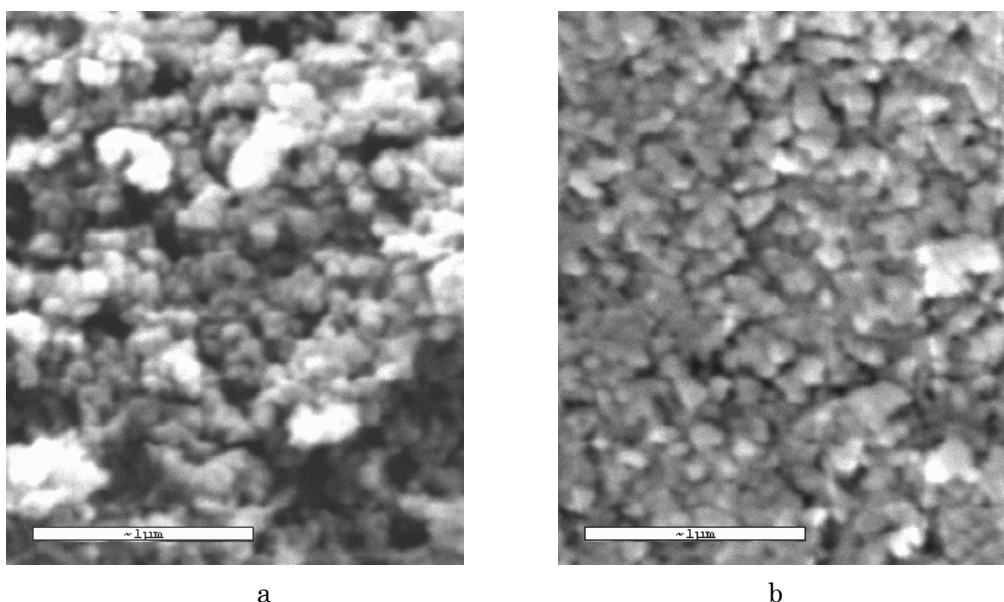
Phổ XRD của các mẫu PCC được điều chế ứng với trường hợp nồng độ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ là 10% và có mặt sacaroza với nồng độ 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% và 0,5% đã cho thấy, các mẫu PCC đều có cấu trúc tinh thể của canxit. Để so sánh ảnh hưởng của sự có mặt sacaroza đến kích thước hạt PCC, chúng tôi đưa ra các bức ảnh SEM chụp khi không có phụ gia (a) và khi có 0,3% phụ gia sacaroza (b). Có thể thấy rõ ràng, khi có mặt sacaroza, kích thước hạt PCC giảm rõ rệt. Sự phụ thuộc của kích thước hạt trung bình (tính theo công thức Debey-Sherere từ phổ XRD) vào nồng độ sacaroza được đưa ra trên hình 4. Từ hình 4 có thể thấy rằng, kích thước hạt trung bình của các mẫu PCC giảm mạnh khi có mặt phụ gia và gần như không đổi khi nồng độ phụ gia $> 0,3\%$.



Hình 4. Sự phụ thuộc của kích thước hạt PCC trung bình vào nồng độ sacaroza

b. Phụ gia glucoza

Các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của glucoza đến quá trình cacbonat hoá và chất lượng sản phẩm PCC được thực hiện tương tự như với sacaroza. Kết quả cho thấy, khi nồng độ chất phụ gia tăng thì nhiệt độ cực đại của phản ứng giảm dần và thời gian phản ứng tăng nhẹ, tương tự như trong trường hợp phụ gia là sacaroza. Phổ XRD của các mẫu PCC được điều chế ở nồng độ Ca(OH)₂ là 10%, nhiệt độ ban đầu 30°C và có mặt phụ gia glucoza cho thấy sản phẩm là tinh thể canxit. Kích thước trung bình của các hạt PCC cũng giảm dần khi tăng nồng độ glucoza. Trên hình 5 đưa ra ảnh SEM của mẫu PCC được điều chế bằng cacbonat hoá sữa vôi khi có mặt sacaroza và glucoza có cùng nồng độ là 0,3%.

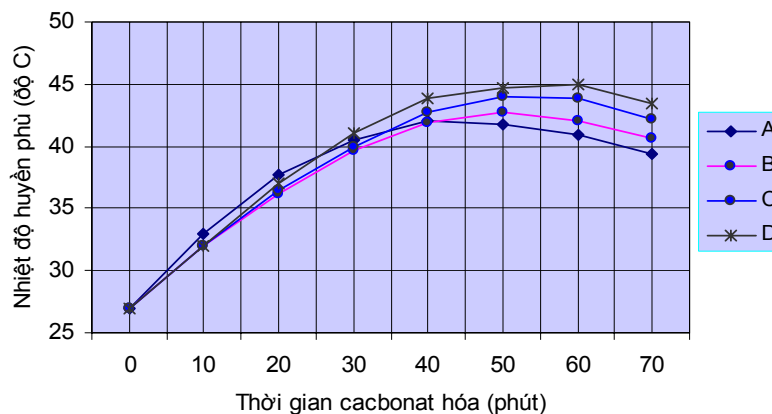


Hình 5. Ảnh SEM của mẫu PCC được điều chế khi nồng độ Ca(OH)₂ 10% và có 0,3% phụ gia sacaroza (a) và 0,3% phụ gia glucoza (b)

Từ hình 5 có thể thấy rằng, kích thước hạt PCC qua các ảnh SEM trong hai trường hợp là gần nhau, nhưng theo phổ XRD thì kích thước hạt PCC trung bình trong trường hợp của dung glucoza có bé hơn chút ít (95 nm trong trường hợp sử dụng glucoza và 105 nm trong trường hợp sử dụng sacaroza).

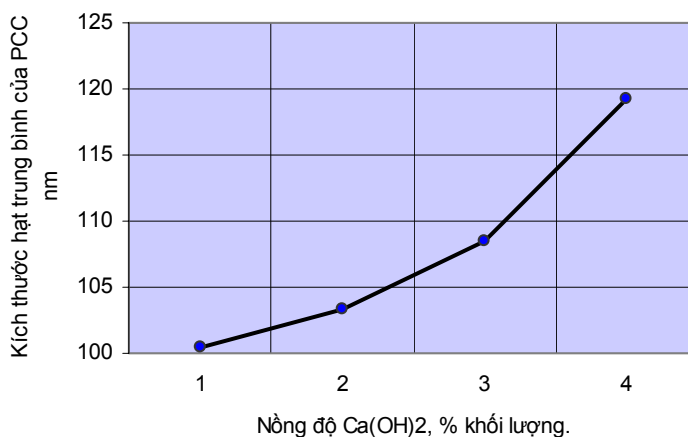
3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Ca(OH)_2 .

Kết quả thực nghiệm thu được khi nhiệt độ huyền phù bắt đầu phản ứng là 27°C ; nồng độ sacaroza cố định 0,3%; nồng độ Ca(OH)_2 thay đổi: 6%, 8%, 10%, 12% được đưa ra trên hình 6. Từ hình 6 có thể thấy rằng, khi nồng độ Ca(OH)_2 tăng thì nhiệt độ cực đại phản ứng tăng, đồng thời thời gian phản ứng cũng tăng theo. Ở nồng độ Ca(OH)_2 là 6% thì nhiệt độ phản ứng cực đại là thấp nhất, 42°C và thời gian phản ứng ngắn nhất, 40 phút. Ở nồng độ Ca(OH)_2 12% thì nhiệt độ phản ứng cực đại lớn nhất, $45,3^\circ\text{C}$ và thời gian phản ứng dài nhất, 60 phút.



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ Ca(OH)_2 đến biến thiên nhiệt độ huyền phù trong quá trình cacbonat hoá: A: 6%; B: 8%; D: 10%; D: 12%.

Trên hình 7 đưa ra kết quả khảo sát sự phụ thuộc của kích thước hạt PCC trung bình vào nồng độ của Ca(OH)_2 . Có thể thấy rằng, khi nồng độ Ca(OH)_2 tăng trong khi các điều kiện khác của quá trình cacbonat hoá không đổi thì kích thước hạt trung bình tăng lên chút ít.

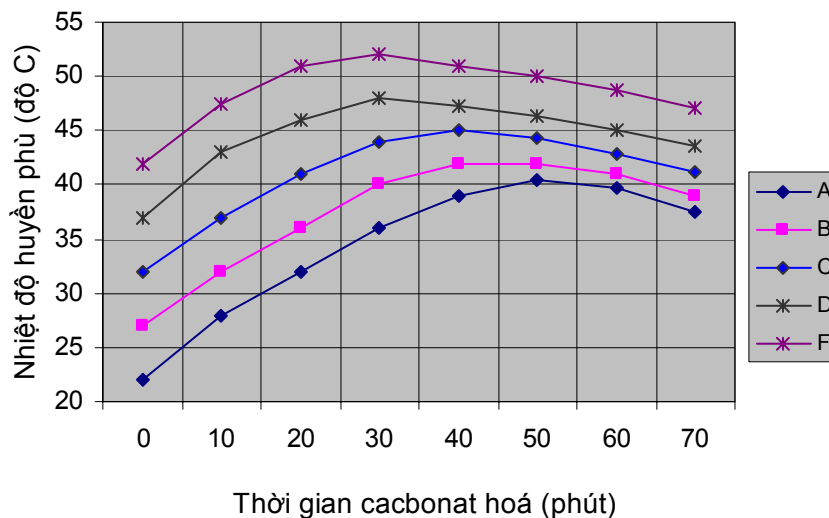


Hình 7. Sự phụ thuộc của kích thước hạt trung bình vào nồng độ Ca(OH)_2 trong huyền phù

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ huyền phù

Các thí nghiệm được tiến hành trong điều kiện: thể tích huyền phù 1000ml; tốc độ khuấy 500 vòng/phút, tốc độ sục khí 2,7l/phút, nồng độ Ca(OH)_2 8%, nồng độ saccaro 0,3%. Huyền phù sau khi điều chế được lọc qua lưới lọc có kích thước lỗ 0,125 mm để loại bỏ hết tạp chất rắn và có kích thước hạt trong các thí nghiệm là như nhau. Nhiệt độ ban đầu của

huyền phù được duy trì bằng máy điều nhiệt ở các giá trị 22°C, 27°C, 32°C, 37°C, 42°C. Kết quả thực nghiệm thu được đưa ra trên hình 8.



Hình 8. Sự phụ thuộc của thời gian phản ứng vào nhiệt độ ban đầu của huyền phù

Từ hình 8 có thể thấy rằng, khi nhiệt độ bắt đầu tham gia phản ứng của huyền phù Ca(OH)_2 tăng dần thì nhiệt độ cực đại của phản ứng cũng tăng theo. Thời gian cacbonat hoá thay đổi tương ứng với sự tăng nhiệt độ trên như sau: 40, 42, 44, 47, 50 phút. Như vậy khi tăng nhiệt độ huyền phù thì thời gian phản ứng kéo dài, điều này có thể là do độ tan của CO_2 trong dung dịch bị giảm khi nhiệt độ tăng. Kết quả ghi phổ XRD cho thấy, các mẫu PCC gồm các tinh thể canxit, có kích thước hạt biến đổi không theo quy luật, nhưng nhìn chung có xu hướng tăng lên khi nhiệt độ tăng. Như vậy không nên thực hiện quá trình cacbonat hoá ở nhiệt độ cao.

Trong quá trình điều chế PCC, nhiệt độ làm tăng độ tan của CaCO_3 , nhưng lại làm giảm độ tan của CO_2 . Vì vậy về mặt động học tác động của nhiệt độ lên quá trình cacbonat hoá không phải đơn giản một chiều.

4. Kết luận

Sự có mặt của các phụ gia saccaroza và glucoza với nồng độ từ 0 ÷ 0,3% trong sữa vôi đã làm giảm mạnh kích thước hạt trung bình của sản phẩm PCC. Việc giảm nồng độ Ca(OH)_2 trong huyền phù (trong khoảng từ 12% đến 6%) cũng có tác dụng làm giảm kích thước hạt của PCC, nhưng không nhiều. Việc tăng nhiệt độ của huyền phù dẫn đến kéo dài thời gian cacbonat hoá và có ảnh hưởng phức tạp đến kích thước hạt của PCC, vì vậy không nên thực hiện quá trình cacbonat hoá ở nhiệt độ cao.

Khi tiến hành cacbonat hoá sữa vôi trong điều kiện tốc độ khuấy 500 vòng/phút, tốc độ sục khí 2,7l/phút, thể tích huyền phù 1000ml với nồng độ Ca(OH)_2 8% ÷ 10%, nồng độ chất phụ gia sacaroza và glucoza 0,3%, nhiệt độ ban đầu của huyền phù 27°C ÷ 30°C, sản phẩm PCC thu được ở dạng tinh thể canxit có độ mịn rất cao (kích thước hạt trung bình 90 ÷ 120nm).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Đình Luỹ, *Sản xuất bột nhẹ ở Việt Nam và trên thế giới*, Viện thông tin KHKT- Bộ Công nghiệp nặng, Hà Nội, 1993.
2. Jesus Garcia Carmona, Jaime Gomez Morales, Morphological control of precipitated calcite obtained by adjusting the electrical conductivity in the Ca(OH)_2 - CO_2 - H_2O system, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 249, Issues 3-4, 2003, pp. 561-571.
3. Jesus Garcia Carmona, Jaime Gomez Morales, Rhombohedral-scalenohedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system Ca(OH)_2 - CO_2 - H_2O , *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 261, Issue 2, 15 May 2003, pp.434-440.
4. Eva Loste, Rory M. Wwilson, The rol of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 254, Issues 1-2, June 2003, pp. 206-218.
5. Jimenez - Lopez, Alejandro Rodriguez – Navarro, Influence of Lysozyme on the precipitation of calcium carbonate: a kenitic and morphologic study, *Geochimica et Cosmochica Acta*, Vol. 67, Issue 9, 1 May 2003, pp. 1667-1676.
6. Karl-Johan Wesstin, Precipitation of calcium carbonate in the presence of citrate and EDTA, *Desalination*, Vol. 159, Issu 2, 10 October 2003, pp107-118.
7. Patent JP 11335119 (A) (1999). Nishiguchi Hiroyuki, Shimono Kazusa. Preparation of aqueous slurry of light calcium carbonate. Date Publication 1999-12-07.
8. Penti Virtanen, Apparatus and process for the preparation of precipitated calcium carbonate, *Patent WO 98/41475 (1998)*, Date Publication 1998.09.24.
9. Richard Donald, Process for the preparation of dicrete particles of calcium carbonate, *Patent WO 97/20771 (1997)*, Date Publication 12 June 1977.
10. Wen Y., L. Xiang, Synthesis of plate-like calcium carbonate via carbonation route. *Materials Letters*, Vol. 57, Issues 16-17, May 2003, pp 2565-2571.
11. Xiang L, Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate,. *Powder Technology*, Vol. 126, Issue 2, 4 July 2002, pp129-133.
12. A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Freeman, Sanfrancisco, 1963.