

# Kalcium-karbonát előállítására papíripari tömítőanyag használatra

## Synthesis of Calcium Carbonate Particles as Loading Material for Paper Industry

## Obținerea carbonatului de calciu utilizabil ca umplutură în industria hârtiei

Dr. HARJA Maria<sup>1</sup>, Dr. SZÉP Al. Sándor<sup>2</sup>, Dr. BARBUTA Marinela<sup>3</sup>,  
Dr. CIOCÎNTĂ Ramona Carla<sup>1</sup>, Dr. CIOBANU Maria<sup>1</sup>

<sup>1</sup> „Gh. Asachi” Műszaki Egyetem, Vegyész- és Környezetmérnöki Kar,  
Iași, Bd. Prof. dr. docent D. Mangeron 73, RO-700050

<sup>2</sup> Sapiientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem Kolozsvár, Műszaki Tudományok Intézete,  
Csíkszereda, Szabadság tér 1, RO-530104, alszep@sapiientia.siculorum.ro

<sup>3</sup> „Gh. Asachi” Műszaki Egyetem, Építésmérnöki Kar,  
Iași, Bd. Prof. dr. docent D. Mangeron 47, RO-700050,

### ABSTRACT

*Calcium carbonate is the most widely used mineral in the paper-, plastics-, paints- and coatings industries, both as a filler – and due to its special white color – as a coating pigment. The precipitated calcium carbonate (PCC) has also a great market as food additive. From the well known three polymorphic crystalline forms – calcite, aragonite and vaterite – the first one presents great interest as filler in the paper industry. The crystal shape, size and morphology are fundamental in all technical applications. From this reason, we are investigating experimentally the effect of temperature, reactive concentrations and ratio, also the rotation speed on the particle size of PCC formed by double exchange. The particle size distribution was determined using a laser technique, the morphology of the calcium carbonate particles was investigated with scanning electronic microscopy (SEM). The synthesized and characterized PCC was used as paper filler by loading. The obtained paper properties were determined in relation to the used PCC characteristics.*

### ÖSSZEFOGLALÁS

*A kalcium-karbonát egyike a leggyakrabban felhasznált papír-, műanyag- és – fehér színének köszönhetően, – festékipari tömítő- és pigment-nyagoknak. Ugyanakkor a szintetikus, kicsapott kalcium-karbonát, nagy piacnak örvend, mint élelmiszeripari adalékanyag. A három jól ismert kristálmódosulathoz – kalcit, aragonit és vaterit – az első a legfontosabb, mint papíripari tömítő anyag. Bármely ipari alkalmazásban fontos szerepe van a kristály típusának, alakjának és méretének. Épp ezért vizsgáltuk a különböző paraméterek hatását – hőmérséklet, reagens koncentráció és arány, keverő fordulatszám – a cserebomlási reakcióban kicsapódott kalcium-karbonátra. A kristálméretet és eloszlást lézertechnikával, míg a kicsapódott kalcium-karbonát alakját pásztázó elektronmikroszkópos technikával határoztuk meg. A keletkezett (és jellemző) kalcium-karbonátot papír előállításra használtuk, végül meghatároztuk a különböző kalcium-karbonát mintából előállított papír minőségi tulajdonságait.*

**Kulcsszavak:** kalcium-karbonát, morfológia, részecskeméret, cserebomlási reakció, papírtömítő

### 1. BEVEZETÉS

A kalcium-karbonát a papír-, a műanyag-, a festék- és bevonatok iparban legszélesebb körben alkalmazott ásványi anyagok egyike. Főleg töltőanyagként, és sajátos fehér színe következtében, mint pigment használják [1-3]. A papíriparban, ahol a magas fényerő és a fényszórás jellemzőit értékelik, olcsó töltőanyagként alkalmazzák, főleg a fényes, sima papír előállításában [4-6]. Ugyanakkor a kalcium-karbonát a festékipar kedvelt pigmentje, hisz több mint 30%-os részaránya is lehet a festékben. Ugyancsak széles körben alkalmazzák ragasztók töltő- illetve tömítőanyagaként [7, 8]. A kalcium-karbonát leggyakoribb kristályváltozatai a kalcit és aragonit. A vaterit kevésbé stabil polimorf változat, amely általában kis mennyiségben keletkezik [9]. A kalcit

a környezeti hőmérsékleten és nyomáson termodinamikailag stabilabb, mint az aragonit. Hasonló kristályszerkezetűek, mivel a kalcium-ionok szinte ugyanabban a rácspozícióban (001) találhatóak mindkét változat esetében [10]. A fő különbséget a két polimorf változat között a karbonát-ionok helyzete adja.

A papíriparban szuszpenzió előállítására a kalcit kristályformát kedvelik. Ezt a kristályváltozatot a természet nagy bőségben szolgálja mészkő, márvány és kréta formájában. E három közül a kréta messze a legpuhább és a legkönnyebben alakítható töltőanyag.

A töltőanyagként alkalmazott természetes kalcium-karbonát minősége javult az évek során, hisz a termelők képesek a kívánt, szűk szemcseméret-tartományba beillő és kevés kvarchomokot tartalmazó mellékanyag előállítására. Vegyi úton azonban sokkal stabilabb alakú, szűkebb szemcse-méret-tartományú, egynemű töltőanyagot lehet előállítani. Épp ezért a természetes kalcium-karbonát féleségek mellett egyre nagyobb mennyiségben használják a kicsapott kalcium-karbonátot (PCC). Számos tanulmány kimutatta, hogy a PCC tulajdonságai, mint például a részecskeméret és alak, erősen függ a kicsapási folyamat paramétereitől [2, 11-13]. A nagymennyiségű kicsapott kalcium-karbonát előállítása két módszeren alapszik [14-18]. Egyik a cserebomlási reakció, amelyben a kalcium-klorid vagy kalcium-nitrát oldatot nátrium-karbonát vagy ammónium-karbonát oldattal kezelik, a másik pedig a mésztej illetve az oltott mész szuszpenzió széndioxiddal való telítése.

A PCC előállítása történhet egyéb, vízben oldódó kalcium-sók alkalmazásával is különböző szerves adalékanyagok jelenlétében [1, 19-22]. Az oltott mész szuszpenzióra alapuló módszer esetében, a körülményektől függően, a csapadék lehet kalcit, aragonit vagy vaterit. Formájukat tekintve, a részecskék lehetnek akár rozetta, romboéderes, vagy más formájúak. Amikor a csapadék aragonit kristályos kalcium-karbonát, akkor a részecskék általában túszerű formát öltenek. Meg kell jegyezni, hogy bár e módszer elég egyszerű – ha jó minőségű mészkővel dolgozunk –, ellenben a kristályméret és kristályféleség elég nehezen szabályozható.

Ebben a tanulmányban a kalcium-karbonát nanorészecskék szintéziséhez vegytiszta kalcium-klorid és nátrium-karbonát vizes oldatát használtuk. Kísérleteink során vizsgáltuk a reaktív adagolási aránynak és a koncentráció hatását a nukleáció kezdetére valamint a keletkezett kristályok morfológiájára, meghatározott keverési intenzitáson és hőmérsékleten. Ugyanakkor követtük az irodalomban jelzett agregáció megjelenését is [23] különböző reakciókörülményeken.

A kicsapásos módszerrel előállított kalcium-karbonát nanorészecskéket laboratóriumszintű papírgyártáshoz alkalmaztuk, meghatározva a részecskék morfológiájának és méretének hatását a papír minőségére.

## 2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A kísérleteink két célt követtek, egyrészt a kalcium-karbonát nanorészecskék előállítási körülményeinek meghatározását, másrészt felmérni a jellemzett tömítő anyag alkalmasságát a papír előállítására és befolyását annak tulajdonságaira.

**A kalcium-karbonát szintézise:** a kalcium-karbonát szintézisére cserebomlási reakción alapuló módszert alkalmaztunk. A szintézist laboratóriumi üstreaktorban végeztük, az 1. táblázatban feltüntetett körülményeken. A keletkezett kalcium-karbonát jellemzésére IR-spektrometriás, termogravimetriás és vegyi elemzési módszereket alkalmaztunk. Mivel a papír előállításában fontos szerep hárul a részecskék alakjára és annak méretére, elektronikus mikroszkópiával (SEM Vega Tescan a 30 kV) meghatároztuk a kalcium-karbonát alakját és méretét. A szemcseméret-eloszlást, az aglomerátumok roncsolása után, egy SALD-7001 típusú lézeres difraktométerrel határoztuk meg.

**A papír előállítása és jellemzése:** A papír előállításra a Valley Hollander típusú homogénezőbe 30 °SR minőségre beállított cellulóz szuszpenzióba, keverés közben, beadagoltuk a lemerített kalcium-karbonátot, biztosítva a paszta-minta szárazanyagra számított 30%-os CaCO<sub>3</sub>-tartalmát. Majd a Rapid-Köthen típusú készülékben előállítottuk a 70 mg/m<sup>2</sup> fajlagos tömegű papírt, és jellemeztük azt.

1. táblázat. A kalcium-karbonát előállítás körülményei.

Minta	Reakció paraméter			Fordulatszám min <sup>-1</sup>	Reagens arány
	C <sub>CaCl<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> g/L	C <sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> <sup>0</sup> g/L	T, °C		
A1	80	90	80	500	0,88
A2	250	90	80	500	2,77
A3	80	190	80	500	0,42
A4	250	190	80	500	1,31
A5	165	140	55	100	1,17
A6	250	190	30	100	1,31

**Anyagok:** cellulóz szuszpenzió, kalcium-karbonát

**Mérések:** Az előállított papírlapokat 24 órán át 50% relatív nedvességű környezetben előkezeltük, majd ezt követően meghatároztuk a kalcium-karbonát összetételt az 1999 TAPPI vizsgálati módszerek szerint (TAPPI Standard - T413). A papír fényességét és áttetszőségét az L&W Elrepho 2000 típusú spektrofotométerrel mértük az ISO 2471 szabvány szerint. A papír szilárdsági tulajdonságai közül az önszakadási hosszúságot az Instron-műszerrel az ISO 1924 szabvány szerint, az átszűrési tényezőt Schopper-Dale készülékkel az ISO 2758 szabvány szerint mértük.

### 3. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉS

A laboratóriumi körülmények között előállított és kondicionált papírlapok fizikai és mechanikai tulajdonságait mérve, meghatároztuk a főbb jellemzőket (lásd a 2. táblázatot).

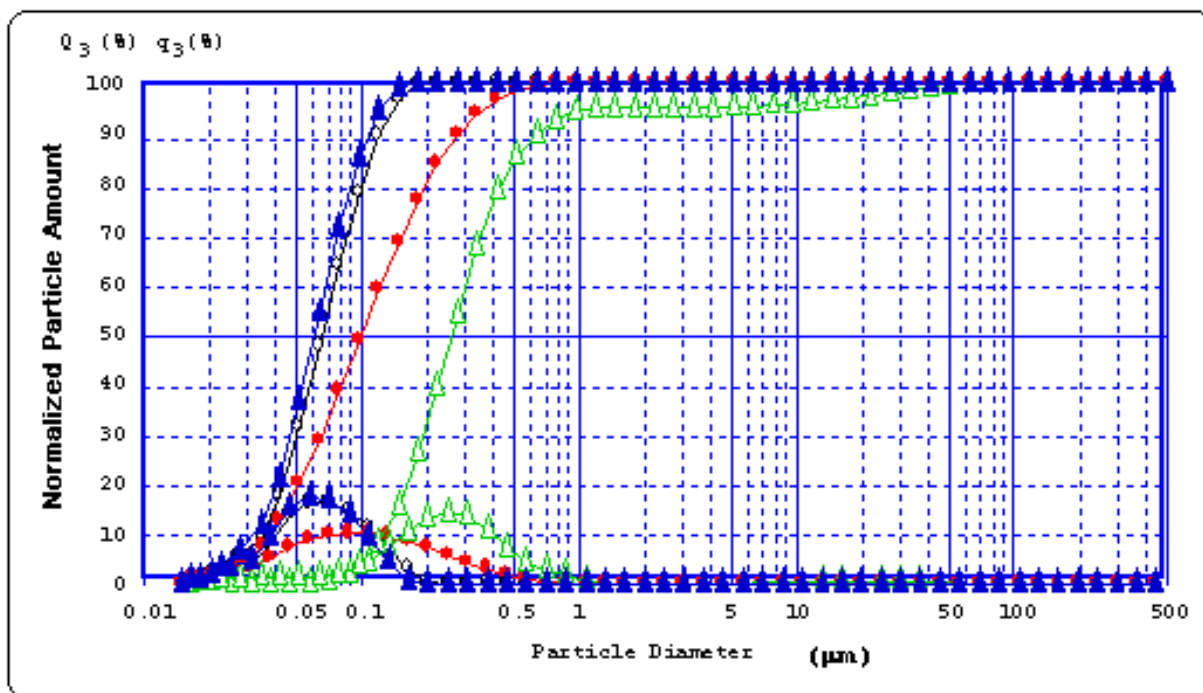
2. táblázat. A papír jellemzői.

Minta	Fajlagos tömeg g/m <sup>2</sup>	Vastagság mm	Sűrűség kg/m <sup>3</sup>	CaCO <sub>3</sub> %	Fehérség %	Áttetszőség %	Önszakadási hossz, m	Átszűrési tényező kPa.m <sup>2</sup> /g
A0	72,12	0,10	655	0,37	82,56	82,36	6526	3,81
A1	72,72	0,12	606	7,63	87,98	85,26	5692	3,61
A2	71,39	0,12	595	7,90	91,00	87,52	4912	3,39
A3	72,30	0,12	602	7,92	91,40	85,33	4615	3,61
A4	72,19	0,12	602	7,85	89,70	86,56	5565	3,50
A5	71,21	0,12	593	7,76	89,40	83,82	4030	3,24
A6	71,67	0,12	645	8,00	89,80	87,15	3875	2,99
ISO	70 ±4%	0,089±4	714	15	89,00	88,00	>3000	

Elemelve a 2. táblázatban feltüntetett adatokat látható, hogy a fajlagos tömeg és a vastagság kivételével a szabványok előírásainak megfelelnek. A kisebb sűrűség azzal magyarázható, hogy a kísérleti körülményeken a cellulózpasztában megtartott kalcium-karbonát csak a 8%-ot érte el. A papír fehérsége is függött a töltőanyag minőségétől, a legnagyobb fehérséget az A2 és A3 mintákból származó kalcium-karbonát biztosította. A papír áttetszőségét illetően a legjobb minőséget az A2 minta, a legrosszabbat az A5 minta biztosította.

A szakadás hossz szempontjából a legjobb papírsáv az A1-es, míg a leggyengébb az A6-os mintára jellemző.

Mint várható volt, a papír minőségét a kalcium karbonát szemcsemérete befolyásolta. A szemcseméret eloszlás eléggé változó, amint ezt az 1. ábra is tükrözi. A 3. táblázatban feltüntetett adatok szerint látható, hogy az A5 és A6 minták esetében, amelyeket alacsonyabb fordulatszámon állítottunk elő, az átlagos szemcseméret nagyobb, mint a többi, magasabb fordulatszámon nyert PCC esetében.

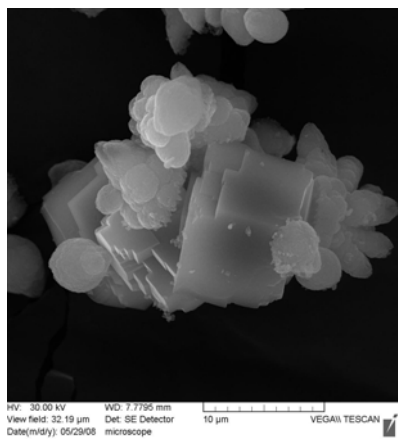


1. ábra  
A kalcium-karbonát minták szemcseméret-eloszlása.

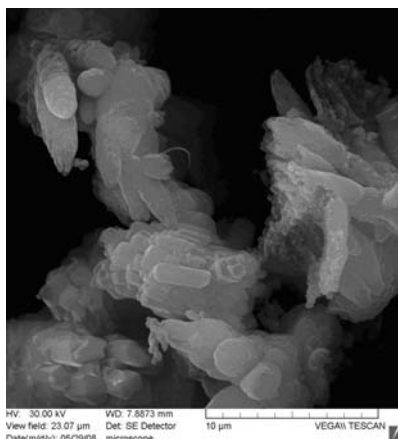
2. táblázat. A karbonát minták szemcseméret jellemzői.

Minta	$D_{\text{medián}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{\text{modusz}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{\text{átlag}}$ ( $\mu\text{m}$ )	Szórás (%)	$D_{25\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{75\%}$ ( $\mu\text{m}$ )
A1	0,066	0,058	0,065	0,213	0,047	0,066	0,093
A2	0,101	0,108	0,102	0,331	0,059	0,101	0,176
A3	0,262	0,250	0,310	0,493	0,179	0,262	0,394
A4	0,061	0,058	0,060	0,203	0,044	0,061	0,084
A5	0,490	0,203	0,954	0,726	0,212	0,490	0,582
A6	0,474	0,466	0,476	0,045	0,445	0,474	0,506

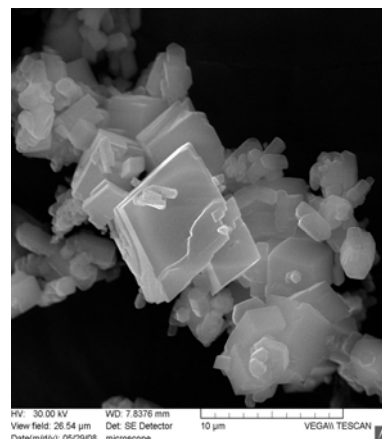
Laboratóriumi körülmények között szintetizált kalcium-karbonát 0,5  $\mu\text{m}$  alatti részecske méretet mutat. A papír előállításban a töltőanyag másik nagyon fontos jellemzője, a részecskék alakja. A papírgyártók sajátos elvárásait elég nehéz biztosítani, mivel a részecskék alakját nagyon sok paraméter befolyásolja, köztük nagy fontossággal bír az oldatok koncentrációja, a keverés intenzitása, a hőmérséklet, a reagensek aránya [24], kristálynövekedést befolyásoló segédanyagok és azok koncentrációja [6]. A szintézis paramétereinek befolyását elemezve, meghatároztuk a különböző körülményeken előállított részecskék alakját. Ahogy a 2. ábrán lévő képek is mutatják, a laboratóriumi körülményeken előállított részecskék nem csak gömb alakúak, hanem a gömb alakú részecskék mellett tartalmaznak romboéderes részecskéket is. Ez főleg a 3. ábrán, az A1 és A4 minták SEM képein jól látható. Meg kell jegyezni azonban, hogy annak ellenére, hogy nem minden részecske gömbszerű, a bemutatott minták esetében jó mechanikai tulajdonságú papírt sikerült előállítani. Az A5 minta esetében, amikor alacsony áttetszőséget mértünk, a SEM képek azt mutatják, hogy itt az agglomerátumok dominálnak (lásd a 4. ábrát). Meg kell jegyezni azonban, hogy annak ellenére, hogy nem minden részecske gömbszerű, a bemutatott minták esetében jó mechanikai tulajdonságú papírt sikerült előállítani. Az A5 minta esetében, amikor alacsony áttetszőséget mértünk, a SEM képek azt mutatják, hogy itt az agglomerátumok dominálnak (lásd a 4. ábrát).



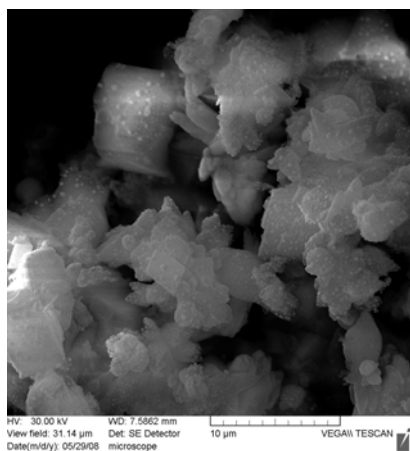
A1



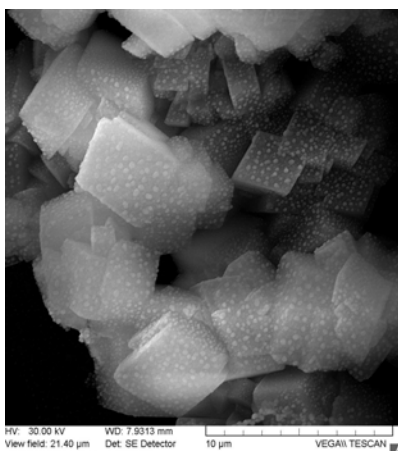
A2



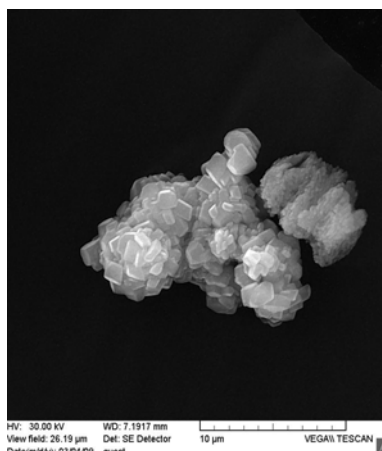
A3



A4

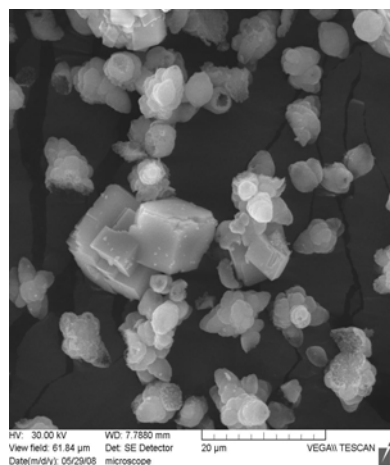


A5

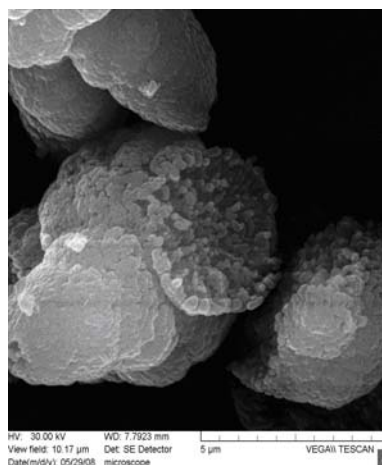
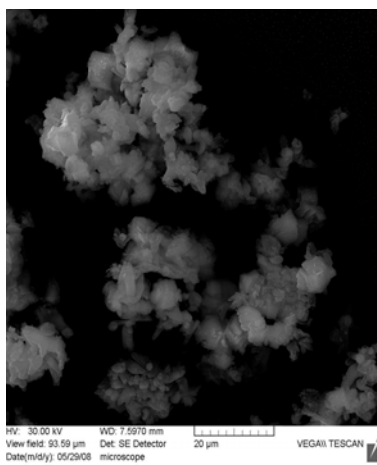


A6

2. ábra  
A minták SEM képei



3. ábra  
A minták SEM képei.



4. ábra  
Az A5 minta SEM képe.

Méréseink az mutatják, hogy nem egyedül a koncentráció a befolyásoló tényező, hanem a reagensek aránya is fontos a részecskék alakjára és méretére nézve. Így, ha a  $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}]$  arány kisebb, mint 0,5 vagy  $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}] > 2$  a részecskék rombusz alakúak, egy körüli arány estében (0,88-1,31), 80 °C hőmérsékleten szemcse keveréket kapunk, míg 1,17 kalcium/karbonát arány esetében 50 °C hőmérsékleten romboédes és gömbszerű nanorészecskéket sikerült előállítani.

## KÖVETKEZTETÉSEK

- A kettős csere módszer sikeresen alkalmazható PCC előállításra.
- A programozott kísérleti körülmények között keletkezett kalcium-karbonát átlagos szemcsemérete kisebb, mint 0,5 mikrométer.
- A kísérleti feltételek függvényében a keletkezett kalcium-karbonát részecskék alakja változik, kezdve a romboédesestől egész a gömb alakúig.
- Az eredmények azt mutatják, hogy a gömb alakú részecskék nem mások, mint aggregát kalcium-karbonát nanorészecskék.
- A PCC morfológiája függ a reagens aránytól, pontosabban a kalcium és karbonát ionok koncentrációjától. Amikor a  $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}] < 0,5$  vagy  $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}] > 2$ , akkor a romboédes forma dominál. Egy körüli érték esetében (0,88-1,31) 30 °C hőmérsékleten a gömb alakú részecskék, 80 °C hőmérsékleten a keverék dominál.
- Abban az esetben, amikor a részecskék mérete elüt a gömb alaktól, a cellulóz paszta tömítő anyag retenciója kicsi, de amikor az agglomerátumok dominálnak, a papír áttetszősége alacsony.
- A PCC alkalmazásával jó fehérség és áttetszőség érhető el.

## IRODALOMJEGYZÉK

- [1] C. Wang, J. Zhao, X. Zhao, H. Bala, Z. Wang, *Powder Technol.*, 2006, 163, 3, p. 134-138.
- [2] G. Wu, Z. Wang, S. Zhu, J. Wang, *Powder Technol.*, 2007, 172, 2, p. 82-88.
- [3] M. Harja, I. Crețescu, L. Rusu, R.C. Ciocîntă, *Rev. Chim.*, 2009, 60, 12, p. 1258-1263.
- [4] J. Chen, L. Xiang, *Powder Technol.*, 2009, 189, p. 64-69.
- [5] L. Hu, P. Dong, G. Zhen, *Mater. Lett.*, 2009, 63, p. 373-375.
- [6] M. Harja, R.C. Ciocîntă, I. Crețescu, M. Apostolescu, M. Bărbuță, *Rev. Chim.*, 2009, 60, 10, p. 1025-1031.
- [7] P. Obrocea, E. Bobu, *Bazele fabricării hârtiei*, 1993, vol. I, Lit. Univ. Tehn. Gh. Asachi Iași.
- [8] H. Gerteiser and M. Laufmann, *The Effect of Natural Ground CaCO<sub>3</sub> on Wood-free Papermaking Process and Paper Quality*, Pira Sem., London, 1987.
- [9] G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *Science*, 1996, 271, p. 67.
- [10] F. Lipmann, *Sedimentary Carbonate Minerals*, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- [11] H. Kawaguchi, H. Hirai, K. Sakai, S. Sera, T. Nakajima, Y. Ebisawa, K. Koyama, *Colloid Polym. Sci.*, 1992, 270, p. 1176.
- [12] Haria-Bala, X. Ding, Y. Guo, Y. Deng, C. Wang, M. Li, Z. Wang, *Mater. Lett.*, 2006, 60, p. 1515-1518.
- [13] C. Shivkumara, P. Singh, A. Gupta, M.K.S. Hegde, *Mat. Res. Bul.*, 2006, 41, p. 1455-1462.
- [14] A.J. Xie, Y.H. Shen, C.Y. Zhang, Z.W. Yuan, X.M. Zhu, Y.M. Yang, *J. Crystal Growth*, 2005, 285, p. 436-443.
- [15] P. Wan, H. Tong, Z. Zh, X. Shen, J. Yan, J. Hu, *Mat. Sci. Eng. A.*, 2007, 458, p. 244-248.
- [16] F. Guo, Y. Li, H. X. Xu, G.Q. Zhao, X.J. He, *Mater. Lett.*, 2007, 61, p. 4937-4939.
- [17] M. Harja, L. Rusu, R.C. Ciocîntă, A.I. Simion, *Env. Eng. Manag. J.*, 2010, 1, (accepted, in print).
- [18] L. Istrati, M. Harja, G. Ciobanu, L. Gavrilă, *Actes du troisième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée CoFrRoCA*, Slănic Moldova, Roumanie, 2004, p. 559-560.
- [19] A.M. Belcher, X.H. Wu, R.J. Christensen, P.K. Hansma, G.D. Stucky, D.E. Morse, *Nature* 1996, 381, p. 56.
- [20] R. Lakshminarayanan, S. Valiyaveetil, G.L. Loy, *Cryst. Growth Des.*, 2003, 3, p. 953.
- [21] P.K. Ajikumar, R. Lakshminarayanan, S. Valiyaveetil, *Cryst. Growth Des.*, 2003, 20, p. 1.
- [22] N. Wada, K. Yamashita, T. Umegaki, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 212, p. 357.
- [23] S. Mann, B.R. Heywood, S. Rajam, J.D. Birchall, *Nature*, 1988, 334, 25, p. 692.
- [24] Al. Szép, M. Bucevschi, Gh. Mihăilă, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chimia*, 1991, 1-2, p. 64.