

Proces dobijanja stabilne disperzije kalcijum-karbonata za potrebe papirne industrije

ALEKSANDAR D. MARINKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

NATAŠA Z. TOMIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

MARIJA M. VUKSANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

MAJA D. GAJIĆ-KVAŠČEV, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

MILUTIN M. MILOSAVLJEVIĆ, Univerzitet u Prištini,

Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica

Stručni rad

UDC: 676.026

DOI: 10.5937/tehnika1806762M

U radu je opisana optimizacija tehnološkog procesa dobijanja stabilne disperzije kalcijum-karbonata (CaCO_3) po standardima koje propisuje papirna industrija. Razlog korišćenja CaCO_3 u proizvodnji papira je njegova niska cena u odnosu na celulozna vlakna i njegova sposobnost da poboljša svojstva konačnog proizvoda. Međutim, CaCO_3 je alkalni punilac koji ima relativno lošu hemijsku stabilnost i može značajno uticati na karakteristike papira. Iz tog razloga je neophodno optimizovati tehnologiju dobijanja stabilne disperzije CaCO_3 sa vrednostima srednje veličine čestica u opsegu $1 \mu\text{m} < D_{sr} < 2 \mu\text{m}$, pH vrednosti 9,7 i viskoziteta $\eta < 300 \text{ mPas}$. Sintetisani su dispergatori iz otpadnog poli(etilentereftalata) (PET-a): diglicerintereftalata (DGTP) (dispergator – D1) i dietilenglikoltereftalata (DEGTP) (dispergator – D2) koji su pored komercijalnog – natrijum-tripolifosfata (Na-TPP – D3) korišćeni u procesu mlevenja. Stabilizacija pH vrednosti je uspostavljena sa dodatakom glicin/NaOH – pufera što je omogućilo dobijanje disperzije standardnih vrednosti veličina čestica, pH vrednosti, viskoznosti i stabilnosti.

Ključne reči: kalcijum-karbonat, perl-mlin, mlevenje, disperzija, stabilnost

1. UVOD

Kalcijum-karbonat je jedan od najzastupljenijih minerala, koji zbog svojih svojstava ima primenu u građevinarstvu, kao punilac u raznim materijalima, bojama, plastičnoj industriji, industriji guma i papira [1-3]. Kristalizacija kalcijum-karbonata se detaljno proučava decenijama, čime je ovaj mineral privukao naučne i industrijske interese. Karakteristike i primena kalcijum-karbonata zavise od morfologije, polimorfnosti, veličine čestica i hemijske čistoće kristala. Kalcijum karbonat kristališe u tri polimorfne modifikacije: kalcit, aragonit i vaterit. Kalcit ima robmoedarsku, ara-

gonit ortorombičnu a vaterit heksagonalnu kristalnu strukturu [4]. Prednosti korišćenja kalcijum-karbonata u papirnoj industriji su: belina [5], male dimenzije čestice [6] i značajno poboljšanje izgleda papira. Najznačajnije prednosti kalcijum-karbonata su te što se sa njim može kontrolisati sagorevanje papira i može se efikasno poboljšati propustljivost vazduha i transparentnost papira. Dakle, kalcijum-karbonat je idealan punilac papira [7].

Međutim, kalcijum-karbonat je i alkalni punilac koji ima relativno lošu hemijsku stabilnost; u kiselim uslovima se lako raspada na gasoviti ugljen-dioksid stvarajući mehure, zatim se povećava pH suspenzije, menja se veličina čestica i otežava se proizvodnja papira. Kalcijum-karbonat se koristi u dva oblika kao punilac u proizvodnji papira: kao granulirani kalcijum-karbonat (eng. Ground Calcium Carbonate, GCC) i taložni kalcijum-karbonat (eng. Precipitated Calcium Carbonate, PCC). Kod GCC oblik čestica je nepravilan

Adresa autora: Aleksandar Marinković, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karmegijeva 4

e-mail: marinko@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 12.07.2018.

Rad prihvaćen: 29.11.2018.

sa hrapavom površinom, koju je zbog toga potrebno modifikovati [8].

Postoji nekoliko razloga zbog kojih se punioci koriste u proizvodnji papira. Papir je uglavnom napravljen od celuloznih vlakana iz obnovljivih prirodnih bioresursa, uključujući celulozne materijale poreklom iz drveta i drugih izvora. Glavni razlog korišćenja punilaca je njihova niska cena u odnosu na celulozna vlakna i njihova sposobnost da poboljšaju optička, mehanička i površinska svojstva konačnog proizvoda. Cena hemijski beljenih vlakna je približno pet do sedam puta veća od cene punioca. Čak je i cena reciklirane celuloze više nego duplo veća od cene standardnih punioca [11]. Optička svojstva papira ili kartona koja se poboljšavaju dodatkom punioca su sledeća: smanjena prozirnost, osetljivost i belina. Smanjena prozirnost, tj. neprovidnost, potiče od dobrog rasipanja svetlosti usled prisustva dodatnih čestica punioca. Količina rasipanja svetlosti zavisi od veličine i oblika čestica i indeksa prelamanja punioca. Vrlo male čestice glatke površine su optimalne za dobijanje neprovidnosti. Upotrebom punioca može se kontrolisati osetljivost i boja konačnog proizvoda. Čistoća i belina punioca je obično veća od vlakana sirovog materijala pošto je većina punioca 100% bela ili ima izraženu belinu [12].

Punioci takođe mogu da poboljšaju površinska svojstva papira što olakšava njegovo dalje korišćenje, npr. lakše štampanje konačnog proizvoda. Međutim, upotreba punioca donosi i mnoge izazove u procesu proizvodnje papira. Punioci imaju slab kapacitet vezivanja što dovodi do smanjenja čvrstoće papira i ograničava njihovu upotrebu [9]. Punioci koji se najčešće koriste u proizvodnji papira su GCC, kaolin, PCC, talk i TiO_2 . Kod papira za štampanje i pisanje GCC i kaolin se koriste u količini manjoj od 40%, dok je zastupljenost PCC-a u porastu. Talk i TiO_2 se koriste u malim količinama i samo za posebne primene [10]. Shodno navedenom cilj rada se odnosio na optimizaciju tehnološkog procesa dobijanja stabilne disperzije kalcijum-karbonata (CaCO_3) definisanih svojstava prema standardima koje propisuje papirna industrija. Tehnološki proces dobijanja stabilne disperzije kalcijum-karbonata (CaCO_3) se sastoji iz tri faze: Faza I – sinteza dispergatora; Faza II – umešavanje u disolveru i mlevenje CaCO_3 ; Faza III – dorada proizvoda i stabilizacija disperzije sa regulatorima pH.

2. EXPERIMENTALNI DEO

Kalcijum-karbonat korišćen u eksperimentima je Matkal 5 proizvođača Mat product, Srbija. Staklene perle (SiO_2) kao medijum za mlevenje prečnika 2 mm su od proizvođača Preciosa ornela, a.s, Češka. Proizvođač sredstava krišćenih za pH regulaciju (aluminijum sulfat – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, glicin, natrijum hidroksid –

NaOH) je Zorka Pharma, Šabac. Komercijalni dispergator – natrijum-tripolifosfat (Na-TPP – D3) je proizvod Metal-Export d.o.o. Anhidrid maleinske kiseline (MA), glicerina, ksilena, izononil alkohol (INOH), etilen glikol (EG), benzil alkohol (BA), cink-acetat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$) su od proizvođača Sigma-Aldrich. Prečišćen otpadni PET je dobijen od firme Kompoziti doo Čelarevo, Srbija.

2.1. Sinteza diglicerintereftalata (DGTP) modifikovanog preko MA, glicerinom i INOH (dispergator – D1)

U trogri balon od 0,5 l sa magnetnom mešalicom, kondenzatorom, Din-Šarkovim nastavkom i termometrom dodato je 50 g otpadnog PET-a i 24 g glicerina. Smeša je zagrevana na 115°C i držana na toj temperaturi do prestanka isparavanja vode, zatim je dodato 0,37 g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ i temperatura podignuta na 190°C . Za azeotropsko izdvajanje etilen glikola (EG) dodato je 5 mas. % ksilena. Količina izdvojenog EG bila je 7,8 ml. Nakon završene reakcije glikolize, uveden je azot i dodato 19,23 g MA. Zatim je smeša zagrevana na 150°C i mešana jedan sat, nakon čega je temperatura podignuta na 170°C i dodato 9 g glicerina i 14 g INOH. Temperatura smeše je podizana za 20°C na svaki sat do 210°C uz azeotropsko izdvajanje vode koja se oslobadja u toku reakcije. Teoretski je potrebno da se izdvoji 3,5 mL, što se i izdvojilo. Proizvod je zatim izliven u prihvatni sud i korišćen u procesima proizvodnje disperzije kalcijum-karbonata.

2.2. Sinteza dietilenglikoltereftalata (DEGTP) modifikovan preko MA, glicerinom i BA (dispergator – D2)

U reaktor je dodato 100 g otpadnog PET-a i 96 g EG. Depolimerizacija je izvedena u reaktoru, bez prisustva katalizatora, u toku 3 sata na 235°C , nakon čega je skinut plašt reaktora, smeša je pothlađena ispod 150°C i preneti u stakleni balon od 0,5 l, sa termometrom, magnetnom mešalicom, kondenzatorom i Din-Šarkovim nastavkom gde je dodato 0,98 g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$. Nakon toga, temperatura smeše je podignuta na 190°C . EG koji se oslobadja tokom reakcije izdvaja se iz smeše azeotropskom destilacijom uz korišćenje ksilola kao azeotropnog agensa, pri čemu se izdvojilo 30 ml EG. Nakon završene reakcije glikolize, uveden je azot, smeša je pothlađena na 100°C i dodato je 75 g MA. Zatim je smeša zagrevana do 125°C i držana 1 sat, zatim još 1 sat na 135°C i 1 sat na 150°C . Nakon toga smeši je dodato 48 g glicerina i 56 g BA, temperatura smeše je podizana za 20°C na svaki sat do 210°C uz azeotropsko izdvajanje vode koja se oslobadja u toku reakcije. Teoretski je potrebno da se izdvoji 13,8 mL, pri čemu se izdvojilo 12,5 mL. Proizvod je izliven u prihvatni sud i korišćen u procesima proizvodnje disperzije kalcijum-karbonata.

2.3. Postupak mlevenja CaCO_3

Nakon sinteze dispergatora i definisanja eksperimentalnih uslova sastava smeše mlevenje je sprovedeno uz prethodnu homogenizaciju pomoću disolvera u sudu od 2 L tokom 15 min, a zatim se pumpama transportuju u perl-mlin (dozirne pumpe sa kontrolom protoka kapaciteta do 30 L/h). Na slici 1 dat je šematski prikaz tehnološkog postupka proizvodnje granulisanog kalcijum-karbonata iz tri faze. Faza I obuhvata sintezu dispergatora koji se koristi u Fazi II mlevenja CaCO_3 gde se prethodno homogenizuje sa ostalim komponentama u disolveru. Smeša se prenosi u perl-mlin gde se odvija mlevenje sa SiO_2 kuglicama. U Fazi III se vrši dorada proizvoda i njegova stabilizacija sa odabranim regulatorima pH vrednosti.

Eksperiment 1:

U disolver su dodati voda (250 ml) i celokupna količina CaCO_3 (600 g) uz mešanje u disolveru pri 1400 o/min nakon čega je dodat dispergator D1 (4 g). Napravljena smeša je homogenizovana narednih 15 minuta, a zatim preneti u perl-mlin uz kontinualno mlevenje (šaržni sistem) sa SiO_2 perlama (60 vol. %) i uzimanje uzoraka u intervalima od 5 min. Nakon toga se uzima uzorak od 20 ml centrifugira na 5000 o/min u trajanju od 10 min. Nakon centrifugiranja uzorka,

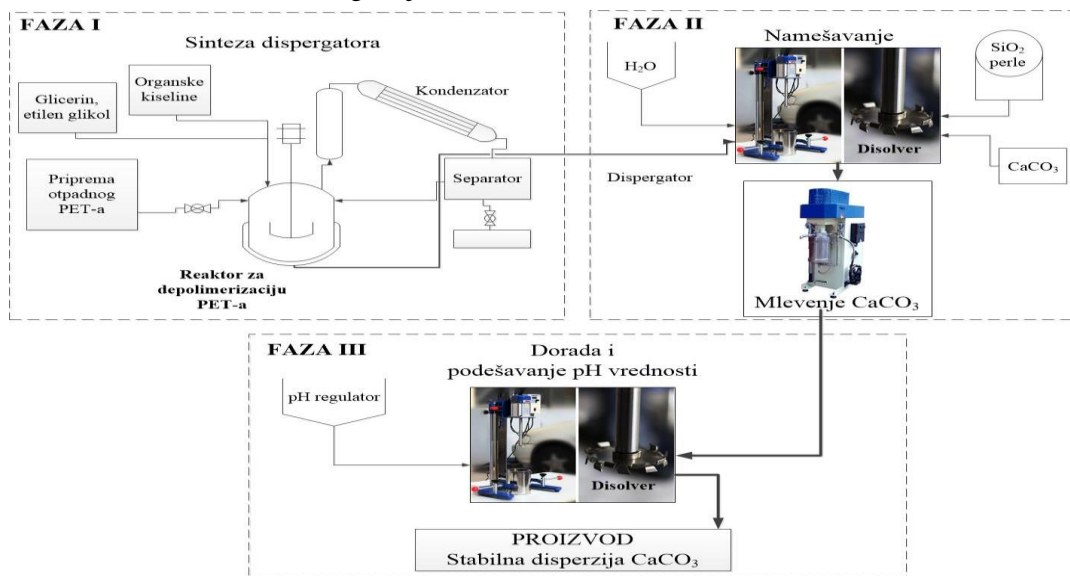
dekantovanjem je odvojen gornji sloj i određivana je njegova pH vrednost. Na isti način se određuje pH svih uzoraka.

Eksperiment 2:

Postupak je analogan Eksperimentu 1, s tim što je korišćena kombinacija dispergatora D1/D2=1/1 (4 g). Nakon završenog mlevenja dobijeni materijal se prebaci u disolver i na 800 o/min dodavane su navedene količine sredstava za podešavanje pH (0,5 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) rastvorene u 3 mL demineralizovane vode, homogenizovano tokom 10 minuta i određivan pH. Cilj navedenog eksperimenta je ispitivanje efekata dodatog sredstva za podešavanje pH vrednosti smeše uz pomoć $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Eksperiment 3:

Postupak u ovom eksperimentu je analogan Eksperimentu 1, s tim što je korišćena kombinacija dispergatora D1/D3=1/1 (4 g). Cilj ovih eksperimenata je ispitivanje efekata dodatog sredstva za podešavanje pH glicin/NaOH – pufera 9,6. Nakon završenog mlevenja u perl-mlinu dobijeni materijal se prebaci u disolver i na 800 o/min dodavane su navedene količine sredstava za podešavanje pH (0,7 g glicin/NaOH – puffer 9,6) rastvorene u minimalnoj količini vode i homogenizovano u toku 10 minuta.



Slika 1 - Opis tehnološkog postupka proizvodnje granulisanog kalcijum-karbonata

2.4. Metode karakterizacije

Analiza veličine čestica je vršena primenom metode optičke mikroskopije (Carl Zeiss Jena NU2). Merenje pH vrednosti je izvedeno potenciometrijski direktnim uranjanjem staklene elektrode pH-metra (HI 9321, Hanna instruments, Lisbon, Portugal) u ispitivane uzorke kremova, na temperaturi $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Program za analizu slike (Image ProPlus 6.0, Media Cybernetics, 2006) korišćen je za određivanje raspodele prečnika čestica mlevenog kalcijum-karbonata.

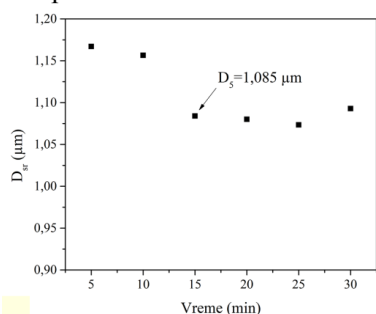
2.5. Test stabilnosti disperzije kalcijum-karbonata

Test stabilnosti je rađen sa ciljem da se ispituju promene u materijalu tokom skladištenja (želiranje, porast viskoznosti itd.) i promene drugih parametara disperzije od interesa koje definišu kvalitet proizvoda. Test stabilnosti se sastojao u cikličnom tretmanu (šest ciklusa) niske temperature (4°C ; 1 dan) i povišene temperature (50°C ; 1 dan) uz mešanje u zatvorenoj posudi, kao i mešanju materijala na 50 o/min tokom 7 dana u otvorenoj posudi. Nakon izvršenih testova

određivani su pH disperzije i viskozitet. Viskozitet disperzije određivan je pomoću Brookfield viskozimetra (Brookfield AMETEK – DV1 digital viscometer), spindle 2,200 rpm.

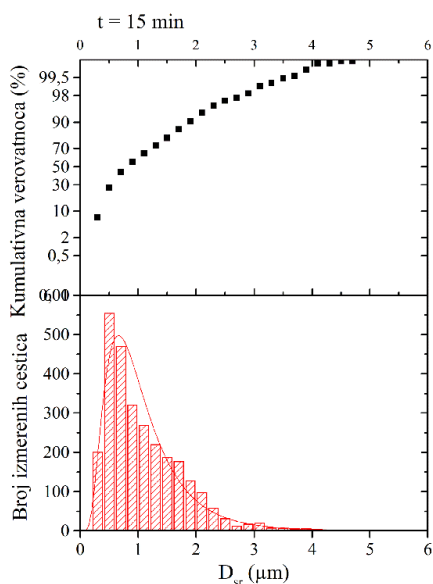
3. REZULTATI

Analiza uzoraka Eksperimenta 1 izvedena je sa ciljem utvrđivanja optimalnog vremena mlevenja CaCO_3 . Rezultati analize prečnika čestica prikazani na slici 2, ukazuju na prevojnu tačku na 15 min mlevenja kada se javlja plato nakon čega nema značajne promene veličine prečnika čestica.



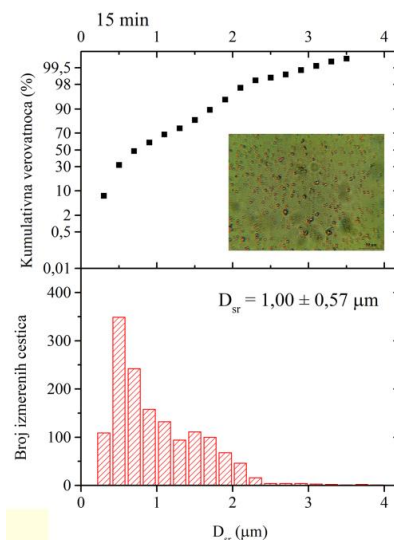
Slika 2 - Raspona veličine čestica u zavisnosti od vremena mlevenja u rasponu od 0-30 min

Izmerena je pH vrednost 10,5. Test stabilnosti: ne zadovoljava (pH 9,2; viskozitet > 300 mPas – zahtev kvaliteta < 300 mPas). Detaljniji uvid u raspodelu veličine prečnika čestica prikazan je na Slici 3 sa kumulativnom verovatnoćom ili raspodelom. Histogram ukazuje na pojavu 7,5% čestica sa prečnikom većim od 2 µm. Na osnovu rezultata Eksperimenta 1 može se zaključiti da je optimalno vreme mlevenja 15 minuta, da je potrebno poboljšati mlevenje i stabilizaciju disperzije.



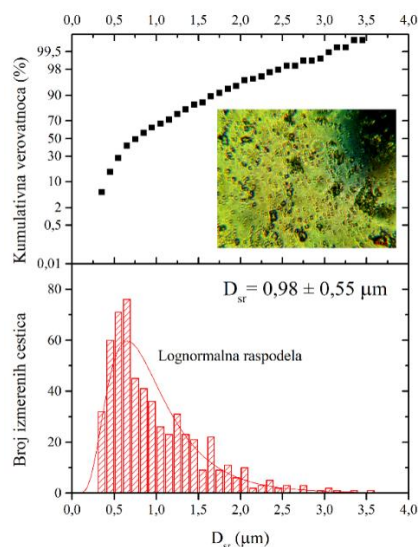
Slika 3 - Raspona veličina čestica nakon 15 min mlevenja (prevojna tačka) – Eksperiment 1

Rezultati raspodele veličina čestica Eksperimenta 2 (Slika 4) ukazuju na smanjen prečnik čestica CaCO_3 gde je $D_{sr} = 1,00 \pm 0,57 \mu\text{m}$. Udeo čestica sa $D_{sr} > 2 \mu\text{m}$ je 3,8%.



Slika 4 - Uporedni prikaz raspodele veličina čestica i kumulativne krive za vreme mlevenja od 15 min – Eksperiment 2

Dobijeni rezultati Eksperimenta 2 ukazuju da $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ pokazuje pozitivan efekat na stabilizaciju pH na 9,6 – 9,69. Dobijene vrednosti određivanja viskoziteta su: 158 mPas. Test stabilnosti: ne zadovoljava (pH < 9,2; viskozitet > 300 mPas).



Slika 5 - Raspona veličine prečnika čestica – Eksperiment 3

Na osnovu dobijenih rezultata može se konstatovati da primenjena tehnologija mlevenja daje zadovoljavajuću raspodelu veličine čestica, viskozitet i pH nakon mlevenja primenom $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kao pH regulatora, a da nakon primene testa stabilnosti ispitivane vrednosti viskoziteta i pH izlaze iz zahtevanog

opsega. Zbog toga su dalja istraživanja bila usmerena na korišćenje novog stabilizatora pH vrednosti, glicin/NaOH – pufera pH 9,6 koristeći kombinaciju dispergatora D1/D3.

Dobijeni rezultati Eksperimenta 3 ukazuju da glicin/NaOH – pufer 9,6 pokazuje pozitivan efekat na stabilizaciju pH na 9,4. Dobijene vrednosti određivanja viskoziteta: 187 mPas; Test stabilnosti: zadovoljava (pH 9,5-9,6; viskozitet < 300 mPas). Na osnovu dobijenih rezultata može se konstatovati da primenjena tehnologija mlevenja daje zadovoljavajući raspodelu veličine čestica, viskozitet i pH nakon mlevenja primenom glicin/NaOH – pufera 9,6 kao regulatora, a da nakon primene testa stabilnosti ispitivane vrednosti viskoziteta i pH se takođe nalaze u okvirima zahtevnog opsega.

4. ZAKLJUČAK

Prikazani tehnološki proces dobijanja stabilne disperzije kalcijum-karbonata (CaCO_3) se sastoji iz tri faze: Faza I – sinteza dispergatora; Faza II – umešavanje u disolveru i mlevenje CaCO_3 ; Faza III – dorada proizvoda i stabilizacija disperzije sa regulatorima pH. Rezultati karakterizacije proizvoda iz Eksperimenta 1 (bez dodataka regulatora pH ukazuju na optimalno vreme mlevenja od 15 min i potrebu za poboljšanim mlevenjem i stabilizacijom disperzije. Raspodela veličine čestica Eksperimenta 2 (pH regulator – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) daje zadovoljavajuće vrednosti ($D_{sr} = 1,00 \pm 0,57 \mu\text{m}$), s tim što test stabilnosti: nije zadovoljen (pH < 9,2; viskozitet > 300 mPas). Uz pomoć glicin/NaOH – pufera 9,6 u Eksperimentu 3 dobija se stabilna disperzija (pH 9,5-9,6; viskozitet < 300 mPas) sa vrednostima srednje veličine čestica u opsegu $1 \mu\text{m} < D_{sr} < 2 \mu\text{m}$.

5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta TR 34011 i TR 37021.

LITERATURA

[1] Suzuki M, Saruwatari K, Kogure T, Yamamoto Y, Nishimura T, Kato T and Nagasawa H, An Acidic Matrix Protein, Pif, Is a Key Macromolecule for Nacre Formation, *Science*, Vol. 325, pp. 1388-1390, 2009.

[2] Gehrke N, Cölfen H, Pinna N, Antonietti M and Nassif N, Superstructures of Calcium Carbonate Crystals by Oriented Attachment, *Crystal Growth & Design*, Vol. 5, No. 4, pp. 1317-1319, 2005.

[3] Dalas E, Klepetsanis P and Koutsoukos P. G, The Overgrowth of Calcium Carbonate on Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate-co-maleic acid), *Langmuir*, Vol. 15, No. 23, pp. 8322-8327, 1999.

[4] Ramakrishna C, Thenepalli T and Ji Whan A, A Brief review of Aragonite Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Synthesis Methods and Its Applications, *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 55, No. 4, pp. 443-455, 2017.

[5] Kiyoshi K, Yasunori N, Yashiro O, Kazuto T, Process for preparing calcium carbonate: U. S, 6, 190, 633[P], pp. 27-31, 2001.

[6] Critical L, Jing hair Q, Long stearate of the surface-modified calcium carbonate powder thermal analysis and surface properties change *Chemical Research and Application*, Vol. 9, No. 5, pp.478-481, 1997.

[7] Tao J, Xianjun L, Canming W, Application and development of modified calcium carbonate. Shandong University of Science and Technology: *Natural Science*, Vol. 25, No. 2, pp. 39-42, 2006.

[8] Yanqing W, Chuanshan Z, Yifei J and Wenjia H, Study on modification of calcium carbonate for paper filler. 4th International Conference on Machinery, Materials and Computing Technology (ICMMCT 2016).

[9] El-Sherbiny S, El-Sheikh S. M. and Barhoum A, Preparation and modification of nano calcium carbonate filler from waste marble dust and commercial limestone for papermaking wet end application, *Powder Technology*, Vol. 279, pp. 290-300, 2015.

[10] Holik H. Handbook of Paper and Board. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, ISBN-13: 9783527309979, 2006.

[11] Grönfors J, Use of fillers in paper and paperboard grades. Tampere University of Applied Sciences International Pulp and Paper Technology, Tesis, 2010.

[12] Hagemeyer R W, Pigments for Paper. TAPPI PRESS, 1997.

SUMMARY

OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF CALCIUM-CARBONATE DISPERSION STABILIZATION FOR PAPER INDUSTRY NEEDS

This paper presents the optimized technological process for obtaining stable calcium carbonate dispersion (CaCO_3) in accordance to the standard prescribed in the paper industry. The reason for using CaCO_3 in paper production is their low price when compared to the cellulose fibers and its ability to improve the properties of the final product. However, CaCO_3 is alkaline filler that has relatively poor chemical stability that may affect the characteristics of the paper. For this reasons it is necessary to optimize the technology for obtaining a stable dispersion of CaCO_3 with particles diameter in range $1 \mu\text{m} < D_{sr} < 2 \mu\text{m}$, a pH of 9.7 and a viscosity of $\eta < 300 \text{ mPas}$. Diglycerintereftalate (DGTP) (dispersant - D1) and diethylene glycolterephthalate (DEGTP) (dispenser - D2) were synthesized from the waste poly(ethylene terephthalate) (PET) in addition to commercial - sodium tripolyphosphate (Na-TPP-D3) used in the grinding process. The pH stabilization was established with the addition of glycine/NaOH buffer, which allowed obtaining the dispersion with standard values of particle size, pH, viscosity and stability.

Key words: Calcium carbonate, pearl-mill, milling, dispersion, stability