

УДК 661.842

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ З РІДИННИХ ВІДХОДІВ СОДОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Є. О. Михайлова, М.І. Ворожбіян, М. О. Мороз

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ЖИДКИХ ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Е. А. Михайлова, М.И. Ворожбиян, Н. А. Мороз

THE RESEARCH OF PROCESS PRECIPITATION OF CALCIUM CARBONATE FROM LIQUID WASTES OF SODA MANUFACTURE

E. Mikhaylova, M. Vorozhbiyan, M. Moroz

Розглянуто екологічну проблему содового виробництва. Запропоновано спосіб утилізації дистилюваної рідини виробництва кальцинованої соди шляхом одержання товарного продукту – хімічно осадженого карбонату кальцію. Представлено результати експериментальних досліджень щодо впливу умов проведення процесу на ступінь осадження та якісні характеристики продукту. Встановлені параметри дозволяють одержати синтетичний карбонат кальцію, що відповідає сучасним вимогам.

Ключові слова: кальцинована сода, дистилювана рідина, карбонат кальцію, хімічне осадження.

Рассмотрена экологическая проблема содового производства. Предложен способ утилизации дистиляционной жидкости производства кальцинированной соды путем получения товарного продукта – химически осажженного карбоната кальция. Представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию условий проведения процесса на степень осаждения и качественные характеристики продукта. Установленные параметры позволяют получить синтетический карбонат кальция, отвечающий современным требованиям.

Ключевые слова: кальцинированная сода, дистиляционная жидкость, карбонат кальция, химическое осаждение.

1. Вступ

В теперішній час проблема забруднення поверхневих і підземних вод стоками промислових підприємств гостро стоїть у всьому світі. В нашій країні щорічно до поверхневих водних об'єктів скидається приблизно 50 км³ стічних вод. До найбільш екологічно небезпечних об'єктів хімічної промисловості відносяться підприємства по виробництву кальцинованої соди аміачним

способом (метод Сольве). Приблизно 80 % усієї кальцинованої соди, що виробляється у світі, одержують цим способом [1].

Незважаючи на значні переваги методу Сольве, його найголовнішим недоліком є утворення великої кількості рідинних і твердих відходів. З технологічного циклу виробництва виводяться дистилерна суспензія, тверді шлами після стадії розсолочистки та різноманітні газоподібні речовини. Утворення великої кількості відходів пояснюється технологічними особливостями процесу виробництва кальцинованої соди, відповідно яких практично не можливо досягти повного використання вихідної сировини [2].

Дистилерна суспензія є найбільш шкідливим і об'ємним відходом виробництва кальцинованої соди аміачним способом. Вона утворюється в кількості 8–10 м³ на 1 т продукту. Рідинна частина суспензії (освітлена дистилерна рідина) являє собою водний розчин мінеральних солей, головними компонентами якого є хлорид кальцію і хлорид натрію з концентрацією 10–14 і 5–7 мас. % відповідно. Тверда фаза складається з суміші гідроксиду, карбонату і сульфату кальцію (масова частка цих компонентів у шламі становить 80 %), а також оксидів магнію, кремнію, алюмінію та заліза.

Таким чином, науково-технічне завдання по зниженню негативної дії на довкілля відходів виробництва кальцинованої соди при зростаючих обсягах її виробництва є дуже актуальним.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Зараз проблема зниження негативної дії на довкілля відходів виробництва кальцинованої соди за аміачним способом актуальна в усіх країнах, що виробляють соду за цим методом. Існуючі технології утилізації і використання дистилерної суспензії вирішують проблему тільки частково, враховуючі велику кількість відходів, що утворюються [3]. Внаслідок цього, в основному, відбувається накопичення відходів у шламонакопичувачах (ставках-відстійниках) або здійснюється їх скидання до водойм, які розташовані поблизу діючих виробництв. Накопичення дистилерної рідини у відстійниках породжує проблему поглинання нових земельних ділянок під секції шламонакопичувача не лише при збільшенні потужності виробництва, але, навіть, для підтримки діючих потужностей. Скидання дистилерної рідини, незважаючи на високу концентрацію розчинених солей, призводить до значної мінералізації природних водойм, підвищуючи жорсткість води і вміст в ній хлоридів. Внаслідок цього відбувається істотна зміна і погіршення екологічної картини водойми [4].

Одним з найбільших виробників харчової та кальцинованої соди на території СНД є ПАТ «Кримський содовий завод», що розташовано на півночі Автономної республіки Крим, у місті Красноперекопськ. Це крупне хімічне підприємство, яке виробляє приблизно 2 % світового об'єму соди і забезпечує 80 % потреби внутрішнього ринку. Відходи цього виробництва у вигляді суспензії перекачуються багерною насосною станцією до накопичувача-випарника на озеро Красноє, яке входить до складу Перекопської групи солених озер і розташоване в 10 км від Каркінітської затоки Чорного моря.

Озеро Красноє розподілене платиною на дві частини: північну – площею 2 261 га використовують під шламонакопичувач промстоків підприємства, а південну – площею 573 га – під водосховище. В останні роки виникла небезпека переповнення накопичувача, яка може привести до потрапляння високомінералізованих розчинів до навколишнього середовища [5].

Перспективним напрямом у вирішенні екологічних проблем содового виробництва є створення маловідходних технологій, що полягають у переробці відходів з одержанням продуктів, які мають значний попит.

У якості товарного продукту авторами пропонується одержання хімічно осадженого карбонату кальцію, який широко застосовується як наповнювач у виробництві пластмас, паперу, гуми, лаків та фарб, медичних препаратів і косметичних засобів.

Хімічно осаджений карбонат кальцію в основному отримують «вапняним» способом шляхом карбонізації суспензії гідроксиду кальцію газоподібним оксидом вуглецю (IV) [6]. Проте з ряду причин даний метод не дозволяє отримати продукт необхідної якості. До основних недоліків способу відносяться: низька швидкість процесу кристалізації, що сприяє утворенню крупнодисперсного осаду; низька ступінь перетворення вихідної сировини, що призводить до наявності вільного лугу в готовому продукті у вигляді CaO і малорозчинних домішок, які важко виділити з вихідної сировини. Тому вдосконалення існуючих або розробка нових способів отримання високоякісного хімічно осадженого карбонату кальцію є перспективним напрямком у виробництві неорганічних речовин, що має прикладне значення. Основні недоліки вапняного способу можуть бути усунено, якщо в якості джерел іонів кальцію використовувати нейтральні розчини солей кальцію. Таким розчином може стати дистилерна рідина виробництва кальцинованої соди, яка містить іони кальцію. В цьому випадку, як осаджувач можливо використовувати газоподібний оксид вуглецю (IV) [7], реагенти, до складу яких входять сульфат іони [8], або розчин карбонату амонію [9].

Раніше авторами було проведено експериментальні дослідження, за результатами яких визначено оптимальний режим процесу осадження карбонату кальцію та розроблено принципову схему виробництва [10]. В якості вихідної сировини запропоновано використовувати освітлену дистилерну рідину виробництва кальцинованої соди та надлишкові маточні розчини виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, до складу яких входять карбонатні та гідрокарбонатні іони. Відповідно до цього способу можливо одержати до 5 тис. т продукту на рік, що недостатньо для потреб внутрішнього ринку України. Об'єми виробництва CaCO_3 обмежуються фактичними потужностями даних виробництв і кількістю відходів, що утворюються у виробництві очищеного гідрокарбонату натрію.

Збільшити потужність запропонованої технології та підвищити її техніко-економічні показники можливо якщо замість (або одночасно) маточних розчинів використовувати як осаджувач розчин карбонату натрію з заданою концентрацією. Для цього було проведено додаткові експериментальні дослідження, результати яких наведено далі.

3. Мета та задачі досліджень

Метою даної наукової роботи стало розроблення технології хімічно осадженого карбонату кальцію на базі дистилерної рідини (освітленої частини дистилерної суспензії) виробництва кальцинованої соди з використанням як осаджувача розчину карбонату натрію

Задачі роботи полягали у дослідженні впливу технологічних параметрів процесу на ступінь осадження і фізико-хімічні характеристики карбонату кальцію та визначенні оптимальних умов одержання продукту необхідної якості.

4. Дослідження процесу осадження карбонату кальцію з дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди

Дистилерна рідина, яка утворюється у виробництві кальцинованої соди як відхід, за регламентом має наступний якісний та кількісний склад, представлений в табл. 1 [1].

Таблиця 1

Характеристика освітленої дистилерної рідини

Хімічний склад	н.п.	г/дм ³	мас. %
CaCl ₂	53,98	149,77	12,90
NaCl	23,88	69,78	6,01
CaSO ₄	1,71	5,81	0,50
MgCl ₂	1,03	2,44	0,21
NH ₃	0,047	0,040	0,0034

Для осадження іонів кальцію пропонується використовували розчин кальцинованої соди з концентрацією 15 % мас. (173 г/дм³). Такий вибір пояснюється розчинністю Na₂CO₃ у воді та необхідністю використання розчину з максимально можливою концентрацією, який буде стабільним при температурі навколишнього середовища.

Для проведення експериментальних досліджень було розроблено експериментальну установку (рис. 1), яка складалася з механічної мішалки 1 з фіксованою кількістю обертів та лабораторного стакану 2, розташованого в термостаті 3. В стакан наливали певна кількість дистилерної рідини, яку нагрівали до потрібної температури. Потім туди ж занурювали механічну мішалку і на протязі визначеного часу в стакан з дистилерною рідиною приливали розчин кальцинованої соди, попередньо нагрітий до потрібної температури. Утворення осаду CaCO₃ відбувалося у заданому температурному режимі при постійному перемішуванні реакційної суміші. Осад, який утворився в результаті реакції відфільтровували на вакуум-фільтрі і промивали від хлоридів дистильованою водою. Далі його висушували у сушильній шафі до постійної ваги при температурі 110–115 °С.

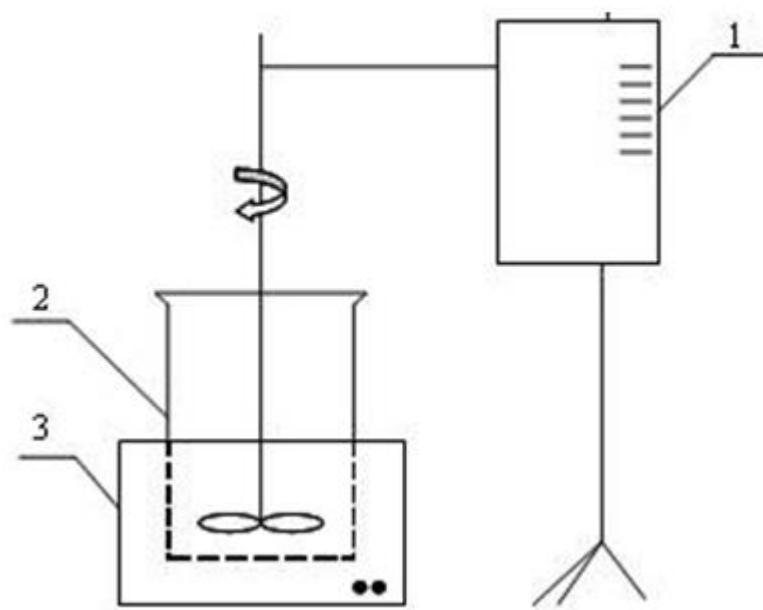


Рис. 1. Схема експериментальної установки одержання хімічно осадженого карбонату кальцію: 1 – механічна мішалка; 2 – лабораторний стакан (реактор); 3 – термостат

Для досягнення встановленої мети було розглянуто вплив таких технологічних параметрів як температура і час проведення процесу осадження, співвідношення вихідних реагентів та інтенсивність перемішування реакційної суміші.

Для встановлення ступеня осадження маточний розчин після фільтрації аналізували на залишковий вміст іонів кальцію і розраховували згідно рівнянню 1:

$$\alpha = \frac{C_{\text{і}} - \tilde{N}_{\text{е}}}{\tilde{N}_{\text{і}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де α – ступінь осадження іону, %; $\tilde{N}_{\text{і}}$ – концентрація іону у вихідному розчині, г/дм³; $\tilde{N}_{\text{е}}$ – залишкова концентрація іону в фільтраті, г/дм³.

Якість осаду, що утворювався, оцінювали за величиною насипної густини, яку визначали за стандартною методикою. За сучасними вимогами насипна густина для карбонату кальцію становить 0,25 г/см³ для I сорту та 0,4 г/см³ для II сорту продукту.

Дослідження залежності ступеня осадження CaCO₃ від часу і температури ведення процесу (рис. 2) показали, що при збільшенні часу осадження і температури збільшується і значення ступеня осадження карбонату кальцію, що пояснюється прискоренням процесу кристалізації.

Так при 20 °С процес осадження протікає повільніше, ніж при вищих температурах, тому досягнення максимального в даному випадку ступеня осадження відбувається тільки через 5 хвилин. При температурі 40–60 °С процес прискорюється, і досягнення найвищого ступеня осадження спостерігається раніше, приблизно через 3,5–4 хвилини після початку реакції. Більш різке збільшення ступеня осадження відбувається при 80 °С, і максимальний ступінь осадження досягається вже при 3 хвилинах.

Після досягнення максимального ступеня осадження відбувається його зниження, що спостерігається на всіх кривих. Це пояснюється тим, що після випадання максимально можливої кількості речовини в осад у вигляді певної кристалографічної модифікації, відбувається його перекристалізація в іншу кристалічну фазу. Даний процес характерний саме для карбонату кальцію [11]. Отже, у зв'язку з цим частина кристалів осаду розчиняється, що призводить до зниження ступеня осадження. Потім знову утворюються кристали карбонату кальцію, але вже іншої кристалографічної модифікації, що сприяє підвищенню ступеня осадження.

Температурна залежність процесу перекристалізації аналогічна кристалізації: чим вище температура процесу, тим більш інтенсивно протікає процес.

Максимального значення ступінь осадження досягає при температурі 80 °С і часі осадження 3 хв. Після цього ступінь осадження починає різко знижуватися у зв'язку з розчиненням кристалів CaCO_3 і утворенням нової кристалічної модифікації карбонату кальцію.

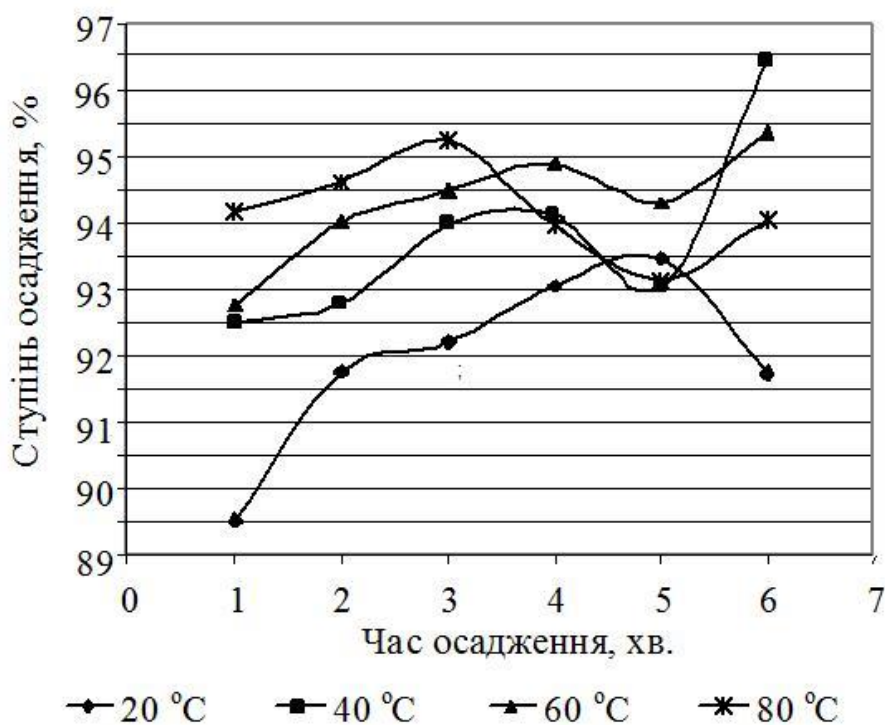


Рис. 2. Залежність ступеня осадження CaCO_3 від часу та температури

Експериментальні дані щодо впливу часу і температури на насипну густину осадів карбонату кальцію (рис. 3) свідчать про те, що насипна густина при збільшенні часу осадження і температури від 20 °С до 60 °С зменшується у зв'язку із ростом кристалів CaCO_3 . Це пояснюється тим, що на початковому етапі ведення процесу утворюється велика кількість дрібних кристалів, що призводить до одержання осаду з високою насипною густиною. Далі по мірі росту кристалів насипна густина продукту знижується. Таким чином, чим вище температура процесу, тим швидше відбувається зростання кристалів, а отже і зменшення насипної густини. Виняток становить випадок при температурі 80 °С, що пояснюється зміною механізму процесу [11].

Таким чином, з графічних даних видно, що значення насипної густини не більше ніж $0,25 \text{ г/см}^3$ можна досягти за умов ведення процесу осадження при температурі 60 °С протягом 2,5–3 хвилин.

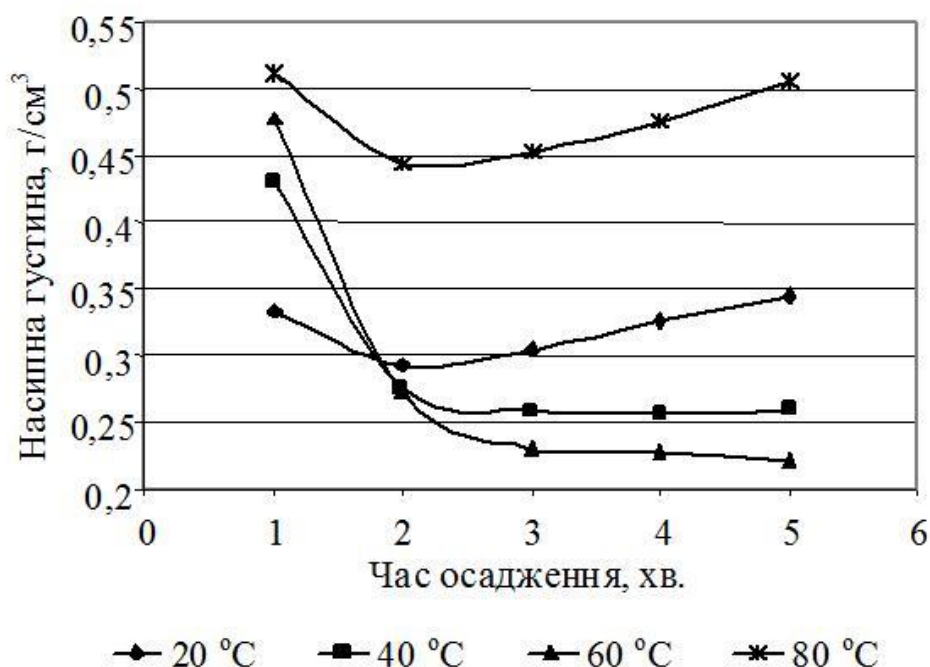


Рис. 3. Залежність насипної густини CaCO_3 від часу та температури

Так як при заданих умовах ступінь осадження карбонату кальцію досягає не більше 95,5 %, далі було розглянуто вплив надлишку содового розчину на ступінь осадження та насипну густину CaCO_3 . Використовували надлишок содового розчину у кількості 5, 10, 15 та 20 %. Процес осадження проводили при температурі 60 °С. За результатами дослідження встановили, що при збільшенні надлишку розчину кальцинованої соди збільшується і ступінь осадження карбонату кальцію, який при надлишку 20 % досягає практично 99,5 %. Але у випадку насипної густини, її оптимальне значення відповідає 5 % надлишку содового розчину. В усіх інших випадках спостерігається

підвищення насипної густини, що пояснюється інтенсифікацією процесу кристалізації та утворенням дрібних часток CaCO_3 .

Досліджуючи вплив інтенсивності перемішування реакційного середовища на ступінь осадження карбонату кальцію, встановили, що із збільшенням кількості обертів механічної мішалки від 300 до 600 об./хв. ступінь осадження збільшується, але не суттєво. Насипна густина в цьому випадку практично не змінюється. Це можна пояснити тим, що в даній реакційній системі вплив гідродинамічного режиму на процес кристалізації незначний, порівняно з температурою та співвідношенням реагуючих речовин.

5. Висновки

За результатами проведених досліджень можна зробити висновок, що для одержання хімічно осадженого карбонату кальцію, який відповідає вимогам до якості наповнювачів, процес треба проводити при наступних умовах: температурі до 80 °C на протязі не більше 3-х хвилин з використанням надлишку розчину осаджувача не більше 5 % порівняно зі стехіометрією. При цьому ступінь осадження CaCO_3 становитиме не менше 98 % [12].

Таким чином, запропонований спосіб утилізації дистилерної рідини з одержанням хімічно осадженого карбонату кальцію може бути впровадженим на діючому підприємстві по виробництву кальцинованої соди. Це сприятиме розв'язанню проблеми одержання високоякісного продукту, більш повному використуванню сировини у виробництві кальцинованої соди, а також зменшенню екологічного тиску цього виробництва на довкілля.

Література

1. Ткач, Г. А. Производство соды по малоотходной технологи [Текст] / Г. А. Ткач, В. А. Шаповров, В. М. Титов. – Х.: ХГПУ, 1998. – 429 с.
2. Steinhauser, G. Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments [Text] / G. Steinhauser // Journal of Cleaner Production. – 2008. – Vol. 16, Issue 7. – P. 833–841.
3. Kasikowski, T. Cleaner production in the ammonia–soda industry: an ecological and economic study [Text] / T. Kasikowski, R. Buczkowski, E. Lemanowska // Journal of Environmental Management. – 2004. – Vol. 73, Issue 4. – P. 339–356. doi:10.1016/j.jenvman.2004.08.001
4. Grünwald, G. Alteration of secondary minerals along a time series in young alkaline soils derived from carbonatic wastes of soda production [Text] / Gr. Grünwald, Kl. Kaiser, R. Jahn // CATENA. – 2007. – Vol. 71, Issue 3. – P. 487–496. doi:10.1016/j.catena.2007.03.022
5. Методи керування відходами виробництва кальцинованої соди [Текст] : матер. Міжнар. наук.-практ. конф. / Сучасний університет: перспективи розвитку. – Черкаси: ЧДТУ, 2010. – Т. II., Ч. I. – 140 с.
6. Валиулин, А. К. Производство химически осажденного мела [Текст] / А. К. Валиулин. – М.: НИИТЭИМ, 1984. – 74 с.
7. Kasikowski, T. Utilization of distiller waste from ammonia-soda processing [Text] / T. Kasikowski, R. Buczkowski, B. Dejewski, K. Peszyńska-Białczyk,

E. Lemanowska, B. Igliński // *Journal of Cleaner Production*. – 2004. – Vol. 12, Issue 7. – P. 759–769. doi:10.1016/s0959-6526(03)00120-3

8. Kasikowski, T. Utilisation of synthetic soda-ash industry by-products [Text] / T. Kasikowski, R. Buczkowski, M. Cichosz // *International Journal of Production Economics*. – 2008. – Vol. 112, Issue 2. – P. 971–984. doi:10.1016/j.ijpe.2007.08.003

9. Gao, C. Utilization of distiller waste and residual mother liquor to prepare precipitated calcium carbonate [Text] / C. Gao, Y. Dong, H. Zhang, J. Zhang // *Journal of Cleaner Production*. – 2007. – Vol. 15, Issue 15. – P. 1419–1425. doi:10.1016/j.jclepro.2006.06.024

10. Пат. 78408 Україна, МПК⁶ C01F11/00. Спосіб одержання хімічно осадженого карбонату кальцію [Текст] / Лобойко О. Я., Михайлова Є. О., Панасенко В. О., Молчанов В. І. – заявник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» – № а200505957; заявл. 17.06.05; опубл. 15.03.07, Бюл. № 3. – 2 с.

11. Михайлова, Є. О. Одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з відходів содового виробництва [Текст] : дис. ... канд.. техн. наук: 05.17.01 / Є. О. Михайлова. – Харків, 2006. – 139 с.

12. Михайлова, Є. О. Спосіб утилізації рідинних відходів виробництва кальцинованої соди [Текст] / Є. О. Михайлова, Н. Б.Маркова, І. В. Багрова, Ю. Г. Гавриш, В. О. Панасенко // *Збірник наукових праць ДУ «НІОХІМ» «Хімія і технологія виробництв основної хімічної промисловості»*. – 2013. – Т. 77. – С. 76–81.

References

1. Tkach, G. A., Shaporev, V. A., Titov, V. M. (1998). Production of soda on low-waste technology. Kharkov, Ukraine: KSPU, 429.

2. Steinhauser, G. (2008). Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments. *Journal of Cleaner Production*, 16 (7), 833–841. doi:10.1016/j.jclepro.2007.04.005

3. Kasikowski, T., Buczkowski, R., Lemanowska, E. (2004). Cleaner production in the ammonia–soda industry: an ecological and economic study. *Journal of Environmental Management*, 73 (4), 339–356. doi:10.1016/j.jenvman.2004.08.001

4. Grünwald, G., Kaiser, K., & Jahn, R. (2007). Alteration of secondary minerals along a time series in young alkaline soils derived from carbonatic wastes of soda production. *CATENA*, 71 (3), 487–496. doi:10.1016/j.catena.2007.03.022

5. Loboyko, O. J., Grin, G. I., Mikhaylova, E. O., Panasenko, V. O. (2010). Methods for waste management of soda materials. Internat. scientific-practical. conf. "Modern University Perspective". Cherkasy, Ukraine: ChSTU, II, 140.

6. Valyulyn, A. K. (1984). Production of chemical precipitated chalk. Moscow, USSR: NIITEIM, 74.

7. Kasikowski, T., Buczkowski, R., Dejewska, B., Peszyńska-Białczyk, K., Lemanowska, E., Igliński, B. (2004). Utilization of distiller waste from ammonia-soda processing. *Journal of Cleaner Production*, 12 (7), 759–769. doi:10.1016/s0959-6526(03)00120-3

8. Kasikowski, T., Buczkowski, R., Cichosz, M. (2008). Utilisation of synthetic soda-ash industry by-products. *International Journal of Production Economics*, 112 (2), 971–984. doi:10.1016/j.ijpe.2007.08.003
9. Gao, C., Dong, Y., Zhang, H., Zhang, J. (2007). Utilization of distiller waste and residual mother liquor to prepare precipitated calcium carbonate. *Journal of Cleaner Production*, 15 (15), 1419–1425. doi:10.1016/j.jclepro.2006.06.024
10. Loboyko, O. J., Mikhaylova, E. O., Panasenko, V. O., Molchanov, V. I. (2007). Patent 78408 Ukraine МПК⁶ C 01 F 11/00, A method of producing chemically precipitated calcium carbonate. National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute". № a200505957; declared 17.06.05; published 15.03.07.
11. Mikhaylova, E. O. (2006). Obtaining of chemical precipitated calcium carbonate from wastes of soda manufacture. Thesis. candidate tehn. sciences: 05.17.01. Kharkov, Ukraine, 139.
12. Mikhaylova, E. O., Markova, N. B., Avina, S. I., Bagrova, I. V., Gavrish, J. G., Panasenko, V. O. (2013). Method of disposal of liquid wastes of soda. *Proceedings of SI "NIOCHIM" "Chemistry and Technology of production of basic chemical industry"*, 77, 76–81.