

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**Михайлова Євгенія Олександрівна**

УДК 661.842.622:661.321.004.8

**ОДЕРЖАННЯ ХІМІЧНО ОСАДЖЕНОГО КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ  
З ВІДХОДІВ СОДОВОГО ВИРОБНИЦТВА**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2006

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор  
**Лобойко Олексій Якович**,  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
завідувач кафедри хімічної технології неорганічних  
речовин, каталізу та екології, м. Харків

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Шапка Олексій Васильович**,  
Українська державна академія залізничного транспорту,  
завідувач кафедри охорони праці та навколишнього  
середовища, м. Харків

кандидат технічних наук  
**Жуковський Тимофій Федорович**,  
Український науково-дослідний інститут екологічних  
проблем, заступник директора з наукової роботи, м. Харків

Провідна установа: Український державний хіміко-технологічний університет  
Міністерства освіти і науки України,  
кафедра технології неорганічних речовин,  
м. Дніпропетровськ

Захист відбудеться “ 09 ” листопада 2006 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2006 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Виробництво хімічно осадженого карбонату кальцію, що застосовується як наповнювач у виробництві пластмас, паперу, гуми, лаків та фарб, медичних препаратів і косметичних засобів, в Україні перебуває на стадії становлення та розвитку. Існуюча технологія, заснована на карбонізації суспензії гідроксиду кальцію діоксидом вуглецю, має низку недоліків енергетичного та технологічного плану. Крім цього, через природні властивості використовуваної сировини цей спосіб не має значних резервів для підвищення якісних показників продукту відповідно до залишкової вільної лужності, насипної густини та дисперсності. Тому осаджений карбонат кальцію високої якості виробляється в Україні в обмеженій кількості, а потреби господарства задовольняються за рахунок імпорту продукту з інших країн.

Отримати продукт з необхідними властивостями є можливим, якщо використовувати для осадження чисті водні розчини, які містять карбонатні іони, а також добре розчинні солі кальцію: хлориди або нітрати. Тому застосування як сировини рідинних відходів содових підприємств, а саме дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди, яка містить значну кількість іонів кальцію, та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, до складу якого входять карбонатні та гідрокарбонатні іони, визначає доцільність проведення наукових досліджень, спрямованих на розробку нових більш ефективних технологій одержання осадженого карбонату кальцію відповідної якості.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” і виконувалась за темою “Розробка фізико-хімічних основ технології полупродуктів і нових видів комплексних добрив на базі сировини України” Міністерства освіти і науки України (ДР №0103U001523), а також в рамках державної програми “Концепція розвитку хімічної промисловості України”, затвердженої 13.02.01. Урядовим комітетом економічного розвитку (протокол №4), у яких здобувач була виконавцем.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є розроблення технології одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- дослідити вплив технологічних параметрів процесу осадження на фізико-хімічні характеристики карбонату кальцію;
- визначити кінетичні закономірності процесу осадження карбонату кальцію;
- встановити механізм утворення осаду  $\text{CaCO}_3$ ;

- визначити оптимальні технологічні умови одержання продукту необхідної якості;
- розробити принципову апаратурно-технологічну схему виробництва;
- виконати техніко-економічну оцінку запропонованого способу одержання осажденного карбонату кальцію.

*Об'єкт дослідження* – процес осадження карбонату кальцію з відходів содового виробництва.

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні закономірності процесу осадження карбонату кальцію.

*Методи дослідження.* Для визначення якісних характеристик осажденного карбонату кальцію та концентрації речовин у розчинах застосовували хімічні та фізико-хімічні методи досліджень: ваговий, об'ємний, лазерної мас-спектрометрії, рентгенівської дифрактометрії, теплової десорбції, оптичної мікроскопії.

Оброблення експериментальних даних здійснювали методами математичної статистики.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що вперше:

- досліджено технологічні параметри процесу осадження карбонату кальцію з застосуванням як сировини відходів содового виробництва, а саме дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, що покладено в основу розроблення нової технології одержання продукту;

- встановлено оптимальні умови осадження карбонату кальцію, які полягають в одночасному змішуванні вихідних розчинів при стехіометричному відношенні реагуючих речовин при температурі 353-358K протягом 3-х хвилин, що забезпечує необхідну якість продукту та ступінь осадження  $\text{CaCO}_3$  96,5%;

- побудовано кінетичне рівняння процесу, яке встановлює залежність ступеня осадження карбонату кальцію від температури, часу та абсолютного пересичення вихідного розчину, та визначено дифузійно-кінетична (перехідна) область перебігу реакції;

- запропоновано ймовірний механізм утворення осаду карбонату кальцію, в основі якого лежать процеси перекристалізації його кристалографічних модифікацій;

- розроблено математичні моделі залежності насипної густини та питомої поверхні  $\text{CaCO}_3$  від технологічних параметрів та фазового складу одержаного осаду, що дозволяють прогнозувати умови одержання продукту необхідної якості.

**Практичне значення одержаних результатів.** На основі проведених досліджень обрано оптимальний режим процесу осадження і розроблено принципову апаратурно-технологічну схему одержання карбонату кальцію з дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, що дозволить отримати продукт, якість якого повністю відповідає вимогам ГОСТ 8253-79. Розроблені

математичні моделі можуть бути використанні для прогнозування властивостей карбонату кальцію, одержаного за різних технологічних умов.

Результати досліджень передані для використання Державному науково-дослідному і проектному інституту основної хімії (НІОХІМ) (м. Харків) для вдосконалення технології існуючих виробництв содопродуктів у ВАТ “Лисичанська сода” (м. Лисичанськ) і рекомендуються до вихідних даних на проектування виробництва натрію двовуглекислого потужністю 20,0 тис. т на рік у ВАТ “Кримський содовий завод” (м. Красноперекопськ) в частині утилізації відходів виробництва.

Результати роботи впроваджені в навчальний процес кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу і екології НТУ “ХП” під час підготовки спеціалістів і магістрів за спеціальністю 091602 “Хімічна технологія неорганічних речовин”.

**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові результати, викладені в дисертації, отримано здобувачем особисто. На основі аналізу літературних джерел вибрано напрямок та методики досліджень щодо розроблення технології одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з рідинних відходів содових виробництв. Проведено експериментальне дослідження впливу технологічних параметрів на фізико-хімічні характеристики продукту та кінетичні закономірності процесу осадження. На підставі проведених досліджень запропоновано механізм процесу осадження  $\text{CaCO}_3$ . Проведено математичне оброблення експериментальних даних та отримано математичні моделі, які встановлюють залежність властивостей та ступеня осадження карбонату кальцію від технологічних умов. Встановлено оптимальний режим та розроблено принципову апаратурно-технологічну схему виробництва осадженого карбонату кальцію.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи були повідомлені й обговорені на: конференції за міжнародною участю “Сотрудничество для решения проблемы отходов” (Харків, 2004 р.); XII міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (Харків, 2004 р.); II конференції “Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности” (Перм, 2004 р.); міжнародній науково-практичній конференції “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин” (Черкаси, 2004 р.); міжнародній науково-практичній конференції “Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення” (Алушта, 2005 р.).

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 10 робіт, у тому числі 5 статей у фахових виданнях ВАК України, 5 тез доповідей.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 3 додатків. Повний обсяг дисертації становить 139 сторінок; 30 ілюстрацій за текстом, 1 ілюстрація на 1 сторінці; 16 таблиць за текстом, 2 таблиці на 3

сторінках; 3 додатки на 7 сторінках; 142 найменування використаних літературних джерел на 16 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету, об'єкт, предмет і задачі досліджень, визначено наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів, а також особистий внесок здобувача.

У першому розділі наведено аналіз вітчизняної і закордонної науково-технічної та патентної літератури відповідно до питань синтезу, властивостей та галузей використання хімічно осадженого карбонату кальцію. Розглянуто фізико-хімічні основи процесу осадження карбонату кальцію з водних розчинів. Проведено критичний аналіз основних способів його одержання.

З'ясовано, що у межах вивчених способів процес осадження карбонату кальцію здійснюється у періодичному або безперервному режимі з використанням різної послідовності змішування вихідних реагентів. Тривалість процесу не повинна перевищувати 10 хв, аби уникнути перекристалізації і зростання частинок  $\text{CaCO}_3$ , результатом чого є утворення грубодисперсного осаду. Температурна межа осадження становить від 283 до 373К. Інтенсивність перемішування реакційного середовища повинна відповідати гідродинамічному режиму в апараті, при якому значення критерію Рейнольдса ( $Re$ ) складає не менше 16000.

На основі проведених теоретичних досліджень було з'ясовано, що перспективним напрямком у вирішенні питання одержання продукту необхідної якості є розроблення технології хімічно осадженого карбонату кальцію на основі відходів содових виробництв, а саме дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію. Запропонований спосіб розв'язує проблеми одержання високоякісного карбонату кальцію, більш повного використання сировини у содовому виробництві, а також сприяє зменшенню екологічного тиску цих підприємств на довкілля.

По результатах аналітичного аналізу літературних джерел обґрунтовано напрямок проведення досліджень, який полягає у встановленні технологічних параметрів процесу осадження, що забезпечать отримання карбонату кальцію з фізико-хімічними властивостями, які відповідають вимогам ГОСТ 8253-79.

У другому розділі представлено методика проведення експериментальних досліджень відповідно одержання карбонату кальцію з застосуванням установки, сконструйованій у лабораторних умовах. Наведено методики аналізів зразків осадженого карбонату кальцію, одержаного за різних технологічних умов. Описано методи аналізу розчину, отриманого після

фільтрації осаду, на залишковий вміст іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  для встановлення ступеня осадження реагуючих речовин.

Хімічний аналіз одержаних зразків карбонату кальцію на вміст основної речовини, вільної лужності, вологості, кількості речовин, які не розчиняються у соляній кислоті, проводили відповідно до ГОСТ 8253-79. Ці методики також використовували для визначення білизни, залишку на ситі після просіву та насипної густини осадів  $\text{CaCO}_3$ . Наявність домішок (хімічна чистота) у порошках карбонату кальцію було встановлено методом лазерної мас-спектрометрії на апараті ЕМАЛ-2 з реєструючим мікрофотометром ИФО-451. Фазовий аналіз дослідних зразків  $\text{CaCO}_3$  виконували методом рентгеноструктурної дифрактометрії. Зйомки відбувалися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 у випромінюванні залізного аноду при фокусуванні за Брегом-Брентано. Питома поверхня осадів карбонату кальцію була встановлена методом теплової десорбції на сорбтометрі моделі "Цвет-211".

Концентрацію речовин у фільтраті визначали за допомогою об'ємних методів аналітичного контролю з використанням реактивів і матеріалів марки ч.д.а., ч. і х.ч.

**У третьому розділі** наведено результати експериментальних досліджень, спрямованих на вибір оптимального режиму та встановлення механізму утворення карбонату кальцію.

Результати досліджень свідчать про те, що на фізико-хімічні характеристики  $\text{CaCO}_3$ , а саме насипну густину, питому поверхню та фазовий склад одержаного продукту, значною мірою впливають послідовність змішування вихідних розчинів, температура і час процесу осадження.

Аналіз експериментальних даних щодо залежності якості карбонату кальцію від концентрації реагентів показав, що розведення вихідних розчинів у будь-яку кількість разів призводить до одержання осадів  $\text{CaCO}_3$  з високою насипною густиною та малорозвиненою питоною поверхнею. Збільшення концентрації розчинів можливо досягти шляхом випарювання, що потребує значних енергетичних витрат. Крім того, це призведе до ускладнення технологічної схеми виробництва. Тому було вирішено здійснювати осадження  $\text{CaCO}_3$  при використанні вихідних розчинів з концентраціями компонентів, з якими вони утворюються у відповідних виробництвах.

У процесі проведення досліджень було виявлено, що мольне співвідношення реагуючих речовин, яке вивчалось шляхом створення стехіометричного надлишку одного реагенту відносно іншого, незначно впливає на якість одержаного карбонату кальцію. Крім того, об'єми надлишкового маточного розчину, що утворюються у виробництві очищеного гідрокарбонату натрію, набагато менші ніж потрібно для повної утилізації відповідних об'ємів освітленої дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди. Таким чином, одержати продукт з необхідними фізико-хімічними властивостями можливо за умов стехіометричного співвідношення вихідних реагентів, що дозволить більш раціонально використовувати відповідні відходи як сировину.

При вивченні залежності насипної густини ( $\rho_{нас}$ ) карбонату кальцію, яка відповідно до 1-го сорту ГОСТ 8253-79 не повинна перевищувати  $0,25 \text{ г/см}^3$ , від технологічних параметрів процесу осадження (рис. 1) було досліджено зразки  $\text{CaCO}_3$ , отримані при введенні освітленої дистилерної рідини до надлишкового маточного розчину (ДР $\rightarrow$ МР), введені маточного розчину в дистилерну рідину (МР $\rightarrow$ ДР) та при одночасному змішуванні вихідних розчинів (МР $\downarrow$ ДР $\downarrow$ ). Результати досліджень свідчать, що найбільш придатним для одержання  $\text{CaCO}_3$  з найменшим значенням  $\rho_{нас}$  є спосіб одночасного змішування вихідних розчинів у реакторі-осаджувачі. Інша послідовність змішування реагентів призводить до збільшення насипної густини продукту. Також було встановлено, що за умов підвищених температур утворюється осад  $\text{CaCO}_3$  з меншим значенням  $\rho_{нас}$ . Збільшення часу процесу осадження, навпаки, сприяє одержанню карбонату кальцію з високим показником насипної густини.

Дослідження впливу температури і часу процесу осадження за умов одночасного змішування вихідних розчинів на питому поверхню ( $S_{пит}$ ) зразків  $\text{CaCO}_3$ , значення якої повинно складати не менше  $6-12 \text{ м}^2/\text{г}$ , показали складний характер відповідних залежностей (рис. 2). Було встановлено, що при всіх температурах дослідження кінетичні криві питомої поверхні проходять через максимум, після чого значення  $S_{пит}$  починає поступово зменшуватися. Це можна пояснити тим, що на початку процесу осадження утворюється велика кількість дрібних частинок карбонату кальцію, що призводить до зростання площі питомої поверхні. Причому, чим вища температура процесу, тим швидше відбувається досягнення максимального значення  $S_{пит}$ . Так, при 323, 343 і 363К можна отримати хімічно осаджений карбонат кальцію, площа питомої поверхні якого відповідатиме 20,1; 23,2 і 24,7  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що фазовий склад зразків карбонату кальцію також значною мірою залежить від технологічних параметрів процесу осадження. Було встановлено, що за умов різних температур і часу відбувається утворення осаду  $\text{CaCO}_3$  з різним вмістом кальциту, ватериту та арагоніту (кристалографічні модифікації карбонату кальцію). Низькі температури сприяють утворенню частинок ватериту, який в ході подальшого осадження при збільшенні часу і температури процесу осадження перетворюється у кальцит або арагоніт. Збільшення температури призводить до поступового зростання масової кількості в осаді кристалів арагоніту, розчинність якого за умов підвищених температур зменшується, порівняно з розчинністю інших форм  $\text{CaCO}_3$ . Треба відзначити, що постійною фазою усіх зразків, що аналізуються, незалежно від умов осадження, виступає кальцит, який є найбільш термодинамічно стійкою модифікацією карбонату кальцію.

Вивчення кінетики осадження кожної фази карбонату кальцію за різних технологічних умов (рис. 3) дозволило встановити механізм процесу утворення осаду  $\text{CaCO}_3$ , який пояснює наявність



екстремумів на графічних залежностях насипної густини і питомої поверхні карбонату кальцію від часу при температурах 323, 343, 363К відповідно. Результати досліджень вказують на те, що процес осадження карбонату кальцію з водних розчинів, в даному випадку, складається з двох стадій, межа яких на осі часу відповідає 5 хвилинам. Ці дві стадії проходять усі кристалографічні модифікації  $\text{CaCO}_3$ . На кожній стадії відбувається спочатку кристалізація відповідної фази до деякого значення його ступеня осадження, після чого спостерігається її перекристалізація у іншу форму карбонату кальцію. Причому, перетворення відбувається шляхом розчинення одних і утворення нових частинок, а не за рахунок зміни структури вже існуючої фази. Кінетичні криві осадження показують, що під час зростання ступеня осадження однієї модифікації обов'язково відбувається зниження ступеня осадження іншої.

У ході обробки експериментальних даних за допомогою стандартних комп'ютерних програм були одержані математичні моделі, які встановлюють залежність властивостей карбонату кальцію від часу і температури процесу осадження, а також від фазового складу зразків  $\text{CaCO}_3$ . Встановлено, що арагоніт виступає самостійною фазою, яка не залежить від масової кількості інших модифікацій карбонату кальцію в осаді. Тобто, на вміст кристалів арагоніту впливають тільки технологічні параметри процесу осадження. Інші кристалічні форми  $\text{CaCO}_3$  (кальцит і ватерит) мають взаємозалежність одна від одної, а також від температури і часу процесу утворення осаду карбонату кальцію.

Математичні моделі можуть бути використані для прогнозування фізико-хімічних характеристик карбонату кальцію, одержаного за умов різних температур і часу процесу осадження шляхом одночасного змішування освітленої дистилерної рідини з надлишковим маточним розчином при стехіометричному співвідношенні реагуючих речовин.

$$\rho_{\text{нас}} = 787,335 + 18,522 \cdot \tau - 364,127 \cdot \left( \frac{T_0 + t}{T_0} \right)^2 + 1534,918 \cdot \left( \frac{A}{100} \cdot d_A + \frac{B}{100} \cdot d_B \right), (R = 0,99403);$$

$$S_{\text{нут}} = 178,924 - \frac{77,029}{\tau + 0,1} - 375,937 \cdot \left( \frac{T_0 + t - 280}{T_0} \right)^2 - 0,192 \cdot \rho_{\text{нас}} - \\ - 1635,98 \cdot \frac{K}{100} \cdot d_K - \tau \cdot \frac{T_0 + t}{T_0} \cdot \left( 165,899 \cdot \frac{A}{100} \cdot d_A + 479,082 \cdot \frac{B}{100} \cdot d_B \right), (R = 0,99553);$$

$$A = 10,091 - 0,0088 \cdot \exp(1,1 \cdot \tau) \cdot \frac{T_0 + t - 313}{T_0} + 12,145 \cdot \tau^{2,5} \cdot \left( \frac{T_0 + t - 313}{T_0} \right)^2, (R = 0,83633);$$

$$BK = \frac{B}{B+K} = \left( 19,817 + \frac{556,138 - 0,893 \cdot (T_0 + t - 335)^2}{\exp(2 \cdot \tau)} \right), (R = 0,8416);$$

$$B = BK \cdot (100 - A);$$

$$K = 100 - A - B,$$

де  $\rho_{нас}$  – насипна густина осажденного  $\text{CaCO}_3$ , кг/м<sup>3</sup>;  $S_{пит}$  – питома поверхня  $\text{CaCO}_3$ , м<sup>2</sup>/г;  
 $A$ ,  $B$ ,  $K$  – концентрація в осаді кристалів арагоніту, ватериту та кальциту відповідно, % мас.;  $d_A$ ,  $d_B$ ,  $d_K$  – розмір часток арагоніту, ватериту та кальциту відповідно, мкм;  
 $\tau$  – час проведення процесу, хв;  $t$  – температура процесу осаження  $\text{CaCO}_3$ , °С;  
 $T_0 = 273\text{K}$ ;  $R$  – коефіцієнт регресії.

Оскільки утворення осаду карбонату кальцію складається з цілої низки процесів: кристалізації, перекристалізації, появи нових зародків, то не вдалося встановити чітку математичну залежність розмірів кристалів  $\text{CaCO}_3$  від умов процесу осаження. Результати досліджень показали, що розміри частинок карбонату кальцію коливаються в середньому від 0,02 до 0,05 мкм. Це свідчить про можливість утворення за даних умов високодисперсного хімічно осаженного карбонату кальцію, який може бути використаний як наповнювач у виробництві паперу, гуми та пластмас.

На основі одержаних математичних моделей було проведено оптимізацію технологічного режиму, яка показала, що отримати продукт необхідної якості можливо, якщо процес осаження карбонату кальцію проводити при температурі 356К протягом 3-х хвилин. За цих умов якість продукту відповідає встановленим нормам, як за хімічною чистотою (концентрація домішок в декілька десятків або, навіть, сотень разів нижча встановленого ГОСТ 8253-79 значення), так і за величиною насипної густини, яка не перевищує 0,24 г/см<sup>3</sup>, та питомої поверхні, що становить не менше 23 м<sup>2</sup>/г. Одержаний осад має наступний фазовий склад, % мас.: кальцит – 50, арагоніт – 35, ватерит – 15. Білизна карбонату кальцію складає 97 %.

**У четвертому розділі** наведено результати кінетичних досліджень взаємодії освітленої дистилерної рідини з надлишковим маточним розчином за умов одночасного змішування вихідних реагентів при їх стехіометричному співвідношенні. Встановлено основні кінетичні характеристики процесу утворення  $\text{CaCO}_3$ .

Осаження карбонату кальцію при інтенсивному перемішуванні ( $Re = 16000$ , 500 об./хв) і високому коефіцієнті пересичення ( $\gamma \sim 1000$ ), що відповідає умовам проведення досліджень,

відбувається дуже швидко. Тому встановлення загальної швидкості процесу, яка залежить від сумарної площини поверхні частинок і абсолютного пересичення розчину, в цьому випадку пов'язане з певними труднощами. Кінетика процесу осадження карбонату кальцію з розчинів вивчалася шляхом встановлення залежності ступенів осадження реагуючих речовин від часу за умов різних температур (рис. 4).

Результати досліджень свідчать про підвищення ступеня осадження карбонату кальцію при зростанні температури процесу, що можна пояснити зниженням розчинності  $\text{CaCO}_3$  за даних умов.

Встановлено, що зниження розчинності карбонату кальцію у розчині хлориду натрію з ростом температури зумовлено зворотною розчинністю  $\text{CaCO}_3$  у воді. Хоча  $\text{NaCl}$  підвищує розчинність карбонату кальцію, але згідно рівнянню “сольового” ефекту визначено, що як у чистому розчиннику, так і у розчині хлориду натрію, розчинність  $\text{CaCO}_3$  знижується під час зростання температури (табл. 1).

Таблиця 1

Розчинність карбонату кальцію у розчині хлориду натрію ( $C_{\text{NaCl}} \sim 112 \text{ г/дм}^3$ )

Температура, К	Розчинність $\text{CaCO}_3$ , г/дм <sup>3</sup>
313	0,093
323	0,081
333	0,069
343	0,059
353	0,051
363	0,044
373	0,038

Досліджено кінетичні характеристики утворення карбонату кальцію (константа швидкості, порядок реакції, енергія активації). Виведення кінетичної моделі процесу осадження  $\text{CaCO}_3$  з вихідних розчинів проводили із застосуванням загальних рівнянь кінетики хімічних реакцій. В ролі концентрації реагуючих речовин використовували пересичення розчину, що є рушійною силою при утворенні осаду.

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{d(\Delta C - x)}{d\tau} = k \cdot (\Delta C - x)^n,$$

де  $x$  – кількість осадженої речовини до моменту часу  $\tau$  в одиниці об'єму розчину, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $\Delta C$  – абсолютне пересичення вихідного розчину, моль/дм<sup>3</sup>;  $k$  – константа швидкості;  
 $n$  – порядок реакції.

В нашому випадку абсолютне пересичення вихідного розчину (освітленої дистилерної рідини)  $\Delta C$  відповідно до іонів кальцію з урахуванням даних табл. 1 дорівнює  $1,35 \text{ моль/дм}^3$ . Кількість осадженої речовини  $x$  виражали через ступінь осадження  $\alpha$  ( $x = \Delta C \cdot \alpha$ ).

При обробленні експериментальних даних, що стосуються ступеня осадження іонів кальцію, встановлено, що швидкість осадження  $\text{CaCO}_3$  описується кінетичним рівнянням другого порядку. Про це свідчить незмінність константи швидкості реакції протягом часу при певній температурі (табл. 2).

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\Delta C} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha}.$$

Таблиця 2

Значення констант швидкості за умов  $n = 2$ 

Час, с	Константа швидкості, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$		
	323К	343К	363К
30	0,0517	0,0665	0,0994
60	0,0525	0,0733	0,1403
120	0,0477	0,0786	0,1343
180	0,0449	0,0854	0,1291
Середнє значення константи швидкості, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	0,0492	0,0758	0,1258
Середня відносна похибка, %	5,9	7,9	10,4

Шляхом перетворення диференційного рівняння швидкості осадження карбонату кальцію, що має другий порядок, розроблено кінетичну модель процесу, яка встановлює залежність ступеня осадження  $\text{CaCO}_3$  від температури, часу та абсолютного пересичення вихідного розчину:

$$\alpha = \frac{k \cdot \tau \cdot \Delta C}{1 + k \cdot \tau \cdot \Delta C}.$$

На основі температурної залежності константи швидкості процесу відповідно до рівняння Ареніуса встановлено значення передекспоненційного множника  $k_0 = 236,6060 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , енергії активації  $E = 22,824 \text{ кДж/моль}$  та константи швидкості  $k = 0,1059 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  при оптимальній температурі ведення процесу (356К).

Одержана величина енергії активації свідчить про те, що процес осадження карбонату кальцію за даних умов проходить у дифузійно-кінетичній (перехідній) області. Таким чином, швидкість процесу осадження визначатиметься пересиченням вихідного розчину, ступенем перемішування реакційного середовища, температурою та хімічним складом рідинної фази.

Слід відзначити, що високі концентрації освітленої дистилерної рідини та надлишкового маточного розчину, що використовують як сировину, та інтенсивне перемішування, за умов якого відбувалося осадження карбонату кальцію, забезпечують достатню швидкість для здійснення процесу, який проходить у перехідній області. Підвищення температури не стільки впливає на швидкість процесу утворення  $\text{CaCO}_3$ , скільки на повноту його осадження. Зростання температури за даних умов призводить до зниження розчинності карбонату кальцію в розчині хлориду натрію відповідної концентрації ( $\sim 112 \text{ г/дм}^3$ ), і тому підвищує ступінь його осадження.

У п'ятому розділі запропоновано принципову апаратурно-технологічну схему виробництва осадженого  $\text{CaCO}_3$  (рис. 5), згідно з якою дистилерна рідина (вміст твердої фази  $22,75 \text{ г/дм}^3$ ) з виробництва кальцинованої соди надходить до відстійника 1 з температурою 363-368К. Освітлена її частина подається до збірника 3, а згущена тверда фаза (шлам) з відношенням Т:Р=1:2 відкачується до шламонакопичувача. Надлишковий маточний розчин з виробництва очищеного гідрокарбонату натрію з температурою 333-348К подається до збірника 5. Утворення осаду карбонату кальцію відбувається у реакторі-осаджувачі 7 протягом 3 хв при одночасному змішуванні вихідних розчинів. Реактор має обігрівачу оболонку, куди подається водяна пара для забезпечення температури ведення процесу в інтервалі 353-358К, та пропелерну мішалку для інтенсивного перемішування реагуючих компонентів при  $Re = 16000$ . Одержана після проведення процесу осадження суспензія  $\text{CaCO}_3$  подається на фільтрування, а діоксид вуглецю, що утворюється після розкладу кислій солі кальцію, виводиться з реактора і використовується у виробництві кальцинованої соди. Фільтрація та двостадійна промивка осаду карбонату кальцію від іонів хлору відбувається у камерних фільтрпресах 9. Після чого одержаний фільтрат та промивні води відкачуються на розсолпромісел. Промитий осад  $\text{CaCO}_3$  висушується у стрічковій сушарці 17 за допомогою топкових газів, а потім направляється на подрібнювання до дезінтегратора 19, звідки подається на розсів до ситобурату 21. Затарювання готового продукту здійснюється шнековою розфасовувальною машиною 22.

У розділі проведено розрахунок матеріального балансу виробництва осадженого карбонату кальцію відповідно до основних технологічних стадій процесу з урахуванням складу та кількості вихідної сировини, енергетичних ресурсів, рідинних і газових відходів, які використовуються або утворюються у виробництві.

Наведено повний опис потоків, що утворюються у запропонованому способі одержання  $\text{CaCO}_3$ , із зазначенням основних характеристик, хімічного складу та рекомендацій щодо подальшого їх використання. Запропонована схема використання відходів передбачає можливість організації практично безвідходного виробництва осадженого карбонату кальцію з комплексною переробкою сировини.

Проведено попередню техніко-економічну оцінку одержання осадженого карбонату кальцію з відходів содового виробництва відповідно до витрат, пов'язаних з матеріальними та енергетичними ресурсами, для одержання 1 т готового продукту. Результати розрахунків показали перевагу цього методу порівняно з більш розповсюдженим способом, що здійснюється шляхом карбонізації суспензії гідроксиду кальцію діоксидом вуглецю. Витрати на сировину та енергоносії для запропонованої технології складають 202 грн./т. Ще дає підстави вважати, що отриманий продукт буде конкурентноздатним, так як його ринкова ціна становить від 200 дол./т.

У додатках наведено алгоритм оптимізаційної програми, акт використання наукових розробок Державним науково-дослідним і проектним інститутом основної хімії (НІОХІМ) (м. Харків), а також довідку про впровадження результатів дисертаційної роботи у навчальний процес.

## ВИСНОВКИ

Дисертаційну роботу присвячено вирішенню важливої науково-практичної задачі по створенню технології одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з відходів содових виробництв, яка дозволяє одержати продукт необхідної якості.

1. На підставі дослідження процесу осадження карбонату кальцію за різних технологічних умов розроблено математичні моделі залежності насипної густини і площі питомої поверхні продукту від часу і температури процесу та фазового складу осаду, які дозволяють проводити оптимізацію технологічного процесу.

2. Встановлено, що одержати продукт, який задовольнятиме вимогам усіх показників ГОСТ 8253-79, можливо при одночасному змішуванні освітленої дистилерної рідини та надлишкового маточного розчину за умов стехіометричного відношення реагуючих речовин при температурі 353-358К протягом не більше 3-х хвилин. Більш тривалий час процесу осадження призводить до зростання насипної густини карбонату кальцію.

3. За результатами кінетичних досліджень одержано рівняння залежності ступеня осадження карбонату кальцію від температури, часу та абсолютного пересичення вихідного розчину. Визначено кінетичні характеристики: порядок реакції – 2, константа швидкості при оптимальній температурі ведення процесу (356К) –  $0,1059 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , енергія активації – 22,824 кДж/моль, яка свідчить про дифузійно-кінетичну (перехідну) область перебігу процесу утворення карбонату кальцію. Ступінь осадження в цьому випадку складатиме 96,5%.

4. Встановлено механізм утворення осаду  $\text{CaCO}_3$  шляхом визначення фазового складу та кінетики осадження кожної фази карбонату кальцію (кальциту, арагоніту та ватериту) за різних технологічних умов, який полягає у тому, що процес осадження карбонату кальцію є двохстадійним, межа завершення яких на осі часу відповідає 5 хвилинам. На кожній стадії

відбувається кристалізація відповідної фази до деякого значення його ступеня осадження, після чого спостерігається її перекристалізація у іншу форму  $\text{CaCO}_3$ . Перетворення відбувається шляхом розчинення одних та утворення нових частинок, а не за рахунок зміни структури вже існуючої фази. Зміна якісного складу одержаних осадів карбонату кальцію у часі при різних температурах призводить до відповідних змін фізико-хімічних характеристик продукту.

5. На основі теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано принципову апаратурно-технологічну схему одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з рідинних відходів содового виробництва, доцільність якої доведено попередніми техніко-економічними розрахунками.

6. Результати досліджень передано Державному науково-дослідному і проектному інституту основної хімії (НІОХІМ) (м. Харків) для використання при вдосконаленні технології існуючих і проектуванні нових виробництв содопродуктів у ВАТ “Лисичанська сода” (м. Лисичанськ) та ВАТ “Кримський содовий завод” (м. Красноперекіпськ), а також впроваджені у практику навчального процесу студентів за спеціальністю 091602 “Хімічна технологія неорганічних речовин” НТУ “ХП”.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Михайлова Е.А., Лобойко А.Я., Сахаров А.А., Панасенко В.А., Найда Н.В. Свойства, область применения и способы производства химически осажденного карбоната кальция // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2004. – №1. – С. 81-84.

Здобувачем наведено загальний аналіз властивостей, галузей застосування та способів виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію.

2. Михайлова Е.А., Лобойко А.Я., Найда Н.В., Панасенко В.А. О получении высококачественного химически осажденного карбоната кальция // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХП”. – 2004. – №13. – С. 123-126.

Здобувачем досліджено вплив способу змішування вихідних розчинів, концентрації і мольного відношення реагуючих речовин, температури і часу проведення процесу на якість осадженого карбонату кальцію.

3. Михайлова Е.А., Лобойко А.Я., Панасенко В.А., Найда Н.В. Возможные пути утилизации отходов содового производства с получением товарных продуктов // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХП”. – 2004. – №38. – С. 88-92.

Здобувачем наведено характеристику дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, і запропоновано шляхи їх утилізації з одержанням товарного продукту у вигляді осажденного  $\text{CaCO}_3$ .

4. Михайлова Е.А., Лобойко А.Я., Панасенко В.А., Колупаева З.И. Влияние основных параметров процесса осаждения на качество химически осажденного карбоната кальция // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2005. – №4. – С. 45-48.

Здобувачем проведено дослідження, які встановлюють залежність насипної густини та фазового складу продукту від умов його одержання.

5. Молчанов В.І., Лобойко О.Я., Михайлова Є.О., Панасенко В.О. Хімічно осажденный карбонат кальцію з рідинних відходів содового виробництва. Технологічні та кінетичні аспекти // Хімічна промисловість України. – 2006. – №1(72). – С. 3-7.

Здобувачем досліджено кінетичні закономірності осадження карбонату кальцію та запропоновано рівняння, що встановлює залежність ступеня осадження  $\text{CaCO}_3$  від температури і часу процесу.

6. Михайлова Е.А., Лобойко А.Я., Молчанов В.И., Панасенко В.А. Перспективные направления утилизации отходов содового производства // Тезисы докладов конференции с международным участием “Сотрудничество для решения проблемы отходов”. – Харьков: ИД “ИНЖЕК”. – 2004. – С. 177-178.

Здобувачем наведено загальна характеристика відходів содових виробництв і обґрунтовано можливість їх використання як сировини для одержання осажденного карбонату кальцію.

7. Михайлова Є.О., Лобойко О.Я., Панасенко В.О., Найда Н.В. Одержання тонкодисперсного хімічно осажденного карбонату кальцію // Анотації доповідей XII міжнародної науково-практичної конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я”. – Харків: НТУ “ХП”. – 2004. – С. 464.

Здобувачем досліджено вплив способу змішування вихідних розчинів, температури і часу процесу осадження на фізико-хімічні властивості одержаного продукту.

8. Михайлова Е.А., Лобойко А.Я., Найда Н.В., Панасенко В.А. Метод планирования эксперимента для определения условий получения химически осажденного карбоната кальция из отходов содового производства // Збірник наукових праць міжнародної науково-практичної конференції “Комплексне використання сировини енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин”. – Черкаси: “Вертикаль”. – 2004. – С. 106-107.

Здобувачем визначено напрямок і методика проведення досліджень щодо одержання осажденного карбонату кальцію з застосуванням методу планування експерименту.

9. Михайлова Е.А., Лобойко А.Я., Найда Н.В., Панасенко В.А. Технология химически осажденного карбоната кальция с высокими показателями качества // Сборник тезисов докладов II



конференции “Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности”. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – 2004. – С. 133-136.

Здобувачем наведено спосіб одержання осадженого карбонату кальцію, за умов якого утворюється хімічно чистий продукт, що може використовуватися в харчовій, фармацевтичній, косметичній та інших галузях промисловості.

10. Михайлова Е.А., Лобойко А.Я., Панасенко В.А. Решение проблемы утилизации жидких отходов предприятий по производству содопродуктов // Збірник наукових статей міжнародної науково-практичної конференції “Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення”. – Том 2. – Харків: Райдер. – 2005. – С. 68-70.

Здобувачем наведено спосіб утилізації рідинних відходів содових виробництв з одержанням товарного продукту у вигляді хімічно осадженого карбонату кальцію.

## АНОТАЦІЇ

**Михайлова Є.О. Одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з відходів содового виробництва. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2006.

Дисертаційну роботу присвячено розробленню технології одержання хімічно осадженого карбонату кальцію, що використовується як наповнювач для створення різних композиційних матеріалів, з відходів підприємств по виробництву содопродуктів. За результатами комплексних теоретичних і експериментальних досліджень визначено перспективність застосування як сировини дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди, яка містить іони кальцію, та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, до складу якого входять карбонатні та гідрокарбонатні іони. Встановлено вплив технологічних параметрів на ступінь осадження  $\text{CaCO}_3$ , насипну густину, питому поверхню та фазовий склад отриманого продукту. Визначено кінетичні характеристики (порядок реакції, константу швидкості, енергію активації), а також умови перебігу процесу утворення карбонату кальцію у дифузійно-кінетичній (перехідній) області. Запропоновано механізм процесу осадження карбонату кальцію з відповідних розчинів, в основі якого лежать процеси перекристалізації його кристалографічних модифікацій (кальциту, арагоніту, ватериту). Проведено оптимізацію технологічного режиму та розроблено принципову апаратурно-технологічну схему виробництва. Показано технологічну та економічну ефективність впровадження запропонованого способу.

Ключові слова: карбонат кальцію, хімічне осадження, відходи содового виробництва, фазоутворення, технологія.

**Михайлова Е.А. Получение химически осажденного карбоната кальция из отходов содового производства. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2006.

Диссертационная работа посвящена разработке технологии получения химически осажденного карбоната кальция, который используется как наполнитель для создания различных композиционных материалов, из отходов предприятий по производству содопродуктов. По результатам комплексных теоретических и экспериментальных исследований установлена перспективность использования в качестве сырья дистиллерной жидкости, которая образуется в производстве кальцинированной соды и содержит ионы кальция, и избыточного маточного раствора производства очищенного гидрокарбоната натрия, в состав которого входят карбонатные и гидрокарбонатные ионы.

Исследована зависимость физико-химических характеристик осажденного карбоната кальция, а именно насыпной плотности, площади удельной поверхности и фазового состава, от технологических параметров: способа смешения исходных растворов, концентрации и мольного отношения реагирующих веществ, температуры и времени процесса осаждения. Показано, что получить продукт, который удовлетворяет требованиям ГОСТ 8253-79, возможно при одновременном смешении осветленной дистиллерной жидкости с избыточным маточным раствором при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ.

Результаты исследований показали, что размеры частиц полученных образцов карбоната кальция находятся в пределах от 0,02 до 0,05 мкм, что свидетельствует о возможности получения высокодисперсного продукта, который может быть использован в качестве наполнителя для производства резины, пластмасс и бумаги.

На основании данных рентгеноструктурного анализа, а также изучения кинетики осаждения каждой кристаллографической фазы  $\text{CaCO}_3$  (кальцита, арагонита, ватерита), установлен механизм образования осадка карбоната кальция. Его суть заключается в том, что процесс осаждения состоит из двух характерных для каждой фазы стадий, длительность которых составляет 5 минут. На каждой стадии вначале происходит кристаллизация соответствующей модификации карбоната кальция до определенного значения ее степени осаждения, после чего наблюдается ее перекристаллизация в другую форму. Процесс перекристаллизации происходит путем растворения одних частиц и образования новых, а не за счет изменения структуры уже существующей фазы.

Такое изменение фазового состава осадков карбоната кальция приводит к изменению их основных физико-химических свойств.

Разработаны математические модели, устанавливающие зависимость физико-химических характеристик карбоната кальция от времени и температуры процесса, а также фазового состава образующегося осадка. На их основе проведена оптимизация технологического режима, которая показала, что получение продукта с насыпной плотностью не более  $0,24 \text{ г/см}^3$  и площадью удельной поверхности вещества не менее  $23 \text{ м}^2/\text{г}$  возможно при проведении процесса осаждения при температуре 353-358К на протяжении 3-х минут.

Кинетические исследования позволили вывести уравнение, которое устанавливает зависимость степени осаждения  $\text{CaCO}_3$  от температуры, времени и абсолютного пересыщения исходного раствора. Определены кинетические характеристики: порядок реакции – 2, предэкспоненциальный множитель –  $236,6060 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , значение энергии активации –  $22,824 \text{ кДж/моль}$ , которое свидетельствует о диффузионно-кинетической (переходной) области протекания процесса образования  $\text{CaCO}_3$ , и константа скорости –  $0,1059 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  при температуре 356К. В этом случае степень осаждения ионов кальция будет равна 96,5%.

Разработана принципиальная аппаратурно-технологическая схема получения химически осажденного карбоната кальция из дистиллерной жидкости производства кальцинированной соды и избыточного маточного раствора производства очищенного гидрокарбоната натрия. Проведены технико-экономические расчеты, которые свидетельствуют о целесообразности организации производства высококачественного карбоната кальция на базе действующих содовых предприятий.

Ключевые слова: карбонат кальция, химическое осаждение, отходы содового производства, фазообразование, технология.

### **Mihaylova E.A. Obtaining of chemical precipitated calcium carbonate from wastes of soda manufacture. – Manuscript.**

Thesis for scientific degree of technical sciences candidate on a speciality 05.17.01 – technology of inorganic substances. – National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2006.

Thesis is devoted to development of technology of obtaining chemical precipitated calcium carbonate, which is used as filler for creation of various composite materials from wastes of soda manufacture. Perspective of use as a raw material of a liquid of distillation, which is formed in soda manufacture and contains calcium ions, and superfluous solution of manufacture of cleared sodium hydrocarbonate, in which structure enter carbonate and hydrocarbonate ions, by results of complex theoretical and experimental researches is determined. Dependence of precipitation degree of  $\text{CaCO}_3$ , bulk density, specific surface and phase structure of product from technological parameters are ascertained. Main kinetic characteristics (the order of reaction, constant of rate, energy of activation) and

diffusion-kinetic (transitive) area of course of precipitation reaction of calcium carbonate are determined. The mechanism of precipitation of calcium carbonate, which is based on processes of recrystallization of its phases (calcite, aragonite, vaterite) is offered. The optimization of technological mode is carried out and the basic technological circuit of manufacture is developed. Technological and economic efficiency of introduction of the offered way is shown.

Key words: calcium carbonate, chemical precipitation, wastes of soda manufacture, phase formation, technology.

Відповідальний за випуск к.т.н., доцент кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХП” Юрченко О.П.

Підписано до друку 08.09.2006 р. Формат видання 60×90/16.  
Папір офсетний. Друк – ризографічний. Обсяг 0,9 авт. арк.  
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 695126

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.  
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.  
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10.