

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

Для службового користування

Прим. №

Панасенко Володимир Олексійович

УДК 541.123.7:661.321+661.842.002.28

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ І ТЕХНОЛОГІЯ
СПОЛУК НАТРІЮ ТА КАЛЬЦІЮ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ
СИРОВИНИ**

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків – 2009

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Державному науково-дослідному і проектному інституті основної хімії (НІОХІМ) Міністерства промислової політики України, м. Харків

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Гринь Григорій Іванович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
проректор із науково-педагогічної роботи

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

доктор технічних наук, професор
Волошин Микола Дмитрович,
Дніпродзержинський державний технічний
університет, м. Дніпродзержинськ,
завідувач кафедри технології
неорганічних речовин

доктор технічних наук, професор
Ерайзер Леонід Миколайович,
Одеський національний політехнічний
університет, м. Одеса, професор кафедри
технології неорганічних речовин і екології

Захист відбудеться «12» березня 2009 р. о 12⁰⁰ 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 «27» січня 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Багатотоннажні виробництва гідрокарбонату, карбонатів сполук натрію й кальцію, гідроксиду і хлориду кальцію є важливими складовими в структурі хімічної промисловості України. Незважаючи на їх істотну роль, існуючі способи одержання цих продуктів не відповідають вимогам сьогодення з огляду на пріоритет раціонального використання сировини, ресурсо- й енергозбереження, безвідходності та екологічної безпеки. Сировинні компоненти хлориду натрію та карбонату кальцію (вапняк) у виробничих процесах використовуються не повністю, проходять технологічні цикли й нагромаджуються в накопичувачах і териконах, які займають значні площі земельних угідь і є джерелами забруднення підземних вод і водозаборів унаслідок фільтрації стоків. Переповненість діючих накопичувачів та відсутність перспектив відведення земель під нові сховища відходів як у нашій країні, так і за її межами становлять проблему функціонування виробництв згаданих сполук. Існуюча технологія хімічно осадженого карбонату кальцію, заснована на карбонізації вапняного молока, має низку істотних недоліків. До них належать: багатостадійність, значні енерговитрати, відносно низька якість продукції за показниками лужності, насипної щільності та дисперсності. Тому потреби виробництва пластмас, паперу, гуми, лаків і фарб, медичних препаратів та косметичних засобів задовольняються за рахунок імпорту з інших країн. Одержати продукт необхідної якості можливо, якщо застосовувати для осадження розчини, що містять карбонат-іони, а також розчини іонів кальцію (хлориди), що є відходами виробництва гідрокарбонату та карбонату натрію.

Подальшого розвитку й удосконалення технології вимагає виробництво гідроксиду та хлориду кальцію. Ці сполуки у значних кількостях використовуються підприємствами основної хімії, будівельної, нафтогазовидобувної, харчової промисловості та агропромислового комплексу. Однак в існуючій технології одержання гідроксиду кальцію утворюються значні кількості скидних твердих відходів гасіння, розмелення яких потребує великих енерговитрат, а в технології хлориду кальцію із застосуванням розчину HCl , частка основної речовини в готовому продукті не перевищує однієї третини до того ж його транспортування коштує дуже дорого. У зв'язку з цим потреба господарства країни у твердому хлориді кальцію задовольняється за рахунок імпорту з Росії, що зумовлює увагу до досліджень і створення обґрунтованих наукових основ технологій виготовлення низки хімічних продуктів з однієї й тієї ж сировини. Тому дослідження гетерогенних процесів технології одержання сполук натрію та кальцію на основі комплексної переробки компонентів

сировини є актуальними і дають можливість не тільки розв'язати проблеми ресурсо- й енергозбереження, охорони навколишнього середовища від забруднення техногенними відходами, але й забезпечити промисловість країни конкурентоспроможними ліквідними хімічними продуктами, що становить напрям дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась у лабораторії суміжних виробництв та лабораторії кальцинованої соди Державного науково-дослідного та проектного інституту основної хімії (НІОХІМ). Здобувач здійснював наукове керівництво держбюджетними і госпдоговірними науково-дослідними роботами: гранту четвертого конкурсу Державного фонду фундаментальних досліджень України № 3.4/442 "Розробка теоретичних і фізико-хімічних основ розчинення в багатокomпонентних водно-сольових системах" (№ ДР 0198U007833); "Дослідження процесу термохімічного розкладу гідрохлориду діетиламіну карбонатом кальцію" (№ ДР 0194U035216), "Дослідити процес термохімічного розкладу хлориду амонію та хлориду діетиламіну оксидом, гідроксидом і карбонатом кальцію з видачею вихідних даних на проектування дослідно-промислової установки" (№ ДР 0193U014562) (Державна програма охорони навколишнього середовища і раціонального використання природних ресурсів України на період до 2005 року); "Розробити технологію відведення, переробки та утилізації дрібних відходів гасіння вапна Лисичанського содового заводу" (№ ДР 0193U021840) (Програма розвитку хімічної промисловості України до 2005 року); "Удосконалити процес карбонізації у виробництві соди кальцинованої з метою зменшення ресурсо- та енергоспоживання" (№ ДР 0198U004147 і № ДР 0196U014227) (Державна програма використання відходів виробництва і споживання до 2005 року, Концепція розвитку хімічної промисловості України у 1998–2010 рр., затверджена Міністерством промислової політики України 31.03.1998 р., № 4/1; Програма НДР і ДКР НІОХІМ для ВАТ "Кримський содовий завод" від 13.06.1997 р.); господарчого договору "Удосконалити вузол підготовки вапняного молока з видачею рекомендацій для покращення його роботи" (Ново-Іванівський цукровий завод); НДР "Сегментний аналіз стану виробництва і споживання кальцинованої соди в Україні та пропозиції щодо оптимізації виробництва і розширення частини вітчизняної продукції на внутрішньому товарному ринку" (пропозиції НДР щодо напрямку створення в Україні виробництв з випуску хімічних продуктів, що імпортуються з інших країн увійшли до розділу III Державної програми

розвитку хімічної та нафтохімічної промисловості України на 2005–2011 рр., рішення колегії Мінпромполітики України № 10/4 від 19.10.2004 р.). Як відповідальний виконавець здобувач брав участь у виконанні госпдоговірних НДР "Техніко-економічне обґрунтування реконструкції виробництва соди кальцинованої у ВАТ "Содовий завод" (м. Слов'янськ)", "Регламент відділення приготування вапняного молока для Кунградського содового заводу" (Узбекистан), "Розробити й уточнити методики витрат сировини і матеріалів у виробництві соди кальцинованої з урахуванням роботи ВАТ "Кримський содовий завод".

Мета й завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка і створення обґрунтованих наукових основ конкурентоспроможних технологій виробництв сполук натрію і кальцію з виявленням закономірностей у гетерогенних процесах комплексного перероблення сировини й відходів у ліквідні хімічні продукти.

Відповідно до мети поставлено такі завдання дослідження:

- обґрунтувати і розробити систему підходів до опису розчинності двокомпонентних систем, у четверних і п'ятірних взаємних водно-солевих системах простого евтонічного типу та обґрунтувати застосування моделі фазових рівноваг Пітцера для четверної взаємної системи $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$;

- визначити розчинність солей та густину розчинів у четверній взаємній системі $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ в області з найбільшим виходом кристалічного NaHCO_3 (U_{Na^+}) і вмістом зв'язаного аміаку ($[\text{NH}_4^+_{\text{зв'яз.}}]$), встановити залежність "склад – густина", а також положення ліній моноваріантної рівноваги й нонваріантних точок на діаграмі розчинності та U_{Na^+} ; з'ясувати вплив надлишків $[\text{NH}_4^+]/[\text{Cl}^-]$ і кристалоутворюючих іонів $[\text{Na}^+]$ та $[\text{HCO}_3^-]$ на одержання в суспензії NaHCO_3 одночасного найбільшого U_{Na^+} і $[\text{NH}_4^+_{\text{зв'яз.}}]$;

- установити термодинамічну вірогідність схем хімічних перетворень у процесі утворення NaHCO_3 та розчинність солей у системах, що визначають умови розчинення NaHCO_3 розчинами $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ і приготування розчину NaCl ;

- визначити фазові рівноваги «рідина – пара» у системі $\text{CaCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ – для знаходження параметрів ректифікації;

- виявити закономірності та шляхи одержання крупнокристалічного NaHCO_3 з високим виходом;

- установити вплив параметрів процесу на фазовий склад, насипну щільність, питому поверхню, розмір кристалів хімічно осадженого карбонату кальцію із рідинних відходів содового виробництва;

- побудувати математичну модель та встановити механізм і кінетичні закономірності процесу осадження карбонату кальцію;
- визначити закономірності та параметри процесу гідратації відходів гасіння вапна і приготування на їх основі суспензії гідроксиду кальцію та обґрунтувати методику розрахунку рівня концентрування дистилерної рідини;
- теоретично обґрунтувати і з'ясувати механізм твердофазного процесу одержання хлориду кальцію;
- провести експериментальну перевірку процесів на дослідних установках і в промислових умовах, застосувати їх у практиці та створити екологічно безпечну технологію одержання сполук натрію і кальцію, що забезпечує використання усіх компонентів сировини.

Об'єкт дослідження – технологія сполук натрію і кальцію на основі комплексного перероблення сировини у ліквідні хімічні продукти.

Предмет дослідження – закономірності гетерогенних процесів, що проходять у системі Т–Р, Т–Г, Т–Т і лежать в основі виробництва сполук натрію і кальцію, їх механізм, кінетика і параметри.

Методи дослідження. Дослідження розчинності солей проводили ізотермічним методом, включаючи метод розтину та метод залишку Скрейнемакерса. Вимірювання показника переломлення рідкої фази виконували на рефрактометрі *RL-1*. Для визначення вмісту компонентів у розчинах й одержаних твердих продуктах використовували ваговий метод; об'ємні, потенціометричні методи аналітичного контролю; метод полум'яної фотометрії із застосуванням фотометра Zeiss. Густина розчинів вимірювали пікнометром капілярного типу. Склад газової фази над розчином і фазову рівновагу «рідина–пара» визначали методом одноразового випаровування. Для дослідження твердих фаз застосовували методи рентгенофазового, комплексного термогравіметричного і диференціально-термічного аналізів. Дослідження форми і розміру частинок виконували методами оптичної та електронної мікроскопії. Оброблення експериментальних даних проводили методами математичної статистики, регресійного аналізу за допомогою пакету прикладних програм.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше отримано такі результати:

- теоретично обґрунтовано і запропоновано систему підходів до опису розчинності двокомпонентних систем, четверних і п'ятірних взаємних водно-сольових систем простого евтонічного типу;

– обґрунтовано застосування моделі фазових рівноваг Пітцера для четверної взаємної системи $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ і визначено активність води при температурах $-5; 0; 5; 10; 15$ і 20 °C;

– отримано нові дані щодо розчинності солей і густини розчинів у розтинах системи $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ й областях поблизу точки трояконасиченого розчину при температурах від 20 до 30 °C. Установлено, що в області з найбільшим U_{Na^+} і $[\text{NH}_4 \text{ зв'яз.}]$ містяться незалежні компоненти: в області з надлишком NaCl – карбонат натрію, а в області з надлишком NH_4HCO_3 – карбонат амонію, а наявність у складі кінцевого розчину надлишків $[\text{NH}_4^+] / [\text{Cl}^-]$ і кристалоутворюючих іонів $[\text{Na}^+]$ і $[\text{HCO}_3^-]$ – більше одиниці – відіграє вирішальну роль в одержанні одночасного найбільшого U_{Na^+} і $[\text{NH}_4 \text{ зв'яз.}]$;

– визначено найбільш вірогідні схеми проходження хімічних реакцій одержання NaHCO_3 на межі розділу «газ–рідина» залежно від ступеня карбонізації системи; отримано нові дані щодо розчинності солей у системах $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ при 50 °C; досліджено склад парової фази над розчином $\text{CaCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ при виділенні $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ методом ректифікації під вакуумом;

– виявлено закономірності масової кристалізації гідрокарбонату натрію із розчину при зміні температури за висотою карбонізаційних колон;

– встановлено кінетичні закономірності процесу осадження CaCO_3 з рідинних відходів та побудовано математичну модель, яка дозволяє прогнозувати склад і властивості CaCO_3 та керувати процесом осадження з урахуванням кінетичних факторів при формуванні структури осаду; визначено механізм, порядок реакції, енергію активації процесу та область його проходження;

– експериментально встановлено основні кінетичні закономірності та раціональні параметри процесу гідратації малоактивного оксиду кальцію відходів гасіння вапна, що забезпечують одержання суспензії гідроксиду кальцію;

– визначено двостадійний механізм твердофазного процесу одержання CaCl_2 й отримано експериментальні дані щодо закономірностей перебігу реакції та раціональних параметрів її здійснення.

Практичне значення одержаних результатів. Наукові засади процесів синтезу гідрокарбонатних, карбонатних сполук натрію і кальцію, гідроксиду і хлориду кальцію становлять основу технології вдосконалення традиційних і створення перспективних виробництв, технологічні схеми яких характеризуються

практично 100 %-ним ступенем використання сировинних компонентів та екологічною безпекою для навколишнього середовища. За результатами досліджень технологія одержання кристалічного гідрокарбонату натрію в частині охолодження та живлення карбонізаційних колон прийнята до промислової експлуатації у ВАТ "Кримський содовий завод" (м. Красноперекопськ), ВАТ "Березниківський содовий завод" (м. Березники) та застосована в ТЕО реконструкції ВАТ "Содовий завод" (м. Слов'янськ). Результати робіт з розробки технології одержання суспензії гідроксиду кальцію використано у регламенті відділення приготування вапняного молока Кунградського содового заводу (Узбекистан), у вихідних даних для проектування технологічної схеми переробки й утилізації відходів гасіння вапна ВАТ "Лисичанська сода", "Ново-Іванівському цукровому заводі" (Харківська обл.); розробки у частині використання і переробки відходів виробництва у хімічно осаджений карбонат кальцію рекомендовано до вихідних даних на проектування виробництва бікарбонату натрію потужністю 20 тис. т/рік, а в частині одержання гранульованого хлориду кальцію рекомендовано до вихідних даних для створення дослідно-промислової установки у ВАТ "Кримський содовий завод".

Загальний економічний ефект від промислової експлуатації технології тільки у відділенні карбонізації ВАТ "Кримський содовий завод" складає 13,41 млн. грн, приріст прибутку – 13,759 млн. грн (1999-2008 рр.); загальний очікуваний річний економічний ефект від впровадження технології виробництва карбонату, гідроксиду й хлориду кальцію у ВАТ "Кримський содовий завод" та ВАТ "Лисичанська сода" більше 30 млн. грн.

Результати розробок впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ "ХПІ" у процесі підготовки студентів за спеціальністю 09.16.02 – хімічна технологія неорганічних речовин за освітньо-кваліфікаційними рівнями бакалавра, спеціаліста, магістра.

Технічну новизну розробок підтверджено двома патентами України і двома патентами Росії.

Особистий внесок здобувача. Всі наукові положення і результати, наведені в дисертації, отримано особисто здобувачем, який брав безпосередню участь в усіх етапах роботи. На основі аналізу літературних джерел здобувачем систематизовано теоретичні та експериментальні дані щодо гетерогенних процесів і технології одержання сполук натрію та кальцію, проведено теоретичні та експериментальні дослідження багатокомпонентних водно-солевих систем при різних температурах з визначенням розчинності солей і густини розчинів. Установлено залежність парових і рідинних фаз від складу рідких фаз; визначено кінетичні закономірності й механізм отримання хімічно осадженого карбонату кальцію; знайдено технологічні параметри

процесу гідратації малоактивного оксиду кальцію відходів гасіння вапна, що дозволяють одержувати суспензію гідроксиду кальцію; проведено комплекс досліджень механізму й параметрів твердофазної взаємодії $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ і вапняку з одержанням гранульованого $CaCl_2$. Здобувач провів термодинамічні та технологічні розрахунки, обґрунтував і запропонував технологію отримання крупнокристалічного $NaHCO_3$ з високим виходом, розробив апаратурно-технологічні схеми одержання сполук натрію і кальцію для їх реалізації. При впровадженні результатів роботи здобувач здійснював наукове керівництво дослідженнями, брав безпосередню участь у випробуваннях на дослідних і дослідно-промислових установках, сформулював наукові положення та висновки дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися на міжнародних науково-технічних і науково-практичних конференціях: "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (м. Харків, 1996, 1997, 2003, 2004, 2005, 2007 рр.); "Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин" (м. Черкаси, 2004 р.); "Хімія – XXI століття: нові технології, нові продукти" (м. Кемерово, Росія, 2004 р.); II-ій конференції "Фундаментальна наука в інтересах розвитку хімічної й хіміко-фармацевтичної промисловості" (м. Новосибірськ, Росія, 2004 р.); "Співробітництво для вирішення проблеми відходів" (м. Харків, ІД "ИНЖЕК", 2004 р.); III-ій Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин. «Питання хімії й хімічної технології» (м. Дніпропетровськ, 2006 р.); 14-ій міжнародній науково-практичній конференції "Екологія й здоров'я людини. Охорона водного й повітряного басейнів. Утилізація відходів" (м. Щелкино, АР Крим, 2006 р.); обговорювалися на засіданнях Вченої ради НІОХІМ (1993, 1994, 1996–2000, 2002, 2004 рр.); на засіданнях технічної ради: ВАТ "Кримський содовий завод" (1996–1999 р., 2003 р.); ВАТ "Лисичанська сода" (1994 р.); ВАТ "Ново-Іванівський цукровий завод" (1993–1994 р.).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 49 наукових праць, з яких 32 статті у наукових фахових виданнях ВАК України, 2 патенти України та 2 патенти Росії на винаходи.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків, 16 додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 391 сторінка, 60 ілюстрацій та 30 таблиць за текстом, 3 ілюстрації на 3 сторінках; 16 додатків на 66 сторінках; 418 найменувань використаних літературних джерел на 42 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами, визначено об'єкт, предмет, мету і завдання, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дисертації і стисло наведено основні її положення.

У першому розділі наведено аналітичний огляд науково-технічної літератури за темою дисертації, відомі дані щодо діаграми розчинності солей, механізму процесу одержання NaHCO_3 , взаємозв'язку "склад – властивість – процес", впливу різноманітних факторів на гетерогенний процес одержання і якість кристалів NaHCO_3 , методів і технологій світової практики щодо зменшення екологічного тиску виробництва сполук натрію на навколишнє природне середовище.

Показано, що проблеми комплексного перероблення сировини в технології солей натрію тісно пов'язані з моделюванням реальних процесів у багатокомпонентних водно-солевих системах, що лежать в їх основі. З огляду й аналізу літературних даних випливає, що розроблення та удосконалення гетерогенних процесів і технологій переробки сировини може бути реалізоване завдяки одержанню достовірних даних про природу та властивості рідких і твердих фаз у цих системах, розширенню й поглибленню знань про природу впливу карбонат-іона й температури на розчинність солей у чотирикомпонентній взаємній системі $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, яку дотепер ще до кінця не розкрито. Про це свідчить інтерполяційний характер описів фазових перетворень у системі «рідина – тверде тіло» при температурах 20–50 °С, суперечливість уявлень про вплив молярних відношень компонентів розчину іонів $[\text{NH}_4^+]/[\text{Cl}^-]$ на U_{Na^+} та $[\text{NH}_4^+]_{\text{зв'яз}}$. Експериментальні дані в цих системах досить обмежені й мало репрезентовані в літературі; ці дані не враховують утворення карбонат-іонів і не містять опису залежності "склад – властивість – густина". Не до кінця визначено параметри процесу та механізм одержання NaHCO_3 при високій якості кристалів гідрокарбонату натрію.

Відсутні дані щодо розчинності солей у розчинах п'ятірної взаємної системи $\text{Na}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, які лежать в основі процесів приготування насиченого розчину NaCl і визначають умови розчинення NaHCO_3 розчинами $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ при 50 °С. У цьому зв'язку не досліджено рівновагу «рідина – пара» у системі $\text{CaCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ для розрахунку параметрів ректифікації. Не обґрунтовано теоретичні положення, механізм та кінетичні

закономірності одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з рідинних відходів, не визначено параметри процесу одержання суспензії гідроксиду кальцію з відходів гасіння вапна. Водночас у літературних джерелах не було знайдено відомостей щодо теоретичних положень й обґрунтування процесу твердофазної взаємодії $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ із карбонатом кальцію з отриманням хлориду кальцію відразу в твердому вигляді.

У другому розділі розглянуто теоретичні основи опису розчинності солей у багатокомпонентних водно-сольових системах простого евтонічного типу. Вперше показано особливості методів моделювання і розрахунків при триангуляції п'ятірної взаємної системи Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- – H_2O , що є науковим підґрунтям для процесу та технології одержання гідрокарбонату натрію в присутності карбонат-іонів.

При описі політерм розчинності багатокомпонентних систем запропоновано статистичну обробку літературних даних, яка показала, що із досить високою точністю (0,1 % відносних) залежність температури насичення від складу розчину може бути описана рівнянням загального вигляду

$$T_{нас} = T_0 + K_1 \cdot r + K_2 \cdot r^3, \quad (1)$$

де $T_{нас}$ – температура насичення; T_0 – температура насичення для розчину того ж складу, що й тверда фаза; K_1 , K_2 – відповідні коефіцієнти; r – мольне відношення чистих речовин у розчині.

Відношення кількості речовини, моль деякої сполуки $aXbY$, що утворюється в розчині, до 1 моль розчинника можна записати як

$$r = \frac{\frac{m_x}{a}}{m_y \pm b \cdot \frac{m_x}{a}} = \frac{C_x}{a \cdot (100 - C_x) \cdot \frac{M_x}{M_y} \pm b \cdot C_x}, \quad (2)$$

де m_x , m_y – кількість речовини у розчині добавки і розчинника, моль; C_x – масова частка речовини у розчині, г/100 г розчину; M_x , M_y – молекулярна маса речовин; ΔT – зміна температури при зміні відношення добавка / розчинник.

І тоді можливо одержати з тією ж точністю лінійну залежність

$$T_{нас} = T_0 + \Delta T \cdot r. \quad (3)$$

Показано, що знайдені методом найменших квадратів значення b і a для різних речовин, а також значення коефіцієнтів рівняння (3) близькі не тільки до цілих чисел, але також до координаційних чисел – 1, 2, 3, 6, 8, 12, 18. Крім того, значення ΔT у більшості випадків мають невеликий розкид (170–200 град/од.) і не залежать від природи розчинника й додаткової речовини.

У разі визначення складу насиченого розчину на сольовій проекції діаграми розчинності NaHCO_3 у присутності карбонат-іонів запропоновано замість вмісту сольових компонентів вибрати іон-еквівалентні відсотки. Такий спосіб є універсальним у тому розумінні, що дозволяє відкласти будь-яку точку всередині діаграми незалежно від того, в якій із четверних простих підсистем вона перебуває.

Іон-еквівалентні відсотки запропоновано визначати, знаючи еквівалентні відсотки сольових компонентів за такими рівняннями:

$$\begin{cases} [\text{Na}^+] = [\text{NaHCO}_3] + [\text{NaCl}] \\ [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{HCO}_3] + [\text{NH}_4\text{Cl}] \\ [\text{HCO}_3^-] = [\text{NaHCO}_3] + [\text{NH}_4\text{HCO}_3] \\ [\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}] + [\text{NH}_4\text{Cl}], \end{cases} \quad (4)$$

де $[\text{Na}^+]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{HCO}_3^-]$ і $[\text{Cl}^-]$ – іон-еквівалентні відсотки Na^+ , NH_4^+ , HCO_3^- і Cl^- відповідно; $[\text{NaHCO}_3]$, $[\text{NaCl}]$, $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ і $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]$ – еквівалентні відсотки вмісту компонентів NaHCO_3 , NaCl , NH_4Cl і NH_4HCO_3 відповідно.

При моделюванні запропоновано використовувати об'ємну діаграму розчинності системи, в якій склад відкладається в еквівалентних відсотках. Еквівалентні відсотки іонів і сольових компонентів у цьому випадку також зв'язані рівнянням (4). У свою чергу еквівалентні відсотки всіх компонентів пов'язані між собою співвідношенням

$$[\text{NaCl}] + [\text{NH}_4\text{Cl}] + [\text{NaHCO}_3] + [\text{NH}_4\text{HCO}_3] + [\text{H}_2\text{O}] = 100, \quad (5)$$

а іон-еквівалентні відсотки катіонів і аніонів – співвідношенням

$$[\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{Cl}^-] = 100 - [\text{H}_2\text{O}]. \quad (6)$$

Остання система має стабільну пару солей NaHCO_3 та NH_4Cl і за цією парою вона може бути триангульована на дві підсистеми $\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ або $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$. Причому умовою потрапляння в першу з них буде $[\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^-] \geq 0$.

Якщо $[\text{Na}^+]$ більше $[\text{HCO}_3^-]$, то сольові компоненти розраховуються за такими рівняннями:

$$\begin{cases} [\text{NaCl}] = [\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{NaHCO}_3] = [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4^+] \\ [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = 0 \end{cases} \quad (7) \quad \text{й отримували} \quad \begin{cases} [\text{NaCl}] = 0 \\ [\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}^+] \\ [\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{Cl}^-] \\ [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = [\text{HCO}_3^-] - [\text{Na}^+]. \end{cases} \quad (8)$$

Виходячи з рівнянь (4–8), можна встановити межі значень координат, при яких вони мають фізичний зміст (9–11):

$$\begin{cases} 0 \leq x \leq 100 \\ 0 \leq y \leq 100 \\ 0 \leq z \leq 100 \\ 0 \leq x + y + z + 2z \leq 200. \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Вміст} \\ \text{компонентів} \\ \text{(9) розраховується} \\ \text{за такими} \\ \text{рівняннями:} \end{array} \quad \begin{cases} [\text{NaCl}] = 100 - x - y - z \\ [\text{NaHCO}_3] = y \\ [\text{NH}_4\text{Cl}] = x \\ [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = 0 \\ [\text{H}_2\text{O}] = z. \end{cases} \quad (10)$$

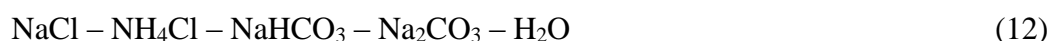
У випадку, коли умова $100 - z - x - y \geq 0$ не дійсна, обчислення еквівалентних відсотків компонентів проводили за такими рівняннями:

$$\begin{cases} [\text{NaCl}] = 0 \\ [\text{NaHCO}_3] = 100 - x - z \\ [\text{NH}_4\text{Cl}] = 100 - y - z \\ [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = x + y + z - 100 \\ [\text{H}_2\text{O}] = z. \end{cases} \quad (11)$$

Показано, що розроблена система координат і встановлені межі координат, при яких вони мають фізичний зміст, придатні для будь-якого типу четверних взаємних водно-сольових систем, не ускладнених процесами утворення твердих розчинів, подвійних сполук, кристалогідратів.

Співвідношення між іонами та сольовими компонентами в результаті триангуляції п'ятірної взаємної системи Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- – H_2O , що є науковою основою процесу одержання NaHCO_3 у присутності карбонат-іонів, визначали за концентрацією одного з іонів (з урахуванням заряду) або як лінійну комбінацію концентрацій двох і більше іонів (12–16):

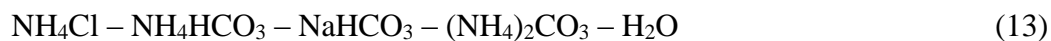
система



$$[\text{NaCl}] = [\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}], \quad [\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NaHCO}_3] = [\text{HCO}_3^-],$$

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}];$$

система



$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{Cl}^-], \quad [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = [\text{HCO}_3^-] - [\text{Na}^+], \quad [\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}^+],$$

$$[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}];$$

система



$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{Cl}^-], \quad [\text{NaHCO}_3] = [\text{HCO}_3^-], \quad [\text{Na}_2\text{CO}_3] = ([\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^{2-}])/2,$$

$$[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = (2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{Na}^+])/2;$$

система



$$[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] - [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NaHCO}_3] = [\text{HCO}_3^-];$$

система



$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{Cl}^-], \quad [\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}^+], \quad [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = [\text{HCO}_3^-] - [\text{Na}^+].$$

На підставі запропонованого підходу показано можливість відновити сольовий склад рідкої фази і належність складу до тієї чи іншої частини системи, а одержані дані використати для знаходження оптимального складу розчинів з максимальним виходом іонів натрію.

Запропоновано застосування методу розрахунку розчинності солей у четверній взаємній системі $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, що базується не на суто математичній основі, а на термодинамічних уявленнях. Це дозволило із використанням моделі фазових рівноваг Пітцера визначити термодинамічну функцію – активність води при температурах $-5; 0; 5; 10; 15$ та 20 °С.

Таким чином, теоретично обґрунтовано можливість робити висновки під час перебігу процесу утворення сольових компонентів у ході одержання сполук натрію.

У третьому розділі подано результати експериментальних досліджень розчинності солей і густини розчинів у розтинах та областях четверної взаємної системи $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ при $20, 25$ та 30 °С, закономірності та технологічні аспекти одержання NaHCO_3 з високим виходом. Наведено характеристику матеріалів, речовин; обґрунтовано методики досліджень розчинності солей, аналізу складу і густини одержаних розчинів, обробки результатів експерименту та розрахунків. Розтинами в четверній взаємній системі з надлишком гідрокарбонату амонію були (рис. 1), мас. %: S_1 ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 - 54,0; \text{NH}_4\text{Cl} - 46,0$) – $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; S_2 ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 - 35,4; \text{NH}_4\text{Cl} - 64,6$) – $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; у другій частині системи: S_3 ($\text{NaCl} - 15,4; \text{NH}_4\text{Cl} - 84,6$) – $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; S_4 ($\text{NaCl} - 40,8; \text{NH}_4\text{Cl} - 59,2$) – $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; S_5 ($\text{NaCl} - 53,1; \text{NH}_4\text{Cl} - 46,9$) – $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

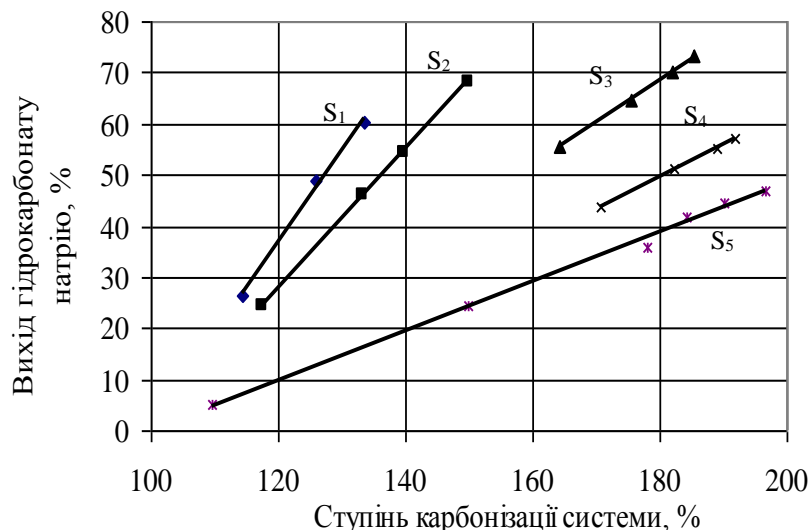


Рис. 1. Залежність виходу гідрокарбонату натрію від ступеня карбонізації в розтинах четверної взаємної системи Na^+ , $\text{NH}_4^+/\text{HCO}_3^-$, $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ при 20°C

Встановлено, що залежність між U_{Na^+} і R_c у різних частинах і розтинах системи має подібний вигляд. У всіх розтинах U_{Na^+} монотонно збільшується зі зростанням R_c . Взаємозв'язку U_{Na^+} та R_c відповідає лінійне співвідношення, оскільки у функціональних шкалах зіставляються значення властивостей в одному ряді тих самих речовин системи при однаковій

температурі.

Залежності ρ , г/дм^3 , від складу соляних розчинів мають вигляд:

розтин S_1 та S_2 –

$$\rho_{S_1, S_2} = 996,2972 + 2,3606 \cdot [\text{Cl}^-] - 1,632 \cdot [\text{NH}_{4\text{заг.}}] + 1,8970 \cdot ([\text{П.Т.}] + [\text{CO}_2]),$$

розтин S_3 – S_5 –

$$\rho_{S_3, S_5} = 1007,0330 + 1,8160 \cdot [\text{Cl}^-] - 1,209 \cdot [\text{NH}_{4\text{заг.}}] + 1,216 \cdot ([\text{П.Т.}] + [\text{CO}_2]),$$

де $[\text{Cl}^-]$, $[\text{NH}_{4\text{заг.}}]$, $[\text{CO}_2]$, $[\text{П.Т.}]$ – молярна концентрація еквівалентів іонів: хлору, загального аміаку, діоксиду вуглецю, прямий титр розчину, н.п. (1 н.п. відповідає $1/20$ моль даного іона або компонента в 1 дм^3 розчину).

Для цих рівнянь одержано великі значення критерію Фішера (F) – відповідно 192,62 і 397,20, які показують, що рівняння у межах довірчого інтервалу з вірогідністю 95 % високозначущі (інформаційно надійні).

У потрібній системі $\text{NaHCO}_3\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ при 25°C виявлено поля кристалізації NaHCO_3 , NH_4Cl , область спільного існування кристалів NaHCO_3 і NH_4Cl , поле ненасичених розчинів. Склад подвійного евтонічного розчину, мас. %: NaHCO_3 – 7,67 NH_4Cl – 26,27, H_2O – 66,06; густина – $1125,1 \text{ г/дм}^3$; склад зміщений до компонента системи, який має більшу розчинність, що свідчить про те, що хлорид амонію має значний висолувальний вплив на гідрокарбонат натрію. Залежність густини розчину,

(г/дм³) від концентрацій NaHCO₃ і NH₄Cl носить лінійний характер й описує експериментальні дані з вірогідністю 95 % у вигляді рівняння

$$\rho = 1074,065 - 3,429 [\text{NaHCO}_3] + 9,75 [\text{NH}_4\text{Cl}],$$

де [NaHCO₃], [NH₄Cl] – концентрації відповідних компонентів у насиченому розчині, моль/дм³.

Показано, що температура закінчення процесу карбонізації суперечливо впливає на рівновагу процесу одержання NaHCO₃ у кристалічному вигляді. З одного боку, неухильно зростає розчинність хлориду амонію [NH_{4 зв'яз.}] і його молярна концентрація еквівалентів у першому трояконасиченому розчині (від 84,3 н.п. до 92,4 н.п.), збільшується U_{Na^+} в середньому на 0,25 % на кожен 1 ° підвищення температури. З іншого боку, збільшується ступінь гідролізу карбонатних солей і парціальна пружність аміаку і діоксиду вуглецю над сольовим розчином, при цьому в рідкій фазі зростає вміст карбонат-іонів (карбонати натрію та амонію), зменшується R_c і підвищується ступінь декарбонізації R_d .

Визначено розчинність солей і густину розчинів у четверній взаємній системі Na⁺, NH₄⁺//HCO₃⁻, Cl⁻-H₂O при 30 °C в області складів, що мають одночасно найвищі значення U_{Na^+} і [NH_{4 зв'яз.}]. Встановлено, що в області з найбільшими значеннями U_{Na^+} та [NH_{4 зв'яз.}] містяться незалежні компоненти: в області з надлишком NaCl – карбонат натрію, а в області з надлишком NH₄HCO₃ – карбонат амонію (таблиця). Показано, що на значення U_{Na^+} і [NH_{4 зв'яз.}] впливає молярне відношення [NH₄⁺] / [Cl⁻] у розчині на виході з колон. Проте у зв'язку з присутністю в розчині карбонат-іонів доцільно визначати і молярне відношення [Na⁺] / [HCO₃⁻]. Очевидно, що такий підхід до оцінки одержання NaHCO₃ буде повнішим (системним), оскільки в цьому випадку у складі кінцевого розчину враховується відношення кристалоутворюючих іонів.

Різке зростання молярної концентрації еквівалентів іонів [CO₃²⁻] і [HCO₃⁻] поблизу точки p (рис. 2) – відповідно [CO₃²⁻] до 19,5 н.п. і [HCO₃⁻] до 30,48 н.п. – порівняно з їх вмістом в області кривої $a-b$ ([CO₃²⁻] від 3,47 до 5,55 н.п. і [HCO₃⁻] від 4,11 до 11,05 н.п.) свідчить про перехід фігуративної точки розчину з області системи з надлишком NaCl в область з надлишком NH₄HCO₃.

Значний розкид значень вмісту іонів [CO₃²⁻] і [HCO₃⁻] поблизу точки p (рис. 2) показник того, що система перебуває в нестабільному стані, пов'язаному зі зростанням числа незалежних компонентів.

При одержанні NaHCO₃ відношення еквівалентів іонів [NH₄⁺] / [Cl⁻] і [Na⁺] / [HCO₃⁻] чисельно змінюються (рис. 2) у протилежних напрямках: відношення [NH₄⁺] /

$[Cl^-]$ уздовж кривої $a-k$ безперервно зростає, а відношення $[Na^+] / [HCO_3^-]$ зменшується. У міру зміни цих відношень змінюється значення U_{Na^+} і $[NH_4 \text{ зв'яз.}]$, а також концентрації іонів $[CO_3^{2-}]$ і $[HCO_3^-]$.

Таблиця

Експериментальні дані щодо розчинності солей і густини розчинів у четверній взаємній системі $Na^+, NH_4^+ / HCO_3^-, Cl^- - H_2O$ при 30 °C в області складів з найбільшим виходом $NaHCO_3$ та вмістом зв'язаного аміаку

Масова частка компонентів насиченого розчину, %							Густина, кг/м ³	Фігура- тивна точка	Тверда фаза	U_{Na^+}	R_d
NaCl	NH ₄ Cl	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NH ₄ HCO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	H ₂ O					
Область з надлишком хлориду натрію											
11,1	20,1	1,5	0,8	–	–	66,5	1,150	<i>a</i>	NaHCO ₃ + NH ₄ Cl	60,6	47,78
6,5	23,4	2,4	1,2	–	–	66,5	1,138	<i>b</i>	NaHCO ₃ + NH ₄ Cl	70,4	44,21
2,4	25,5	4,1	1,3	–	–	66,7	1,132	<i>c</i>	NaHCO ₃ + NH ₄ Cl	77,9	33,43
Область з надлишком гідрокарбонату амонію											
–	26,4	5,3	1,2	–	2,6	64,5	1,132	<i>p</i>	NH ₄ Cl+ NaHCO ₃ + NH ₄ HCO ₃	82,6	54,90
–	18,3	7,0	–	0,5	4,1	70,1	1,119	<i>d</i>	NaHCO ₃ + NH ₄ HCO ₃	75,7	48,79
–	16,1	7,0	–	1,9	4,1	70,9	1,116	<i>e</i>	NaHCO ₃ + NH ₄ HCO ₃	72,3	44,31
–	14,0	7,1	–	3,1	4,1	71,7	1,114	<i>f</i>	NaHCO ₃ + NH ₄ HCO ₃	67,7	40,84
–	12,0	6,6	–	4,6	4,2	72,6	1,114	<i>k</i>	NaHCO ₃ + NH ₄ HCO ₃	65,0	39,16

Як видно з рис. 2, крива $[NH_4^+] / [Cl^-]$ перетинає криву $[Na^+] / [HCO_3^-]$ у точці n , яка знаходиться в області системи з надлишком NH_4HCO_3 . У точці n середні відношення $[NH_4^+] / [Cl^-]$ і $[Na^+] / [HCO_3^-]$ рівні між собою (1,13). Одночасно в точці m рівні між собою й молярні концентрації іонів $[CO_3^{2-}]$ і $[HCO_3^-]$ (18,5). Однак еквівалентність даних показників складу кінцевого розчину не дозволяє одержувати розчини в області з надлишком NH_4HCO_3 , що мають одночасно високий вихід NH_4HCO_3 й $[NH_4 \text{ зв'яз.}]$, тому крива U_{Na^+} проходить трохи вище від кривої $[NH_4 \text{ зв'яз.}]$. Найбільшим значенням U_{Na^+} та $[NH_4 \text{ зв'яз.}]$ відповідно 82,6 % і 92,41 н.п., відповідає

кінцевий склад трояконасиченого розчину в точці p , в якому підтримуються надлишки іонів $[\text{NH}_4^+] / [\text{Cl}^-] - 1,11$ та $[\text{Na}^+] / [\text{HCO}_3^-] - 1,36$.

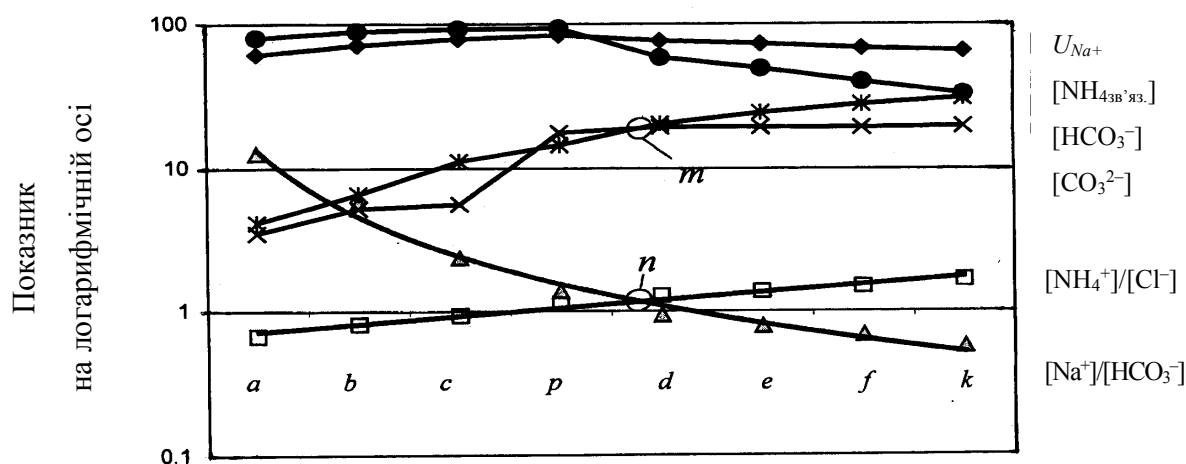


Рис. 2. Залежність виходу NaHCO_3 і вмісту зв'язаного аміаку від складу розчинів у четвертій взаємній системі $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C в області надлишків хлориду натрію і гідрокарбонату амонію

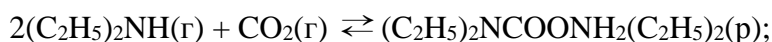
a, \dots, k – положення фігуративної точки (склад, мас. % таблиця).

Таким чином, наявність у складі кінцевого розчину надлишків $[\text{NH}_4^+] / [\text{Cl}^-]$ та $[\text{Na}^+] / [\text{HCO}_3^-]$ – більше одиниці – відіграє вирішальну роль в одержанні найвищих значень U_{Na^+} та $[\text{NH}_4^{\text{зв'яз.}}]$. Результати визначення розчинності солей і густини розчинів дозволяють знаходити умови та технологічні параметри отримання кристалічного гідрокарбонату натрію з найбільшим виходом, а встановлені залежності використовувати в розрахунках процесу його одержання та технології вдосконалення.

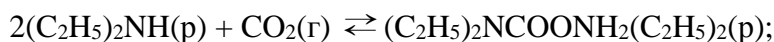
У четвертому розділі визначено термодинамічну вірогідність хімічних реакцій одержання NaHCO_3 та фазові рівноваги в системах $\text{Na}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{CaCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$. Обґрунтовано вибір методик досліджень та термодинамічних розрахунків, методик експериментів щодо розчинності солей та фазових рівноваг у системі «рідина–пара», наведено характеристики речовин та установок.

Для термодинамічного оцінювання хімічних перетворень, які проходять у водних розчинах, що містять $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ і NaCl , зважаючи на відсутність даних у літературі, розраховували стандартні енергії Гіббса утворення $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ у розчині ($\Delta_f G_{298\text{K}}^\circ [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}(\text{p})]$) і ряду його солей, а також стандартну енергію Гіббса утворення рідкого $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ($\Delta_f G_{298\text{K}}^\circ [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}(\text{p})]$).

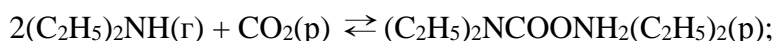
На підставі термодинамічного аналізу схем хімічних перетворень процесу одержання NaHCO_3 визначено, що велику вірогідність проходження на межі розділу «газ–рідина» мають такі реакції:



$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = -20,13 \text{ кДж/моль};$$

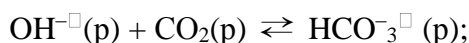


$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = -21,73 \text{ кДж/моль};$$

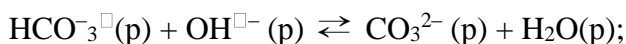


$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = -28,49 \text{ кДж/моль}.$$

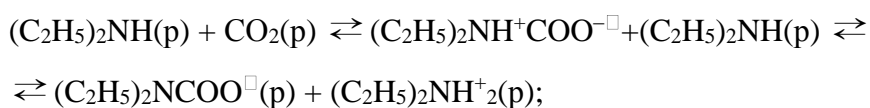
При ступені карбонізації від 0 до 100 %:



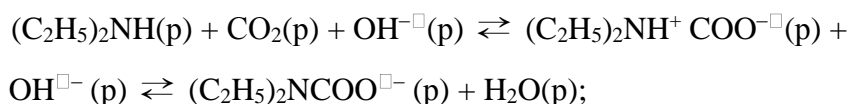
$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = -43,22 \text{ кДж/моль}; K_p = 3,73 \cdot 10^7;$$



$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = \square -20,96 \text{ кДж/моль}; K_p = 4,73 \cdot 10^3;$$

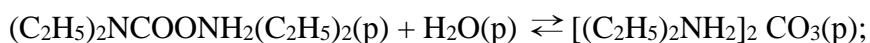


$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = -30,09 \text{ кДж/моль}; K_p = 1,87 \cdot 10^3;$$



$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = -46,75 \text{ кДж/моль};$$

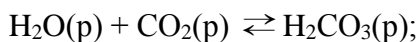
$$K_p = 1,55 \cdot 10^8;$$



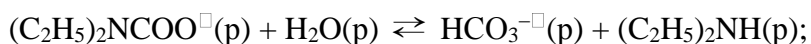
$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = -0,78 \text{ кДж/моль};$$

$$K_p = 1,37. \square$$

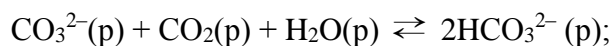
При ступені карбонізації більше 100 %:



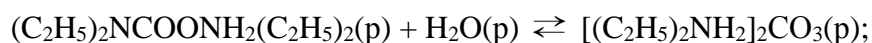
$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = 0,1 \text{ кДж/моль}; K_p = 0,96;$$



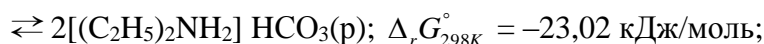
$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = 3,54 \text{ кДж/моль}; K_p = 0,24;$$



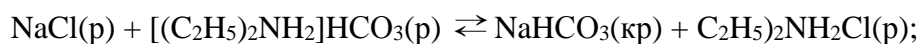
$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = -22,26 \text{ кДж/моль}; K_p = 7,92 \cdot 10^3;$$



$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = -0,78 \text{ кДж/моль}; K_p = 1,37;$$



$$K_p = 1,08 \cdot 10^4;$$



$$\Delta_r G_{298\text{K}}^\circ = -2,35 \text{ кДж/моль}; K_p = 2,58.$$

Проведено дослідження в системі $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C . На ізотермі розчинності виявлено такі поля і фазові області: поле ненасичених розчинів L ; поле кристалізації моногідрату карбонату натрію $L+\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, розділене монотектичною областю на дві частини; двофазна область розширювання L_1+L_2 ; трифазна монотектична область спільного існування двох рідких фаз і кристалів моногідрату карбонату натрію $L_{\text{в}}+L_{\text{н}}+\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Масова частка компонентів рідких фаз, що знаходяться в монотектичній рівновазі з кристалами Na_2CO_3 , має склад, мас. %: верхня фаза $L_{\text{в}}$ – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ – 70,60, Na_2CO_3 – 0,06, H_2O – 29,34; нижня фаза $L_{\text{н}}$ – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ – 1,9, Na_2CO_3 – 30,10, H_2O – 68,00. Визначено, що потрійна система $\text{NaHCO}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C належить до необоротних і не може бути зображена графічно на діаграмі. У ній проходить процес розчинення гідрокарбонату натрію з утворенням у рідкій фазі карбонатів натрію і $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, а в твердій – моногідрату карбонату натрію.

Встановлено, що ізотерма розчинності системи $\text{NaCl}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C має монотектичний тип. На ізотермі виявлено такі фазові області: поле ненасичених розчинів L ; область двофазної рідкої рівноваги L_1+L_2 ; трифазна монотектична область спільного існування кристалів хлориду натрію і двох рідких фаз $\text{NaCl}+L_{\text{н}}+L_{\text{в}}$, а також поле кристалізації хлориду натрію $\text{NaCl}+L$, розділене монотектичною областю на дві частини. Склад рідких фаз, що перебувають у монотектичній рівновазі з кристалами хлориду натрію, мас. %: NaCl – 1,65; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ – 68,9; H_2O – 29,45 (точка $L_{\text{в}}$); NaCl – 25,0; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ – 3,5; H_2O – 71,5 (точка $L_{\text{н}}$). Поля кристалізації хлориду натрію і монотектична область трифазної рівноваги розвинені найсильніше, меншу площу займають області розширювання і ненасичених розчинів. Сполука $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ має висолювальний вплив на NaCl і розширюється з його розчинами.

Дані розчинності свідчать, що процес розчинення осаду NaHCO_3 розчинами $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ при одноразовому змішуванні розсолу і $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (молярне відношення $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ і NaCl – 1:10 та 1:11,1; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ і NaHCO_3 – 1,6:1 та 1,8:1)

характеризується відносно високою концентрацією хлориду натрію в твердій фазі до 34, мас. %, зумовлену явищем його висолування. Послідовне введення $(C_2H_5)_2NH$ при молярному відношенні $(C_2H_5)_2NH$ і $NaCl$ від 1:100 до 1:14,3 і дробове введення $(C_2H_5)_2NH$ при молярному відношенні $(C_2H_5)_2NH$ і $NaCl$ від 1:20 до 1:14,3 не призводить до появи у складі твердої фази хлориду натрію. Проте при послідовному введенні і при молярному відношенні $(C_2H_5)_2NH$ до $NaHCO_3$ 1,25:1 вміст Na_2CO_3 і $[(C_2H_5)_2]NH_2CO_3$ у рідкій фазі перестає змінюватися у бік збільшення внаслідок припинення переходу еквімолярної кількості $NaHCO_3$ у розчин у вигляді карбонату натрію. Отже введення $(C_2H_5)_2NH$ при молярному відношенні $(C_2H_5)_2NH$ до $NaCl$ як 1:20 і 1:14,3; $(C_2H_5)_2NH$ до $NaHCO_3$ як 0,89:1 і 1,25:1 не призводить до появи в твердій фазі осаду $NaCl$.

Відсутність довідкових даних вимагає експериментального дослідження фазових рівноваг «рідина – пара» в системі $CaCl_2 - (C_2H_5)_2NH - H_2O$ при концентрації хлориду кальцію в рідкій фазі 10; 15 і 20 мас. %. Установлено, що зниження тиску при заданій температурі призводить до зменшення відносного вмісту $(C_2H_5)_2NH$ у парі. При тиску 101,32 і 71,66 кПа збільшення масової концентрації $CaCl_2$ у рідкій фазі зменшує відносний вміст $(C_2H_5)_2NH$ у парі для одних і тих самих температур. Зі зниженням тиску до 48,64 кПа підвищення масової концентрації $CaCl_2$ у рідкій фазі призводить до відносного збільшення вмісту $(C_2H_5)_2NH$ у парі за одних і тих самих температур. Пояснити спостережувані явища можна так. При температурах рідкої фази, нижчих від $80\text{ }^\circ C$ ($48,64\text{ кПа} \geq p$), збільшення концентрації електроліту істотно знижує активність води в розчині і відповідно її відносний вміст у парі. При вищих температурах розчинів ($p \geq 74,66\text{ кПа}$) дія $CaCl_2$ на активність води виявляється слабкіше, ймовірно, за рахунок зменшення ступеня гідратації іонів та істотного зростання ступеня ендотермічного процесу дегідратації $(C_2H_5)_2NH$. Отже, обидва ці ефекти й зумовлюють спостережувану зміну відносного вмісту летких компонентів у парі.

У п'ятому розділі узагальнено та наведено експериментальні дані на підтвердження можливості підвищення виходу крупнокристалічного гідрокарбонату натрію, а також результати дослідно-промислових випробувань та освоєння технології його одержання в серії карбонізаційних колон. Подано опис технологічних схем дослідних установок, використаних у процесі дослідження, а також методики постановки промислового експерименту, хімічного аналізу, обробки результатів досліджень та контролю процесу вимірювальними приладами. Дослідження показали, що для колон з однопотоковою схемою введення води нагрівання її становить $12,0\text{--}14,9\text{ }^\circ C$. Для порівняння за цих же умов для колон при двопотоковому введенні ця ж сама температура досягала значень лише $7,3\text{--}7,6\text{ }^\circ C$. Одержані дані щодо температури води на виході з колон були статистично перевірені на значущість відмінностей за

критерієм Фішера F . Для цього порівнювали розраховані значення $F_{\text{розрах.}}$ і табличне значення F для даного рівня значущості $P = 0,05$ та значення ступеня вільності $f_1 = f_2 = 7$. Температура води на виході з колон за інших рівних умов для однопотокового введення води вища, ніж для двопотокового, оскільки $F_{\text{розрах.}} = 31,6$ більше за $F_{\text{табл.}} = 3,44$ і, отже, оцінювана відмінність значуща. З викладеного виходить висновок про більшу ефективність процесу відведення теплоти і менші питомі витрати води на колонах, оснащених однопотоковою схемою введення води – в середньому на 20–37 % нижчі витрати ніж при двопотоковому введенні.

Показано можливість збільшення середнього розміру кристалів NaHCO_3 і їх виходу за рахунок підвищення температури на виході із зони абсорбції колон діаметром 3,0/2,8 м, плавного зниження температури суспензії в холодильній зоні і підвищення в середньому на 14 % температури суспензії в царзі № 6 при введенні до холодильної зони води одним потоком. Установлено, що осад кристалів NaHCO_3 містить меншу частку фракцій частинок розміром менш ніж 63 мкм і більшу частку фракцій частинок з розміром більш ніж 100 мкм, що свідчить про вищу однорідність кристалів і їх гранулометричний склад.

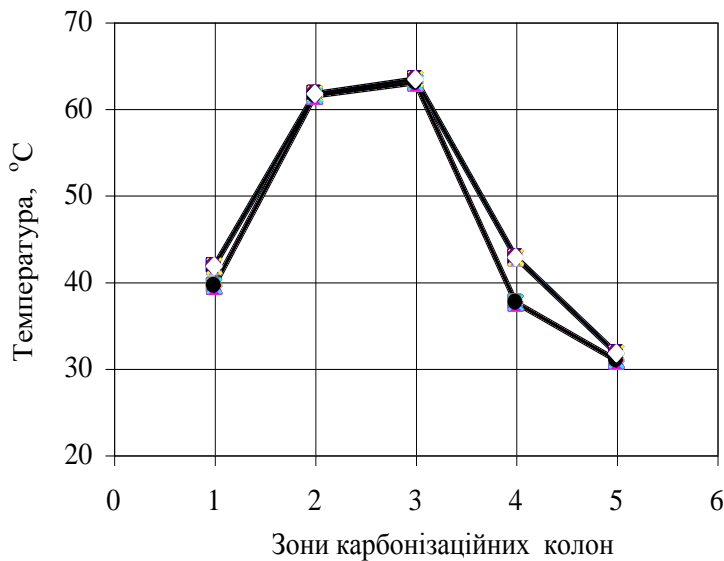


Рис. 3. Розподіл температур у зонах карбонізаційних колон діаметром 3,0/2,8 м при дво– (а) і однопотоковому (б) введенні води.

1 – вхід у колони; 2, 3 – відповідно, бочка № 25 і № 14 зони абсорбції; 4 – царга № 6 холодильної зони; 5 – вихід з колон

Статистична перевірка гіпотези з рівнем значущості 95 % про однакові середні значення температур в царзі № 6 і температур води на виході з колон для обох способів

Порівняно плавне зниження температури гетерогенного соляного розчину, що карбонізується, при однопотоковому введенні (рис. 3) пояснюється тим, що температура води, яка виходить з колони (на межі між абсорбційною і холодильною зонами), при такому введенні підвищується від $33,8 \pm 1,2$ до $39,6 \pm 2,1$ °C або на 5,8 °C.

Встановлено, що температура суспензії в царзі № 6 холодильної зони при однопотоковому введенні води підвищується в середньому на 5,2 °C, або на 14,0 %.

(варіантів) введення води за критерієм F показала вище значення F . Для температури в царзі № 6 – F становить 9,58, а для температури води з колон – 31,62. Отже, гіпотезу про однакові середні значення цих температур слід відкинути.

Очевидно, що за умов однопотокового введення води швидкість росту кристалів декілька випереджає швидкість росту кристалічних зародків, що сприяє отриманню крупнокристалічного осаду, а зниження перенасичення розчину і виділення твердої фази на поверхні кристалів, що вже утворилися, сприяє їх росту й укрупненню.

Обґрунтовано й експериментальним шляхом доведено можливість підвищення виходу NaHCO_3 за рахунок розділення передкарбонізованої рідини, що надходить до осаджувальної карбонізаційної колони діаметром 3,0/2,8 і 2,68 м. Статистичними методами оброблення результатів промислового експерименту при рівні значущості 94–99,9 % встановлено, що дослідна колона за визначальним параметром U_{Na^+} забезпечує його збільшення на 1,5–1,8 %. Це наочно проілюстровано на гістограмі розподілу значень U_{Na^+} (рис. 4) зсувом управо максимуму U_{Na^+} для дослідної колони.

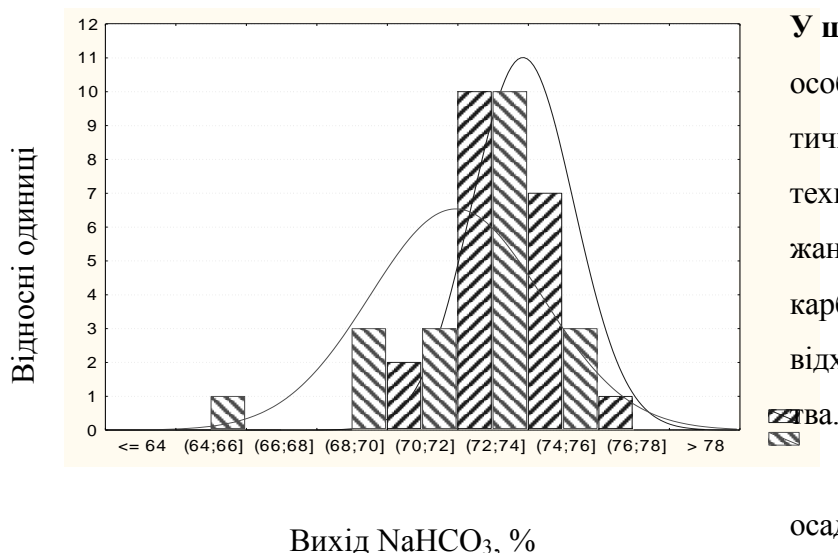


Рис. 4. Гістограма і щільність розподілу значень U_{Na^+} при розосередженому () та існуючому () введенні передкарбонізованої рідини

У шостому розділі наведено особливості механізму кінетичної закономірності та технологічний режим одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з рідких відходів содового виробниц-

Встановлено, що при осадженні CaCO_3 при стехіометричному співвідношенні початкових реагентів і температури від 50 до 90 °C хід кривих залежності

ступеня осадження іонів Ca^{2+} , HCO_3^- і CO_3^{2-} від часу подібний і взаємопов'язаний між собою. Ступінь осадження карбонат-іона завжди вищий за ступінь осадження гідрокарбонат-іона.

Визначено розрахунковим шляхом розчинність карбонату кальцію в розчинах хлориду натрію з масовою концентрацією NaCl 112 г/дм³ при температурах від 0 до 100 °C через кожні 10 °C. Показано, що хоча хлорид натрію збільшує розчинність карбонату кальцію, проте відповідно до рівняння

сольового ефекту в розчинах NaCl розчинність CaCO_3 зменшується з підвищенням температури.

Встановлено, що на першій стадії процесу осадження карбонату кальцію відбувається одночасна кристалізація кальциту, ватериту й арагоніту (кристалографічні модифікації карбонату кальцію). Причому швидкість кристалізації ватериту при температурах 50 і 70 °C практично в 3 рази перевищує швидкість утворення частинок кальциту та арагоніту. При температурі 90 °C масова кількість ватериту значно зменшується.

Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що фазовий склад зразків карбонату кальцію також значною мірою залежить від технологічних параметрів процесу осадження. Встановлено, що за умов різних температур і часу відбувається утворення осаду CaCO_3 з різним вмістом кальциту, ватериту та арагоніту. Низькі температури сприяють утворенню частинок ватериту, який у ході подальшого осадження при збільшенні часу і температури процесу осадження перетворюється у кальцит або арагоніт. Підвищення температури призводить до поступового збільшення масової кількості в осаді кристалів арагоніту, розчинність якого за умов підвищених температур зменшується порівняно з розчинністю інших форм CaCO_3 . Треба відзначити, що постійною фазою усіх аналізованих зразків незалежно від умов осадження виступає кальцит, який є найбільш термодинамічно стійкою модифікацією карбонату кальцію. Доведено, що в процесі осадження карбонату кальцію одночасно з кристалізацією відповідних фаз проходить процес їх перекристалізації. Оскільки взаємозалежними фазами є кальцит і ватерит, то відбувається часткове розчинення кристалів ватериту й утворення нових частинок кальциту.

Показано, що кінетичні криві питомої поверхні проходять через максимум, який перебуває в межах 3–5 хв (рис. 5). Різне місце розташування екстремумів при відповідних температурах свідчить про різну швидкість досягнення максимального значення питомої поверхні осадженого карбонату кальцію. Це можна пояснити тим, що на початку процесу осадження утворюється велика кількість дрібних кристалічних частинок CaCO_3 у відповідному реакційному об'ємі, яке викликає збільшення питомої поверхні до певного значення. Причому чим вища температура проведення процесу, тим швидше відбувається утворення осаду з максимально можливою питомою поверхнею (S_{num}). Так, при 50, 70 і 90 °C можна одержати хімічно осаджений карбонат кальцію, значення питомої поверхні якого досягатиме 20,1; 23,2 і 24,7 м²/г відповідно.

Встановлено, що при підвищенні температури утворюється осад CaCO_3 з меншою густиною. Збільшення часу процесу осадження понад 3 хв призводить до отримання карбонату кальцію з вищою насипною щільністю.

Розроблено математичну модель, що адекватно описує процес отримання високоякісного карбонату кальцію. З'ясовано, що найбільш раціональною температурою осадження карбонату кальцію є $83\text{ }^\circ\text{C}$, час проведення процесу – 3 хв. Хімічно осаджений карбонат кальцію, що утворюється, має такий фазовий склад, % мас.: кальцит – 50, арагоніт – 35, ватерит – 15. Насипна щільність продукту дорівнює $0,24\text{ г/см}^3$, а значення питомої поверхні – $23\text{ м}^2/\text{г}$, білизна – 97%, розмір частинок становить у середньому від 0,02 до 0,05 мкм, що перевищує якість хімічно осадженого CaCO_3 , одержуваного вапняним методом.

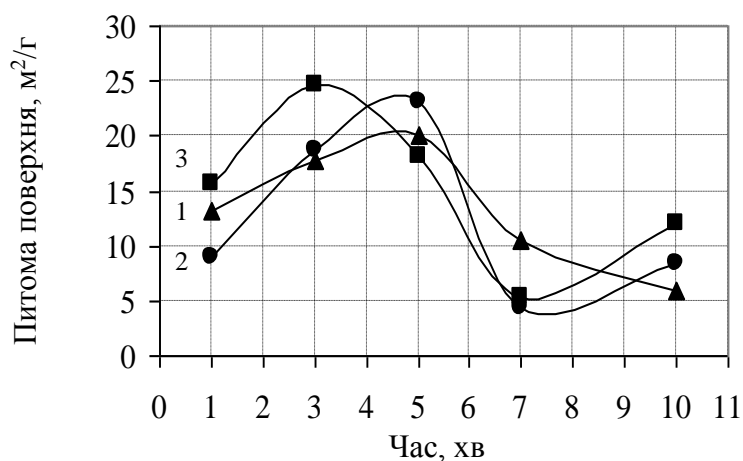


Рис. 5. Залежність значення питомої поверхні карбонату кальцію від часу процесу осадження при температурах, $^\circ\text{C}$: 1 – 50; 2 – 70; 3 – 90

Розроблена апаратурно-технологічна схема виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію має такі переваги. Відходи переробляються у високоякісний карбонатний наповнювач. На відміну від схеми отримання хімічно осадженого карбонату кальцію (м. Слов'янськ Донецької обл.) технологія не залежить від виробництва гідроксиду кальцію. Виключається скидання до валу «білого моря» надмірного маточного розчину виробництва бікарбонату натрію. При цьому в шламонакопичувачі не відбувається небажана реакція між карбонатними солями натрію надмірного маточника і хлоридом кальцію дистилерної рідини з утворенням додаткової твердої фази, яка осідає і скорочує термін служби накопичувача. До циклу виробництва повертається в соляні свердловини для розчинення соляного шару розчин

Визначено, що процес осадження карбонату кальцію з дистилерної рідини і надмірних маточних розчинів описується кінетичним рівнянням другого порядку. Знайдено значення енергії активації $E = 22,824\text{ кДж/моль}$, яке свідчить, що процес осадження карбонату кальцію проходить у дифузійно-кінетичній (перехідній) області.

хлориду натрію (3,0 тис. т/рік NaCl), зменшується скидання твердих відходів до накопичувача (2,6 тис. т/рік). Газ, що виділяється в реакторі, містить 60–70 об'ємних % CO_2 (314,0 тис. $\text{m}^3/\text{рік}$) і використовується повторно для одержання NaHCO_3 . Розроблена технологія дозволяє виготовляти високодисперсний хімічно осаджений карбонат кальцію з питомою поверхнею 24,7 $\text{m}^2/\text{г}$.

Досліджено процеси гідратації твердих відходів гасіння вапна в умовах, близьких до адіабатичних умов експериментально-дослідного бункера-догашувача. Доведено, що та теплота реакції, яка з часом виділяється, спочатку компенсує відтік її частини в навколишнє середовище, а потім розігріває гідратовану масу до температури, при якій відбувається інтенсивне розгашування повільногашеного малоактивного оксиду кальцію – вапна.

Узагальнено експериментальні дані щодо залежності температури гідратованої маси відходів гасіння вапна від часу догашування у вигляді рівняння

$$y = 16,53 + 31,23 \cdot x \cdot e^{-x/7,92} ,$$

де y – середня температура догашування, $^{\circ}\text{C}$; x – час процесу, год.

З'ясовано, що після 10–12 год гідратації і досягнення максимуму підвищення температури 105–110 $^{\circ}\text{C}$ інтенсивність процесу гідратації відходів зменшується і температура гідратованої маси знижується. Масова частка активного оксиду кальцію в результаті догашування збільшується на 20–25 %.

Дослідженнями встановлено, що для приготування суспензії гідроксиду кальцію з відходів гасіння придатні гідратовані фракції з розміром частинок менше 1250 $\mu\text{м}$. Отримана суспензія гідроксиду кальцію відповідає вимогам технологічного регламенту. Створено ефективну методику розрахунку рівня концентрування дистилерної рідини, що ґрунтується на взаємному впливі хімічного складу суспензії гідроксиду та об'єму скидної дистилерної рідини. Методику адаптовано на випадок введення скидної дистилерної рідини в процес приготування суспензії гідроксиду кальцію та впроваджено у відділенні гасіння вапна ВАТ "Кримський содовий завод", використано в регламенті відділення приготування вапняного молока Кунградського содового заводу.

Результати досліджень застосовано при вдосконаленні вузла приготування вапняного молока у ВАТ «Ново-Іванівський цукровий завод» у вигляді рекомендацій і науково-технічних пропозицій з експлуатації вузла приготування вапняного молока, методик розрахунків та інструкцій щодо робочих місць, що дозволило з розрахунку в

середньому за 100 діб роботи заводу: скоротити втрати вапна у виробництві у розмірі 35 т 100 % CaO; зменшити втрати вапна з відходами гасіння на 30–40 %.

Розроблено апаратурно-технологічну схему і видано ВАТ «Лисичанська сода» вихідні дані на проектування технологічної схеми установки виведення, переробки й утилізації відходів гасіння вапна. Технологія має такі переваги: зростає коефіцієнт використання CaO відходів гасіння від 35–40 до 95 %; зменшується на 30 % кількість твердих домішок, що надходять до накопичувача з дистилерною рідиною і збільшується термін служби накопичувача; виключаються витрати електроенергії на механічне подрібнення відходів.

У сьомому розділі наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень з метою обґрунтування раціонального режиму, механізму гетерогенного процесу та технології одержання хлориду кальцію методом твердофазної взаємодії $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ і вапняку. Останній являє собою відходи содового виробництва у вигляді шматків розміром менше 40 мм упоперек і не застосовується для випалювання в шахтних вапняних печах. Відходи, обсяги яких досягають 40–50 % від видобутої гірської маси, на разі залишаються у відвалах і можуть стати джерелом техногенної сировини. Обґрунтовано вибір методик і методів дослідження, аналізу складу властивостей одержаного продукту, методів обробки експериментальних даних і розрахунків. Визначено термодинамічну вірогідність проходження топохімічної реакції взаємодії $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ з $CaCO_3$ та $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ з CaO. Встановлено двостадійний механізм взаємодії: перша стадія належить до типу тверде тіло – тверде тіло, друга – тверде тіло – рідина. Показано, що реакція утворення твердого хлориду кальцію проходить з помітною швидкістю для карбонату кальцію вже при температурі понад 209 °С.

Визначено, що при температурі 240–300 °С з суміші $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ і вапняку утворюється хлорид кальцію з масовою часткою основної речовини 90,5–91,5 %, що відповідає вимогам нормативної документації. Застосування твердофазного режиму дозволяє провести процес в одну стадію з утворенням $CaCl_2$ відразу в твердому гранульованому вигляді, в той час як за традиційною технологією використовують рідиннофазний режим з подальшою грануляцією в барабанній сушарці. Це забезпечує спрощення процесу та зниження енерговитрат, оскільки відпадає необхідність у стадії випалу вапняку й гасіння вапна та грануляційного сушіння. Розроблено принципову ефективну апаратурно-технологічну схему отримання гранульованого хлориду кальцію.

Розробки адаптовано до діючого виробництва сполук натрію і кальцію і не вимагають значних витрат на його переоснащення. Ступінь корисного використання

сировинних компонентів досягатиме практично 100 % проти існуючих 72–76 %. При цьому виключається надходження рідких і твердих відходів до шламонакопичувачів – "білі моря", які займають сотні гектарів сільськогосподарських угідь і забруднюють підземні джерела водозабору й найближчі водоймища. Це сприяє захисту довкілля від техногенних забруднень і зменшує витрати на заходи з такого захисту. Порівняння техніко-економічних показників традиційної й запропонованої технологій підтверджує доцільність використання останньої для модернізації існуючих і створення нових виробництв.

У додатках наведено залежності "термодинамічна функція – активність води" в системі $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, експериментальні дані щодо розчинності в системі $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 20, 25 та 30 °С, термодинамічні розрахунки енергії Гіббса і K_p , фазовий склад осадів CaCO_3 ; реакції одержання NaHCO_3 , експериментальні дані щодо рівноваги «рідина – пара» у системі $\text{CaCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$, технологічні показники роботи колони, одержані під час промислових випробувань серії колон; комп'ютерна програма розрахунку процесу одержання карбонату кальцію; матеріальні і теплові баланси, витратні коефіцієнти; техніко-економічні розрахунки, технічне завдання на створення наукової продукції та акти впровадження результатів наукових досліджень.

ВИСНОВКИ

Виконані дослідження дозволили вирішити науково-практичну проблему створення обґрунтованих наукових основ технології виробництва сполук натрію і кальцію з комплексною переробкою сировини й відходів у ліквідні хімічні продукти і сформулювати наступні висновки.

1. Обґрунтовано і розроблено систему підходів до опису політерм розчинності двокомпонентних систем та опису розчинності у четверних, п'ятірних взаємних водно-сольових системах простого евтонічного типу із застосуванням іон-еквівалентних відсотків, визначено співвідношення між іонами й сольовими компонентами при перерахуванні іонного складу на сольовий склад. На основі термодинамічних уявлень знайдено активність води в четверній взаємній системі $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах –5; 0; 5; 10; 15 і 20 °С.

2. Визначено розчинність солей і густину розчинів у розтинах, що проходять через вершину NaHCO_3 четверної взаємної системи $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ при 20, 25 і 30 °С. Встановлено лінійне співвідношення між U_{Na^+} та R_C та залежність густини розчину від складу соляних розчинів. Показано, що при 30 °С в області з найбільшими

значеннями U_{Na^+} і $[NH_4 \text{ зв'яз.}]$ містяться незалежні компоненти: в області з надлишком NaCl – карбонат натрію, а в області з надлишком NH_4HCO_3 – карбонат амонію. З'ясовано роль карбонат-іонів при карбонізації. Показано, що U_{Na^+} лінійно залежить від температури, R_C з підвищенням температури від 25 до 30 °C різко зменшується, а R_D (ступінь декарбонізації) розчину збільшується. Виявлено, що поблизу точки складу трояконасиченого розчину має місце значний розкид значень вмісту іонів $[CO_3^{2-}]$ і $[HCO_3^-]$. Показано, що система перебуває в нестабільному стані, зумовленому збільшенням варіантності фазових рівноваг. Установлено, що наявність у складі кінцевого розчину надлишків $[NH_4^+]/[Cl^-]$ і кристалоутворюючих іонів $[Na^+]$ і $[HCO_3^-]$ – більше одиниці – відіграє вирішальну роль в отриманні одночасного найбільших U_{Na^+} та $[NH_{4зв'яз.}]$.

3. Установлено термодинамічну вірогідність схем проходження хімічних реакцій одержання $NaHCO_3$ при ступені карбонізації системи до 100 % і більше. Визначено умови розчинення гідрокарбонату натрію розчинами $(C_2H_5)_2NH$ і приготування розчину хлориду натрію при 50 °C. Показано, що в системі проходить процес розчинення гідрокарбонату натрію з утворенням у рідкій фазі карбонатів натрію і $(C_2H_5)_2NH$, а в твердій – моногідрату карбонату натрію. Визначено, що ізотерма розчинності системи $NaCl-(C_2H_5)_2NH-H_2O$ при 50 °C має монотектичну будову. Встановлено, що $(C_2H_5)_2NH$ має висолювальний вплив на хлорид натрію і розшаровується з його розчинами.

4. Визначено фазові рівноваги «рідина – пара» у системі $CaCl_2-(C_2H_5)_2NH-H_2O$ під вакуумом та встановлено залежність складу рідкої фази від концентрації хлориду кальцію і температури, яка підтверджує можливість виділення $(C_2H_5)_2NH$ із розчину методом ректифікації.

5. Теоретично обґрунтовано й експериментально підтверджено в промислових умовах методи збільшення розміру і виходу кристалів $NaHCO_3$. Запропоновано нову однопотокову технологію введення води до холодильної зони колон діаметром 3,0/2,8 м. Установлено, що підвищуються температура суспензії $NaHCO_3$ на виході із зони абсорбції (в середньому на 14 %) і температура в царзі № 6 холодильної зони. Розділення передкарбонізованої рідини, що надходить до осаджувальних колон діаметром 3,0/2,8 та 2,68 м сприяє збільшенню виходу $NaHCO_3$.

6. Установлено кінетичні закономірності процесу одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з питомою поверхнею 24,7 м²/г та визначено раціональні

технологічні параметри одержання продукту при різних температурах, часі проведення процесу осадження. Побудовано математичну модель процесу осадження карбонату кальцію, який описується кінетичним рівнянням другого порядку й проходить у дифузійно-кінетичній (перехідній) області.

7. Експериментально досліджено процес гідратації твердих відходів гасіння вапна в умовах, близьких до адіабатичних. Установлено залежність температури гідратованої маси від часу догашування. Показано, що після 10–12 год досягається максимум температури 105–110 °С. З'ясовано, що для одержання суспензії гідроксиду кальцію з твердих відходів гасіння вапна придатні гідратовані фракції з розміром частинок менше 1,25 мм (1250 мкм). Розроблено ефективну методику розрахунку рівня концентрування дистилерної рідини.

8. Теоретично обґрунтовано й експериментально підтверджено загальні закономірності процесу одержання хлориду кальцію шляхом твердофазної взаємодії $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ із карбонатом кальцію. Установлено двостадійний механізм: перша стадія належить до типу тверде тіло – тверде тіло, друга – тверде тіло – рідина.

Показано, що реакція утворення твердого хлориду кальцію проходить з помітною швидкістю вже при температурі вище 209 °С. Визначено, що при температурі 240–300 °С із суміші $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ і вапняку утворюється хлорид кальцію відразу у гранульованому вигляді з масовою часткою основної речовини 90,5–91,5 %, що відповідає вимогам нормативної документації.

9. Результати теоретичних розробок та експериментальних досліджень процесу одержання NaHCO_3 , а також осадження CaCO_3 з рідких відходів, гідратації малоактивного оксиду кальцію з твердих відходів у суспензію гідроксиду кальцію, твердофазного процесу одержання гранульованого хлориду кальцію підтверджено: промисловою експлуатацією у ВАТ "Кримський содовий завод" та ВАТ "Березниківський содовий завод", використанням у ТЕО реконструкції ВАТ "Содовий завод" (м. Слов'янськ) та у технологічному регламенті відділення гасіння вапна Кунградського содового заводу, впровадженням у "Ново-Іванівському цукровому заводі" (Харківська обл.), у вихідних даних для проектування у ВАТ "Лисичанська сода" та ВАТ "Кримський содовий завод", впровадженням у навчальний процес кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ "ХПІ".

СПИСОК ОСНОВНИХ ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Математическая модель политермы растворимости 2-х компонентных смесей / А.П. Козуб, В.А. Панасенко, И.П. Бондаренко, Г.И. Гринь // Сборник трудов Харьковского государственного политехнического университета. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье". – Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып. 6. – С.107–110.

Здобувачем запропоновано інтерпретувати зміну температури насичення як зміну внутрішньої енергії розчину порівняно з внутрішньою енергією твердої фази та надано рекомендації щодо інтерпретації діаграми розчинності солей.

2. Панасенко В.А. Равновесие жидкость – пар в системе вода – диэтиламин – хлорид кальция / В.А. Панасенко, С.А. Мазунин, Г.И. Гринь // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. – Вып. 105. – С. 76–79.

Здобувачем досліджено фазову рівновагу у системі рідина–пара та визначено взаємний вплив компонентів рідинної фази на їх вміст у паровій фазі.

3. Панасенко В.А. Влияние технологии гидратации извести на седиментационные свойства шлама дистиллерной жидкости содового производства / А.Ф. Зозуля, А.М. Искандеров, В.А. Панасенко // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. – Вып. 123. – С. 45–49.

Здобувачем досліджено вплив часу на гетерогенний процес гідратації відходів вапна для одержання суспензії гідроксиду кальцію.

4. Термодинамика процесса карбонизации в содовом производстве / В.И. Молчанов, В.А. Панасенко, Н.В. Марков, И.С. Тулупов, В.И. Булавин // Сборник научных трудов НИОХИМ "Химия и технология производств основной химической промышленности". – Харьков: НИОХИМ, 2001. – Т. 72. – С. 10–21.

Здобувач запропонував методику дослідження, обґрунтував хімізм та механізм процесу одержання гідрокарбонату натрію.

5. Панасенко В.А. Моноктетическая область в системе $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + 2\text{NaHCO}_3 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при $50\text{ }^\circ\text{C}$ / В.А. Панасенко, С.А. Мазунин, Г.И. Гринь // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2002. – Т.2, №9 – С. 73–76.

Здобувачем досліджено раціональні умови процесу та виконано інтерпретацію наукових результатів.

6. Панасенко В.А. Влияние гидролиза и декарбонизации на триангуляцию пятерной взаимной системы Na^+ , NH^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ / В.А. Панасенко, С.А. Мазунин, Г.И. Гринь // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2002. – №16. – С. 55–58.

Здобувач сформулював завдання щодо досліджень та визначив роль карбонат-іонів при одержанні гідрокарбонату натрію.

7. Панасенко В.А. Влияние гидролиза и декарбонизации на фазовые равновесия в системе $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 20 °С / В.А. Панасенко, С.А. Мазунин, Г.И. Гринь, М.И. Ворожбян // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2003. – №3. – С. 48–50.

Здобувачем обґрунтовано методику дослідження та взаємозв'язок між вмістом карбонат-іонів у розчині та показниками процесу карбонізації.

8. Панасенко В.А. Технологические аспекты влияния температуры конца карбонизации на гидролиз и декарбонизацию солей четверной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ / В.А. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин, М.И. Ворожбян // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2003. – №6. – С.73–76.

Здобувач запропонував методику дослідження та сформулював висновки за результатами експерименту щодо впливу температури на вихід NaHCO_3 .

9. Панасенко В.А. Термодинамический расчет параметров модели фазовых равновесий Питцера для четверной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Mg}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах –5; 0; 5; 10; 15 и 20 °С / В.А. Панасенко, Н.В. Марков, И.С. Тулупов // Сборник научных трудов НИОХИМ "Химия и технология производств основной химической промышленности": – Харьков: НИОХИМ, 2003. – Т.73. – С. 165–175.

Здобувач провів дослідження і виконав їх методичну розробку та розрахунки активності води.

10. Панасенко В.А. Исследование процесса карбонизации рассредоточенного потока предкарбонизованной жидкости статистическим методом анализа одномерных выборок / В.А. Панасенко, Н.П. Шульгина, С.А. Мазунин // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2003. – №14 – С. 3–7.

Здобувачем досліджено умови розділення потоку передкарбонізованої рідини та обґрунтовано раціональні параметри одержання NaHCO_3 .

11. Панасенко В.А. Триангуляция пятерной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ / В.А. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин // Вестник Херсонского технического университета. – Херсон, 2004. – №2(20). – С. 150–152.

Здобувачем запропоновано критерії належності складу реакційної суміші тієї чи іншої частини п'ятірної взаємної системи.

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

Здобувач обгрунтував напрям досліджень та показники процесу одержання хімічно осаженого карбонату кальцію із рідких відходів содового виробництва.

13. Панасенко В.А. Растворимость в разрезах изотермы четверной взаимной системы Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O при 20 °С и технологические характеристики процесса карбонизации / В.А. Панасенко, М.И. Ворожбян // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2004. – № 2. – С.72–77.

Здобувачем розроблено методичний підхід, що базується на інтерпретації результатів досліджень розчинності.

14. О получении высококачественного химически осажденного карбоната кальция / Е.А. Михайлова, А.Я. Лобойко, Н.В. Найда, В.А. Панасенко // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2004. – №13. – С. 123–126.

Здобувачем розроблено методику досліджень на експериментальній установці, проведено інтерпретацію наукових результатів фазової структури хімічно осаженого карбонату кальцію.

15. Панасенко В.А. О выборе системы координат и использовании ион-эквивалентных процентов для математического моделирования растворимости солей в четверной взаимной водно-солевой системе Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O / В.А. Панасенко, С.А. Мазунин, М.П. Зубарев, Г.И. Гринь // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. – №14. – С. 127–132.

Здобувачем запропоновано застосовувати іон-еквівалентні відсотки для моделювання розчинності солей у багатокомпонентній водно-сольовій системі, здійснено розрахунки складу насичених розчинів.

16. Панасенко В.А. Влияние температуры кристаллизации на гранулометрический состав кристаллов гидрокарбоната натрия в содовом производстве / В.А. Панасенко // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. – №29. – С. 9–13.

17. Возможные пути утилизации отходов содового производства с получением товарных продуктов / Е.А. Михайлова, А.Я. Лобойко, В.А. Панасенко, Н.В. Найда // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2004. – №38. – С. 88–92.

Здобувач сформулював завдання досліджень, запропонував конструкцію лабораторного реактора та встановив основні технологічні фактори, що впливають на насипну щільність та питому поверхню хімічно осаженого карбонату кальцію.

18. Панасенко В.А. Технология получения гидрокарбоната натрия улучшенного гранулометрического состава / В.А. Панасенко // Вісник НТУ "ХП". – Харків: НТУ"ХП", 2004. – №41. – С. 15–20.

19. Панасенко В.А. Ресурсо- и энергосберегающая технология получения гидрокарбонатной суспензии в крупнотоннажных карбонизационных колоннах содового производства / В.А. Панасенко, В.И. Молчанов, В.М. Томенко // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ "ХП", 2004. – №1. – С. 19–24.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження та проведено інтерпретацію наукових результатів, обґрунтовано раціональні умови процесу одержання NaHCO_3 .

20. Панасенко В.А. Растворимость в системе $\text{NaCl}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}-\text{H}_2\text{O}$ при $50\text{ }^\circ\text{C}$ / В.А. Панасенко, С.А. Мазунин // Журнал прикладной химии. – СПб.: Наука, 2004. – Т. 77, – вып. 11. – С. 1912–1913.

Здобувачем виконано дослідження розчинності солей та інтерпретовано їх наукові результати.

21. Панасенко В.А. Исследование процесса гидратации отходов гашения извести / В.А. Панасенко, В.И. Жуковин, А.Ф. Зозуля // Вісник НТУ "ХП". – Харків: НТУ«ХП», 2005. – № 14. – С. 173–177.

Здобувачем досліджено процес приготування суспензії гідроксиду кальцію із твердих відходів гасіння вапна.

22. Панасенко В.А. Растворимость и зависимость «состав–плотность» в системе $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ / В.А. Панасенко, Л.В. Грубник // Вісник НТУ "ХП". – Харків: НТУ «ХП», 2005. – № 52. – С. 161–166.

Здобувач розробив методичне забезпечення програми досліджень розчинності солей, провів дослідження та виконав математичну обробку їх результатів.

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

Здобувач сформулював завдання досліджень та розробив їх методику, запропонував здійснювати реакцію взаємодії вихідних розчинів в інтервалі температур $50\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1–10 хв, обробив та узагальнив результати досліджень.

24. Панасенко В.А. Растворимость солей и плотность растворов в четверной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C в области составов с наибольшим выходом натрия и содержанием связанного аммиака / В.А. Панасенко // Сборник научных трудов НИОХИМ "Химия и технология производств основной химической промышленности". – Харьков: НИОХИМ, 2005. – Т. 74. – С. 126–135.

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

Здобувачем розроблено методику дослідів, виконано інтерпретацію впливу температури і часу на насипну щільність хімічно осадженого карбонату кальцію та встановлено математичні залежності.

26. Методология исследования пятерных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ / В.А. Панасенко, Г.И. Гринь, Ю.В. Очередыко, Г.И. Семенов // Вопросы химии и химической технологии – Днепропетровск: УГХТУ, 2006. – №6. – С. 90–92.

Здобувачем запропоновано загальну методологію дослідження п'ятірних взаємних систем, які лежать в основі процесу одержання гідрокарбонату натрію.

27. Панасенко В.А. Термодинамический анализ процесса взаимодействия хлорида диэтиламина с оксидом и карбонатом кальция / В.А. Панасенко, В.И. Жуковин // Вісник НТУ "ХП". – Харків: НТУ«ХП», 2006. – № 13. – С.139–141.

Здобувачем запропонована методика термодинамічних розрахунків та виконана інтерпретація наукових результатів.

28. Панасенко В.А. Растворимость в системе $\text{NaHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C / В.А. Панасенко // Вісник НТУ "ХП". – Харків: НТУ«ХП». – 2006. – № 25. – С. 75–77.

29. Панасенко В.А. Интенсификация процесса карбонизации в содовом производстве / В.А. Панасенко, Е.Н. Михайлова, В.Ф. Михайлов, В.А. Кривомлин, П.А. Козуб // Вісник НТУ "ХП". – Харків: НТУ"ХП", 2006. – №44. – С. 3–7.

Здобувачеві належить ідеологія, методична підготовка та безпосередня участь в експериментальних дослідженнях, математична обробка результатів експерименту та обґрунтування раціональних умов процесу одержання NaHCO_3 .

30. Панасенко В.А. Разработка методики расчета уровня концентрирования дистиллерной жидкости при регенерации аммиака известковой суспензией, приготовленной на дистиллерной жидкости / В.А. Панасенко, А.Ф. Зозуля, Ю.Н. Кузенко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харьков: Технологический центр, 2007. – № 2. – С. 44–46.

Здобувач запропонував структуру методики розрахунків та її основні положення з урахуванням даних хімічного аналізу суспензії гідроксиду кальцію.

31. Панасенко В.А. Механизм процесса термохимического взаимодействия в системах $\text{CaO}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ и $\text{CaCO}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ / В.А. Панасенко, В.И. Жуковин, А.Ф. Зозуля // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ«ХПІ», 2007. – № 8. – С. 126–131.

Здобувач запропонував методику досліджень та обґрунтував природу ефектів на дериватограмах та механізм гетерогенного процесу одержання хлориду кальцію.

32. Панасенко В.А. Кинетические исследования процесса осаждения карбоната кальция из отходов содового производства / В.А. Панасенко, А.Я. Лобойко, Е.А. Михайлова // Сборник научных трудов НИОХИМ "Химия и технология производств основной химической промышленности". – Харьков: НИОХИМ, 2007. – Т. 75. – С. 60–64.

Здобувач розробив програму досліджень, методику обробки та узагальнив результати експерименту, сформулював висновки.

33. Пат. 2039008 Россия, МКИ С 01Д 7/18, С 01В 31/24. Способ получения кальцинированной соды по аммиачному методу / Н.П. Шульгина, В.П. Кичанов, С.А. Мазунин, Ю.А. Анфалов, Е.В. Коноплев, И.А. Шестеркин, В.А. Панасенко; заявитель и патентообладатель ТОО «Нода». – № 5040112/02; Заявл. 27.04.92; Оpubл. 09.07.95, Бюл. № 19. – 4 с.

Здобувачем обґрунтовано умови введення передкарбонізованої рідини до карбонізаційної колони та формулу винаходу.

34. Пат. 2121971 Россия, МКИ С 01Д 7/16. Способ получения бикарбоната натрия / С.А. Мазунин, В.А. Панасенко, Е.Л. Мазунина; заявитель и патентообладатель Пермский гос. ун-т. – № 97101760/25; Заявл. 07.02.97; Оpubл. 20.11.98, Бюл. № 32. – 7 с.

Здобувачем визначено раціональні режими процесу одержання NaHCO_3 та запропоновано формулу винаходу.

35. Пат. 26574 Україна, МКІ С 01Д 7/18, С 01В 31/24. Спосіб одержання кальцинованої соди по аміачному методу // Н.П. Шульгіна, В.П. Кічанов, С.А. Мазунін, Ю.А. Анфалов, Є.В. Конопльов, І.О. Шістьоркін, В.О. Панасенко; заявник і власник ТОВ «Нода». – № 94052067; Заявл. 11.05.94; Опубл. 11.10.99, Бюл. № 6. – 4 с.

Здобувачем запропоновано формулу винаходу.

36. Пат. 78408 Україна, МКІ С 01F 11 / 00. Спосіб одержання хімічно осадженого карбонату кальцію / О.Я. Лобойко, Є.О. Михайлова, В.О. Панасенко, В.І. Молчанов; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № а200505957; Заявл. 17.06.05; Опубл. 15.03.07, Бюл. № 3. – 2 с.

Здобувачем запропоновано та обґрунтовано змішувати дистилерну рідину з содовим розчином у мольному співвідношенні 1:1 при температурі 70–90 °С.

37. О построении изотерм растворимости солей / Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, С.А. Мазунин, Н.П. Шульгина, Ю.А. Щуров, А.Р. Вайсброд, И.В. Бондаренко // Тр. междунар. науч.–техн. конф. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье", 30–31 мая 1996 г. – Харьков: ХГПУ, 1996. – Ч.1. – С. 145.

Здобувачем обґрунтовано області складів поверхні кристалізації солей та виконано розробку математичної моделі.

38. Перспективные направления утилизации отходов содового производства / Е.А. Михайлова, А.Я. Лобойко, В.И. Молчанов, В.А. Панасенко // Тезисы докладов конференции с международным участием "Сотрудничество для решения проблемы отходов", 5–6 февраля 2004 г. – Харьков: ИД "ИНЖЕК", 2004. – С. 177–178.

Здобувачем запропоновано напрямки одержання хімічно осадженого карбонату кальцію.

39. Растворимость в четверной взаимной системе Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O и ресурсо-энергосберегающая технология карбонизации аммиачно-соляного раствора содового производства / В.А. Панасенко, В.И. Молчанов, А.Я. Лобойко, Г.И. Гринь // Тез. доп. Міжнар. наук.–практ. конф. "Комплексне використання сировини, енерго– та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин", 27–29 травня 2004 р. – Черкаси: Вертикаль, 2004. – С. 116–117.

Здобувачем сформульовано основні положення концепції комплексної переробки сировини у виробництві солей натрію.

40. Панасенко В.А. Повышение качества кристаллов гидрокарбоната натрия – как путь создания ресурсо- и энергосберегающего производства соды / В.А. Панасенко // Сборник материалов Международной науч.–практич. конф. “Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты”, 14 мая 2004 г. – Кемерово, 2004. – С. 105–108.

41. Технология химически осажденного карбоната кальция с высокими показателями качества / Е.А. Михайлова, А.Я. Лобойко, Н.В. Найда, В.А. Панасенко // Сб. тез. докл. II-ой конф. «Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевт. пром.», 16–19 ноября 2004 г. – Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2004. – С. 133–136.

Здобувачем обґрунтовано параметри способу осадження карбонату кальцію із рідких відходів.

42. Решение проблемы утилизации жидких отходов предприятий по производству содопродуктов / Е.О. Михайлова, О.Я. Лобойко, В.О. Панасенко // Збірник наук. статей міжнар. наук.-практ. конф. “Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення”, 12-16 вересня 2005 р. м Алушта, АР Крим. – Харків: Райдер, 2005. – Т. 2. – С. 68–70.

Здобувачеві належить обґрунтування технологічних вимог для процесу осадження тонкодисперсного хімічно осадженого карбонату кальцію.

43. Технология химически осажденного карбоната кальция из отходов содового производства / Е.А. Михайлова, А.Я. Лобойко, В.А. Панасенко // Материалы III Укр. науч.-технич. конф. по технологи неорган. веществ. Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2006. – №5. – 248 с.

Здобувач виконав дослідження та розробив апаратурно-технологічну схему одержання хімічно осадженого карбонату кальцію.

44. Панасенко В.А. Термодинамический анализ процесса взаимодействия хлорида диэтиламина с оксидом и карбонатом кальция / В.А. Панасенко, В.И. Жуковин // 14 междунар. научно-практ. конф. "Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов" (5–9 июня 2006 г., г. Щелкино, АР Крым). – Харьков: УкрГНТЦ “Енергосталь”, 2006. – С. 411–413.

Здобувач запропонував методику досліджень й обґрунтував природу ефектів на дериватограмах та механізм гетерогенного процесу одержання хлориду кальцію.

АНОТАЦІЇ

Панасенко В.О. Теоретичні основи гетерогенних процесів і технологія сполук натрію та кальцію на основі комплексної переробки сировини. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, м. Харків, 2009 р.

Дисертація присвячена питанням визначення фізико-хімічних закономірностей гетерогенних процесів у технології сполук натрію і кальцію і на їх основі розробки нових технологічних схем комплексної переробки сировини та відходів у високоякісний хімічно осаджений карбонат кальцію, гідроксид кальцію, гранульований хлорид кальцію.

Термодинамічними розрахунками та експериментальним шляхом, новими даними щодо розчинності солей (9 ізотерм) та густини розчинів науково обґрунтовано процес одержання кристалічного NaHCO_3 з найбільшим виходом.

Установлено термодинамічну вірогідність схем перебігу хімічних реакцій одержання NaHCO_3 при ступені карбонізації системи до 100 % і більше. Визначено умови розчинення гідрокарбонату натрію розчинами $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ і приготування розчину хлориду натрію при 50 °С.

Теоретично обґрунтовано й експериментально доведено можливість збільшення виходу кристалів гідрокарбонату натрію в промисловій карбонізаційній колоні діаметром 3,0/2,8 м при введенні до її холодильної зони води одним потоком і розділенні передкарбонізованої рідини, що надходить до осаджувальної карбонізаційної колони.

Встановлено закономірності впливу технологічних параметрів на фізико-хімічні властивості та якість хімічно осадженого карбонату кальцію з рідких відходів содового виробництва. Побудовано математичну модель процесу осадження, який описується кінетичним рівнянням другого порядку і проходить у дифузійно-кінетичній (перехідній) області.

Визначено технологічні чинники і параметри, що забезпечують умови переробки твердих відходів гасіння вапна у суспензію гідроксиду кальцію, і розроблено ефективну методику розрахунку рівня концентрування дистилерної рідини.

Теоретично обґрунтовано й експериментально підтверджено загальні закономірності процесу одержання хлориду кальцію шляхом твердофазної взаємодії

$(C_2H_5)_2NH_2Cl$ із карбонатом кальцію з утворенням гранульованого хлориду кальцію з масовою часткою основної речовини 90,5–91,5 %.

На основі виявлених закономірностей розроблено технологічні схеми комплексної переробки сировини і відходів у ліквідні хімічні продукти, у тому числі на заміну імпортованих – хімічно осадженого карбонату кальцію і гранульованого хлориду кальцію.

Ключові слова: технологія сполук натрію і кальцію, гетерогенні процеси, комплексна переробка сировини і відходів, хімічно осаджений карбонат кальцію, гідроксид кальцію, гранульований хлорид кальцію.

Панасенко В.А. Теоретические основы гетерогенных процессов и технология соединений натрия и кальция на основе комплексной переработки сырья. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, г. Харьков, 2009 г.

Диссертация посвящена вопросам определения физико-химических закономерностей гетерогенных процессов в технологии соединений натрия и кальция и на их основе разработки новых эффективных технологических схем комплексной переработки сырья и отходов в высококачественный химически осадженный карбонат кальция, гидроксид кальция, гранулированный хлорид кальция.

Термодинамическими расчетами и экспериментальным путем, новыми данными по растворимости солей (9 изотерм) и плотности растворов научно обоснован процесс получения кристаллического $NaHCO_3$ с наибольшим выходом.

Установлена термодинамическая вероятность схем протекания химических реакций получения $NaHCO_3$ при степени карбонизации системы до 100 % и больше. Определены условия растворения гидрокарбоната натрия растворами $(C_2H_5)_2NH$ и приготовления раствора хлорида натрия при 50 °С.

Теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность увеличения выхода кристаллов гидрокарбоната натрия в промышленной карбонизационной колонне диаметром 3,0/2,8 м при вводе в ее холодильную зону воды одним потоком и делении предкарбонизованной жидкости, поступающей в осадительную карбонизационную колонну.

Установлены закономерности влияния технологических параметров на физико-химические свойства и качество химически осажденного карбоната кальция из жидких отходов содового производства. Построена математическая модель процесса осаждения, который описывается кинетическим уравнением второго порядка и протекает в диффузионно-кинетической (переходной) области.

Определены технологические факторы и параметры, обеспечивающие условия переработки твердых отходов гашения извести в суспензию гидроксида кальция и разработана эффективная методика расчета уровня концентрирования дистиллерной жидкости.

Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены общие закономерности процесса получения хлорида кальция путем твердофазного взаимодействия CaCO_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ с образованием гранулированного хлорида кальция с массовой долей основного вещества 90,5–91,5 %.

На основе выявленных закономерностей разработаны технологические схемы комплексной переработки сырья и отходов в ликвидные химические продукты, в том числе импортозамещающие – химически осажденный карбонат кальция и гранулированный хлорид кальция.

Результаты диссертационной работы приняты к промышленной эксплуатации в ОАО "Крымский содовый завод" (г. Красноперекоевск), ОАО "Березниковский содовый завод" (г. Березники) и использованы: в ТЕО реконструкции ОАО "Содовый завод" (г. Славянск); регламенте отделения приготовления известкового молока Кунградского содового завода (Узбекистан); в исходных данных для проектирования технологической схемы переработки и утилизации отходов гашения извести ОАО "Лисичанская сода"; внедрены на "Ново-Ивановском сахарном заводе" (Харьковская обл.) и рекомендованы к исходным данным на проектирование производства гидрокарбоната натрия мощностью 20 тыс. т/год в части использования и переработки отходов производства в химически осажденный карбонат кальция, а также рекомендованы к исходным данным для создания опытно-промышленной установки получения гранулированного хлорида кальция в ОАО "Крымский содовый завод"; внедрены в учебный процесс кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии НТУ "ХПИ".

Ключевые слова: технология соединений натрия и кальция, гетерогенные процессы, комплексная переработка сырья и отходов, химически осажденный карбонат кальция, гидроксид кальция, гранулированный хлорид кальция.

Panasenko V.O. Theoretical Grounds of Heterogeneous Processes and Process Engineering of Sodium and Calcium Compounds on the Basis of Complex Raw Material Processing. – A manuscript.

Dissertation for scientific degree of Doctor of Science (Technology) in Specialty 05.17.01 - Inorganic Process Engineering – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Kharkov, 2009.

The dissertation is devoted to problems of determination of physico-chemical mechanisms of heterogeneous processes in process engineering of sodium and calcium compounds and on this basis to development of novel flow-sheets of complex raw material processing, the wastes being converted to high quality precipitated calcium carbonate, calcium hydroxide, granular calcium chloride.

Thermodynamic calculations and experiments, new data on solubility of salts and density of solutions (9 isotherms) substantiated a process with maximum yield of crystalline NaHCO_3 .

Using the variation of Gibbs energy value in interaction reaction of carbon dioxide in aqueous solution of NaCl and $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, the process mechanism was revealed under system carbonation degree under 100 and more. Solid NaCl was shown to affect the value of sodium yield and reduction of water mass in initial mixture per 1 ton soda ash.

The possibility to increase sodium yield and bound ammonia content was theoretically substantiated and proved in experiment, thus increasing soda ash yield in a large-scale carbonation column, diameter 3,0/2,8 m, in case water is fed to its cooling area in a single flow, whereas precarbonated lye fed to precipitating carbonation column is separated.

The mechanism was revealed how process parameters affect physico-chemical properties and quality of precipitated calcium carbonate from liquid wastes of soda ash manufacture. A mathematical model was developed for precipitation process, which is described by a second order kinetic equation and takes place in diffusion-kinetic transition region.

Process factors and parameters were determined that ensure favorable conditions of lime slaking solid waste processing into lime milk acceptable for soda ash manufacture. A methodology was proposed for calculation of distiller lye concentration level during its feeding into slaking fluid.

Thermodynamic calculations and experiments at pilot plant determined the conditions of solid phase interaction between CaCO_3 and $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHCl}$ to form granular calcium chloride with assay of 90,5–91,5 wt.%.

On the basis of mechanisms revealed flow diagrams were developed for complex raw material processing and waste conversion into salable products, including substitutes for imported precipitated calcium carbonate and granular calcium chloride.

Key words: sodium and calcium compounds process engineering, heterogeneous processes, processing of raw materials and wastes, precipitated calcium carbonate, calcium hydroxide, granular calcium chloride.

Відповідальний за випуск канд.техн.наук, проф. кафедри хімічної
технології
неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП» Слабун І.О.

Підписано до друку 23.01.2009 р. Формат 60x90/16.
Папір офсетн. Друк ризографія. Ум.-друк.арк. 1,9.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 695851

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