

А.Т. ЛЕБЕДЕВ, канд. техн. наук, доц., УИПА, Славянск

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНАТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ОДНОВРЕМЕННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ И АММОНИЗАЦИИ ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

У статі пропонується методика дослідження впливу процесу одночасної карбонізації і амонізації дистилюваної рідини виробництва кальцинованої соди на модифікацію та насипну щільність хімічно осадженого карбоната кальцію в умовах близьких до виробничих.

В статье предлагается методика исследования влияния процесса одновременной карбонизации и аммонизации дистиллерной жидкости производства кальцинированной соды на модификацию и насыпную плотность химически осажденного карбоната кальция в условиях близких к производственным.

The research methodics of influence of process of the simultaneous carbonating and ammoniating of the production of distilled liquid of the calcinated soda is offered on modification and bulk closeness of the chemically besieged calcspar in the conditions near to productive in this article.

Одновременная аммонизация и карбонизация водного раствора CaCl_2 , содержащего NaCl .

Настоящие исследования преследуют цель – организовать, производство CaCO_3 с использованием газовых потоков производства кальцинированной соды. В этих газах, например, в газах дистилляции присутствуют и аммиак, и диоксид углерода одновременно. Иметь чистый аммиак в заводских условиях практически невозможно. Поэтому необходимо было выяснить влияние одновременной подачи NH_3 и CO_2 на качество образующихся кристаллов CaCO_3 .

В содовом производстве имеется также отдельный поток диоксида углерода, что дает возможность изменить объемное соотношение между NH_3 и CO_2 при их одновременной подаче в дистиллерной жидкость. В связи с этим были проведены опыты с различным соотношением NH_3 и CO_2 , а также с различными скоростями их подачи, что может влиять на величину пересыщения системы по CaCO_3 .

Из опытных данных, следует, что изменение скорости подачи аммиака в пределах от 2,4 л/мин до 10 л/мин и диоксида углерода от 0,22 л/мин до 0,9 л/мин при постоянных: объемном соотношении NH_3/CO_2 равном 11/1

(примерно соответствует составу газа дистилляции) и прочих равных условиях, не изменяет насыпную плотность осаждаемого CaCO_3 .

Статистическая обработка полученных результатов по методу наименьших квадратов [1] показала, что зависимость насыпной плотности CaCO_3 от изменения скорости подачи NH_3 и CO_2 в указанных пределах имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс. Среднее значение насыпной плотности CaCO_3 , полученного в этих условиях, равно $0,342 \text{ г/см}^3$. Следует отметить, что CaCO_3 , полученный в этих условиях, отличается от продукта, порученного карбонизацией предварительно аммонизированной дистиллерной жидкости.

Как показал рентгенофазовый анализ и микроскопические исследования образцов CaCO_3 во всех этих опытах осаждался ватерит в виде тонких гексагональных одинаково ориентированных пластинок длиной $0,1 \text{ мкм}$ и $0,05 \text{ мкм}$ в поперечнике, которые образуют очень плотные агрегаты в виде оолитов размерами $2 - 3 \text{ мкм}$ (рис. 1). Оолиты, в свою очередь, образуют рыхлые неправильной формы агрегаты, со средним размером $8 - 15 \text{ мкм}$.

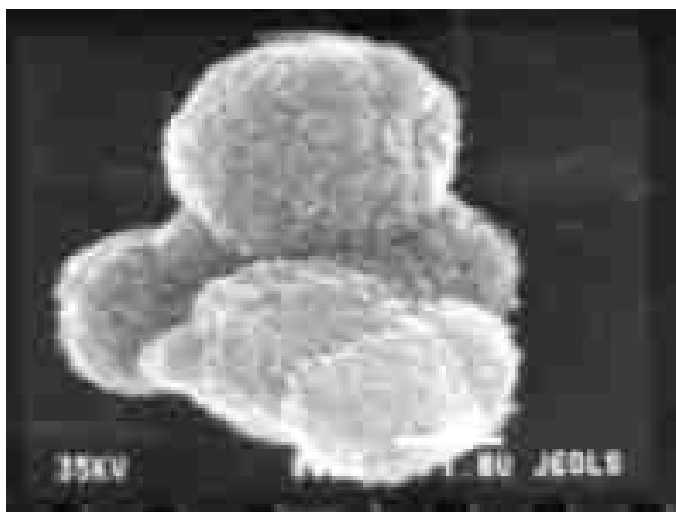


Рис. 1. Агрегат из оолитов ватерита, полученный при $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200 \text{ об/мин}$; $R_c = 110 \%$; $R_A = 1,1$;

$$v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 8/0,72 \text{ л/мин}; v_{\text{CO}_2} = 1,6 \text{ л/мин}; \rho = 0,33 \text{ г/см}^3;$$

(опыт 4, табл. 1)

В оолитовых агрегатах наблюдаются очень редкие включения кальцита. Доля кальцита (по данным рентгенофазового анализа) составляет не более $3 - 5 \%$ от общей массы образца.

Таким образом, гранулометрический состав осадка CaCO_3 , полученного в данной серии опытов, более однороден.

Таблица 1

Составы неравновесных и равновесных растворов в процессе совместной аммонизации и карбонизации дистиллерной жидкости и насыпная плотность CaCO_3 $t = 25^\circ \text{C}$; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$

№ опыта	Расход газов NH_3/CO_2 , л/мин	Раствор после совместной подачи NH_3 и CO_2						Раствор после докарбонизации и снятия пересыщения						Насыпная плотность, г/см^3	
		ПТ	NH_3 , общ.	Ca^{2+}	CO_3^{2-} р-р	Cl^-	ПТ	NH_3 , общ.	Ca^{2+}	CO_3^{2-} р-р	Cl^-	α_1	R_c (Ca^{2+}), %		R_c (NH_3), %
1	2,4/0,22	3,90	3,96	3,54	0,26	5,19	0,16	4,02	0	0,17	5,43	0,949	104,5	100,2	0,33
1*		3,85	3,91	3,56	0,30	5,20	0,21	4,04	0	0,23	5,41	0,946	106,2	100,5	
2	4,0/0,36	3,96	4,01	3,57	0,33	5,20	0,21	4,06	0	0,24	5,39	0,942	106,5	100,8	0,34
2*		3,91	3,96	3,55	0,28	5,20	0,21	4,04	0	0,24	5,41	0,946	106,4	100,7	
3	6,0/0,54	3,85	3,91	3,54	0,34	5,20	0,16	4,02	0	0,23	5,43	0,949	106,1	101,7	0,34
3*		3,96	4,01	3,56	0,33	5,19	0,26	4,06	0	0,28	5,39	0,942	107,5	100,5	
4	8,0/0,72	3,90	3,96	3,55	0,30	5,20	0,26	4,04	0	0,29	5,41	0,946	107,8	100,7	0,33
4*		3,90	3,96	3,54	0,28	5,20	0,21	4,04	0	0,25	5,41	0,946	106,7	101,0	
5	10,0/0,90	4,01	4,06	3,53	0,28	5,19	0,26	4,06	0	0,27	5,39	0,942	107,3	100,2	0,33
5*		3,85	3,91	3,55	0,34	5,20	0,21	4,04	0	0,25	5,42	0,947	106,7	101,0	

* – параллельный опыт

В табл. 2 приведены результаты опытов, которые были получены при изменении скорости подачи диоксида углерода в процессе докарбонизации системы. Скорость подачи CO_2 изменялась в пределах от 0,72 до 8 л/мин при постоянных $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$. Скорости подачи аммиака и диоксида углерода на первой стадии процесса были постоянными и составляли $v_{\text{NH}_3} = 8$ л/мин; $v_{\text{CO}_2} = 0,72$ л/мин; сохранялось соотношение $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2}$ равным 11/1. Докарбонизация системы осуществлялась до полного осаждения ионов Ca^{2+} в твердую фазу, в отличие от предыдущей серии опытов. Рассматривая опыт 4 (табл. 1) и опыт 2 (табл. 2), можно заметить, что условия их проведения идентичны за исключением степени карбонизации, системы (R_c).

В опыте 4 (табл. 1) при степени карбонизации системы $R_c = 107,8 \%$, получен CaCO_3 с насыпным весом $\rho = 0,33$ г/см³, а в опыте 2 (табл. 2) – при $R_c = 163 \%$, получен CaCO_3 с $\rho = 0,40$ г/см³.

Исходя из этого, можно сделать вывод, что увеличение степени карбонизации системы оказывает отрицательное влияние на насыпную плотность CaCO_3 .

Из опытных данных также следует, что изменение скорости подачи диоксида углерода в указанных пределах не влияет на насыпную плотность осаждаемого мела. Среднее значение насыпной плотности CaCO_3 , полученного в этих условиях, равно 0,394 г/см³. Рентгенофазовый анализ и микроскопические исследования образцов CaCO_3 показали, что карбонат кальция осаждался в виде тонких гексагональных пластинок ватерита длиной 0,1 мкм; шириной 0,05 мкм, которые образуют очень плотные агрегаты в виде оолитов размерами 1 – 4 мкм. Оолиты в свою очередь образуют соединения неправильной формы со средним размером 10 – 18 мкм. В этих соединениях наблюдаются как бы вплавленные кристаллы кальцита неправильной формы, близкой к призматической, что хорошо видно из рис. 2. Доля кальцита составляет порядка 10 % к общей массе образца, что подтверждается рентгенофазовым анализом. Сравнивая эти образцы CaCO_3 с полученными в предыдущих опытах, можно отметить, что помимо увеличения насыпной плотности увеличился средний размер оолитовых агрегатов, а также доля кальцита в общей массе образцов от 3 % до 10 %. Агрегаты из оолитов несколько плотнее чем в предыдущих опытах из-за неоднородности размеров самих оолитов. Это и повлияло на увеличение насыпной плотности CaCO_3 .

В следующей серии опытов мы изменяли объемное соотношение NH_3/CO_2 в процессе их совместной подачи за счет увеличения скорости

Таблица 2

Состав неравновесных и равновесных растворов, насыпная плотность CaCO_3 в процессе совместной аммонизации и карбонизации дистиллерной жидкости. $t = 25^\circ\text{C}$; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$

№ опыта	Расход газов NH_3/CO_2 , л/мин	Раствор после совместной подачи NH_3 и CO_2					Расход CO_2 , л/мин	Раствор после докарбонизации						Насыпная плотность, г/см ³			
		ПТ	NH_3 , общ.	Ca^{2+}	CO_3^{2-} р-р	Cl^-		α_1	R_A	R_C (Ca^{2+}), %	R_C (NH_3), %	CO_3^{2-} р-р	Cl^-		ПТ	NH_3 , общ.	Ca^{2+}
1	8/0,72	3,80	3,86	3,56	0,30	5,20	0,72	1,08	163,0	154,4	2,36	5,44	0,951	0,16	4,04	0	
1*		3,85	3,91	3,55	0,33	5,19											
2	8/0,72	3,90	3,96	3,57	0,28	5,20	1,60	1,10	161,8	150,0	2,30	5,40	0,944	0,26	4,08	0	
2*		3,85	3,91	3,55	0,28	5,20											
3	8/0,72	3,85	3,91	3,55	0,34	5,20	2,40	1,10	162,4	152,2	2,33	5,41	0,946	0,21	4,06	0	
3*		3,90	3,96	3,54	0,30	5,20											
4	8/0,72	3,96	4,01	3,53	0,33	5,19	4,00	1,11	161,8	148,5	2,30	5,40	0,944	0,28	4,16	0	
4*		3,90	3,96	3,54	0,28	5,20											
5	8/0,72	3,90	3,96	3,53	0,33	5,20	6,00	1,10	162,0	150,2	2,31	5,40	0,944	0,26	4,08	0	
5*		3,85	3,91	3,55	0,28	5,20											
6	8/0,72	3,85	3,91	3,57	0,34	5,20	8,00	1,09	162,1	152,2	2,33	5,43	0,949	0,21	4,06	0	
6*		3,85	3,96	3,55	0,34	5,19											

* – параллельный опыт

подачи диоксида углерода от 1,6 л/мин до 6 л/мин при постоянных $U_{\text{NH}_3} = 8$ л/мин; $t = 25$ °С; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$.

Скорость подачи CO_2 в процессе докарбонизации соответствовала его скорости при совместной подаче NH_3 и CO_2 .

Дополнительную карбонизацию, как и в предыдущих опытах проводили до полного осаждения иона Ca^{2+} в твердую фазу. Результаты исследований приведены в табл. 3.

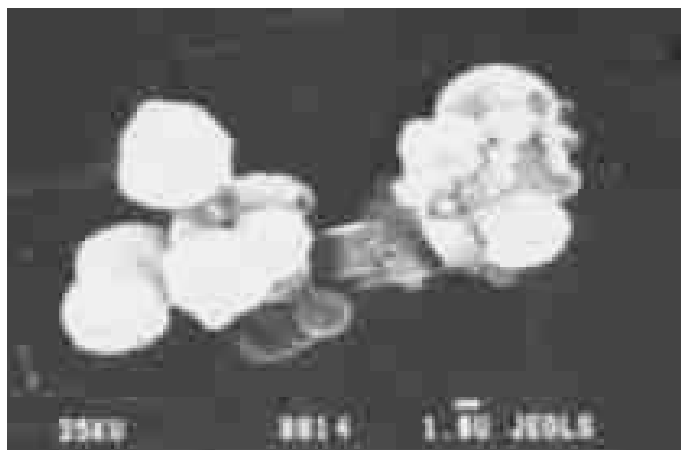


Рис. 2. Агрегат из оолитов ватерита и кристалла кальцита, получен при $t = 25$ °С; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$;

$$U_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 8/0,72 \text{ л/мин}; U_{\text{CO}_2} = 1,6 \text{ л/мин}; \rho = 0,40 \text{ г/см}^3;$$

(опыт 2, табл. 2)

Из экспериментальных данных следует, что вышеперечисленные условия проведения опытов не влияют на насыпную плотность осажденного CaCO_3 . Среднее значение насыпной плотности CaCO_3 равно $0,392 \text{ г/см}^3$.

По результатам рентгенофазового анализа и микроскопических исследований образцов CaCO_3 в этих условиях осаждался ватерит с формой и размером кристаллов аналогичной с полученными в предыдущей серии.

В оолитовых агрегатах также наблюдается как бы вплавленные кристаллы кальцита неправильной формы, близкой к призматической со средним размером 3 – 5 мкм. Доля кальцита составляет около 10 % к общей массе образца.

Несмотря на то, что обстоятельные кинетические исследования будут обсуждаться ниже, необходимо учесть при выборе условий проведения изучаемого процесса, что чем выше скорость подачи CO_2 в раствор, тем быстрее при прочих равных условиях завершается осаждение CaCO_3 .

Таблица 3

Состав неравновесных и равновесных растворов, насыпная плотность CaCO_3 в процессе совместной аммонизации и карбонизации дигидратной жидкости. CO_2 подавался до полного осаждения иона Ca^{2+} $t = 25^\circ\text{C}$; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$

№ опыта	Расход газов NH_3/CO_2 , л/мин	Раствор после совместной подачи NH_3 и CO_2					Расход CO_2 , л/мин	Раствор после докарбонизации						Насыпная Плотность, г/см ³		
		ПТ	NH_3 , общ.	Ca^{2+}	CO_3^{2-} р-р	Cl^-		ПТ	NH_3 , общ.	Ca^{2+}	CO_3^{2-} р-р	Cl^-	α_1		R_c (Ca^{2+}), %	R_c (NH_3), %
1	8/1,6	3,79	4,04	3,48	0,27	5,20	1,6	1,21	4,88	0	2,14	5,44	0,951	157,1	119,1	0,40
1*		3,76	4,02	3,52	0,30	5,19		1,34	4,85	0	2,17	5,43	0,949	158,0	117,1	0,39
2	8/2,7	3,32	4,02	2,88	0,46	5,20	2,7	1,11	4,82	0	2,19	5,42	0,945	158,6	122,2	0,38
2*		3,28	4,00	2,94	0,50	5,21		1,21	4,63	0	2,30	5,42	0,947	161,6	123,5	0,40
3	8/4,0	2,94	3,99	2,16	0,53	5,52	4,0	1,50	5,18	0	2,35	5,41	0,946	163,0	116,4	0,41
3*		2,87	3,93	2,14	0,62	5,25		1,44	4,97	0	2,19	5,41	0,946	158,7	115,1	0,38
4	8/6,0	1,95	3,24	1,93	0,82	5,26	6,0	1,42	4,96	0	2,10	5,49	0,959	155,5	113,7	0,40
4*		2,04	3,26	1,88	0,76	5,26		1,21	4,91	0	2,14	5,49	0,959	156,6	118,9	0,39

* – параллельный опыт

Однако, было замечено, что при соотношении расходов $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 8 : 5$ и выше значителен унос аммиака с отходящим газом.

Поэтому для дальнейших экспериментов сочли целесообразным поддерживать соотношение между расходами $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 8 : 4 = 2 : 1$. Кроме того, сравнение данных таблиц 1, 2 и 3 указывает на необходимость прекращения подачи CO_2 до окончания осаждения карбоната кальция, т.е. чтобы степень карбонизации системы не превышала $R_c = 110 \%$.

В опытах, результаты которых приведены в табл. 4 увеличивали скорости, подачи аммиака и диоксида углерода на первой стадии процесса в пределах от $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 2,4/1,2$ л/мин до $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 12/6$ л/мин. Скорость подачи диоксида углерода в процессе докарбонизации оставалась такой же как и при одновременной подаче газов. После достижения $R_c = 110 \%$ снимали пере-сыщение до полного осаждения ионов Ca^{2+} в твердую фазу. Из экспериментальных данных следует, что увеличение скорости подачи аммиака и диоксида углерода приводило к снижению насыпной плотности CaCO_3 . Так, при подаче газов $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 2,4/1,2$ л/мин насыпная плотность CaCO_3 в среднем составляла $\rho = 0,45$ г/см³, а при $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 8/4$ она снизилась до $\rho = 0,31$ г/см³.

Дальнейшее увеличение расходов газов до $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 12/6$ л/мин не повлияло на насыпную плотность CaCO_3 .

Результаты рентгенофазового анализа и микроскопических исследований полученных образцов CaCO_3 показали, что при $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 12/6$ л/мин кристаллизовались гексагональные пластинки ватерита длиной 0,1 мкм и шириной 0,05 мкм, которые образовывали плотные оолитовые агрегаты размером 1 – 4 мкм. Оолита образовали сростки неправильной формы размером 9 – 20 мкм, среди которых имеются как бы вплавленные кристаллы кальцита неправильной формы (средний размер 3 – 5 мкм). Доля кальцита – 15 – 20 % к общей массе образца. Внешний вид кристаллов аналогичный представленным на рис. 2. С увеличением скорости подачи газов до $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 8/4$ л/мин стабилизируется средний размер оолитов (2 – 3 мкм), что видно из рис. 3 и снижается количество кальцита в оолитовых агрегатах до 3–5 % к общей массе образца. Это и привело к снижению насыпной плотности CaCO_3 от $\rho = 0,44$ г/см³ (опыт 1, табл. 4) до $\rho = 0,31$ г/см³ (опыт 4, табл. 4).

Дальнейшее увеличение скорости подачи (NH_3 и CO_2) не изменило насыпную плотность и форму кристаллов осаждаемого мела.

Таблица 4

Состав неравновесных и равновесных растворов, насыпная плотность CaCO_3 в процессе совместной аммонизации и карбонизации дис- тиллерной жидкости, $X_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 2/1$; $R_c = 110\%$; $R_A = 1,1$; $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200\text{ об/мин}$;

№ опыта	Расход газов NH_3/CO_2 , л/мин	Раствор после совместной подачи NH_3 и CO_2				Расход CO_2 , л/мин	Раствор после докарбонизации						Насыпная Плотность, г/см ³			
		ПТ	NH_3 , общ.	Ca^{2+}	CO_3^{2-} р-р		Cl^-	α^1	R_c (Ca^{2+}), %	R_c (NH_3), %						
		Г-ЭКВ/л				Г-ЭКВ/л										
1	2,4/1,2	2,01	3,84	1,96	0,66	5,26	1,2	1,8	5,08	0	1,26	5,35	0,935	134,1	103,5	0,44
1*		1,82	3,82	1,78	0,64	5,26		1,15	5,03	0	1,24	5,41	0,946	133,2	101,8	0,46
2	3,2/1,6	1,94	3,82	1,95	0,52	5,23	1,6	0,98	4,95	0	1,22	5,41	0,946	132,7	104,8	0,41
2*		1,82	3,93	2,08	0,63	5,23		1,12	5,03	0	1,31	5,41	0,946	135,1	103,8	0,42
3	4,0/2,0	1,78	3,99	1,99	0,52	5,26	2,0	0,92	4,85	0	1,22	5,41	0,946	132,7	106,2	0,37
3*		2,06	3,93	1,94	0,49	5,26		1,08	5,03	0	1,28	5,41	0,946	134,3	104,0	0,39
4	8,0/4,0	2,94	3,99	2,16	0,51	5,25	4,0	1,24	5,08	0	1,34	5,35	0,935	136,3	102,0	0,31
4*		2,86	3,91	2,23	0,54	5,25		1,18	5,08	0	1,28	5,35	0,935	134,8	102,0	0,30
5	12,0/6,0	2,82	3,84	2,12	0,60	5,25	6,0	1,26	5,12	0	1,37	5,35	0,935	137,1	102,2	0,31
5*		2,90	3,89	1,94	0,56	5,26		1,24	5,08	0	1,33	5,35	0,935	136,0	101,8	0,30

* – параллельный опыт

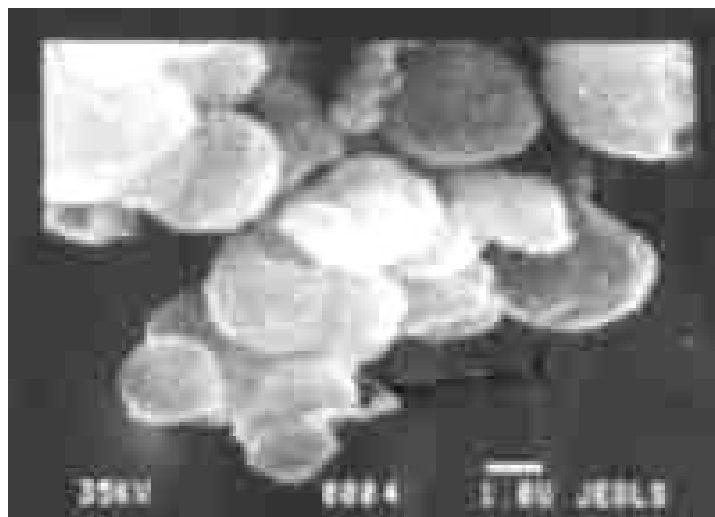


Рис. 3. Агрегат, состоящий из оолитов ватерита, полученный при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $n = 1200\text{ об/мин}$; $R_c = 110\%$; $\rho = 0,30\text{ г/см}^3$; (опыт 4, табл. 4)

Для найденного режима подачи реагентов (NH_3 и CO_2), перемешивания и температурных условий представляло интерес изучить зависимость физико-химических свойств CaCO_3 от степени аммонизации дистиллерной жидкости. Последняя изменялась в пределах от $R_A = 0,8$ до $R_A = 1,7$ при постоянных: $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 8/4\text{ л/мин}$; $n = 1200\text{ об/мин}$; $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результаты опытов приведены в табл. 5. Из полученных данных следует, что с увеличением R_A в пределах от 0,8 до 1,7 насыпная плотность CaCO_3 резко снижается от $0,41\text{ г/см}^3$ до $0,21\text{ г/см}^3$. Помимо насыпной плотности осажденный CaCO_3 при различной степени аммонизации отличается формой и размерами кристаллов и их агрегатов. Рентгенофазовый анализ и микроскопические исследования образцов CaCO_3 показали что при $R_A = 0,8$ (опыт 1, табл. 5) осаждался ватерит в виде агрегатов размером 8 – 15 мкм, сформированных из частичек различных по форме и размерам.

Одни имеют форму икринок (до 0,1 мкм в диаметре), другие – форму вытянутых овалов длиной до 1 мкм и диаметром до 0,4 мкм. Агрегаты плотные, неправильной формы, что и дает насыпной вес $0,41\text{ г/см}^3$.

Это хорошо видно из рис. 4. Доля кальцита – 3 % в общей массе образца.

При $R_A = 1,1$ (опыт 2, табл. 5) осаждались оолиты ватерита размерами 2 – 3 мкм, состоящие из плотно сросшихся, одинаково ориентированных пластинок (длина 0,1 мкм в поперечнике – 0,05 мкм). Из оолитов образовались рыхлые агрегаты неправильной формы. Доля кальцита 3 % в общей массе образца.

Таблица 5

Состав неравновесных и равновесных растворов, насыпная плотность CaCO_3 при различной степени аммонизации системы.

$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200 \text{ об/мин}$; $\chi_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 2/1$

№ опыта	Расход газов NH_3/CO_2 , л/мин	Раствор после совместной подачи NH_3 и CO_2						Раствор после докарбонизации						Насыпная плотность, г/см ³			
		ПТ	NH_3 , общ.	Ca^{2+}	CO_3^{2-} р-р	Cl ⁻	R_A	ПТ	NH_3 , общ.	Ca^{2+}	CO_3^{2-} р-р	Cl ⁻	R_A		α^1	R_C (Ca^{2+}), %	R_C (NH_3), %
1	8/4	2,03	2,95	2,71	0,40	5,35	0,8	0,06	3,17	0,73	1,17	5,44	0,84	0,951	131,2	135,0	0,41
1*		1,98	2,87	2,92	0,45	5,35	0,8	0,06	3,12	0,82	1,21	5,44	0,83	0,951	132,3	136,8	0,38
2	8/4	2,94	3,99	2,16	0,51	5,25	1,1	1,24	5,08	0	1,34	5,41	1,36	0,946	135,9	101,9	0,31
2*		2,90	4,02	2,23	0,56	5,25	1,1	1,18	5,08	0	1,37	5,41	1,36	0,946	136,7	103,7	0,30
3	8/4	3,48	5,08	1,35	0,70	5,05	1,4	3,10	6,63	0	2,33	5,34	1,77	0,933	163,3	88,2	0,21
3*		3,64	5,08	1,54	0,68	5,05	1,4	3,00	6,53	0	2,11	5,34	1,77	0,933	157,3	86,4	0,23
4	8/4	4,11	5,80	0,72	0,91	4,95	1,7	3,85	7,45	0	2,56	5,20	2,08	0,909	171,5	82,7	0,21
4*		4,08	5,82	0,64	0,86	4,95	1,7	3,76	7,39	0	2,42	5,20	2,06	0,909	167,6	81,9	0,23

* – параллельный опыт

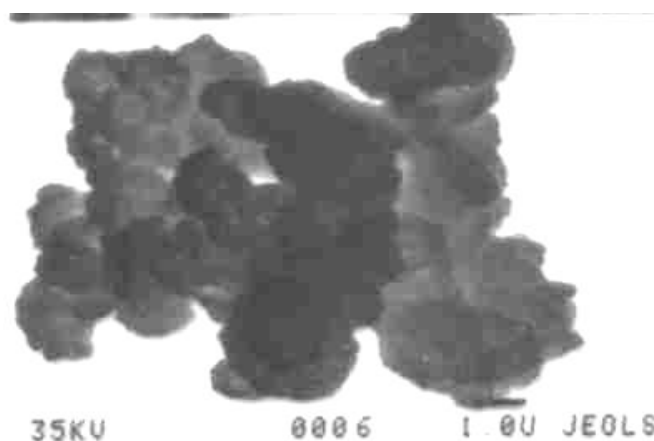


Рис. 4. Плотный агрегат ватерита, полученный при $R_A = 0,8$; $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200\text{ об/мин}$; $\rho = 0,41\text{ г/см}^3$ (опыт 1, табл. 5)

Насыпной вес $\text{CaCO}_3 - 0,3\text{ г/см}^3$, т.е. полученный образец CaCO_3 полностью соответствует образцу, полученному в условиях опыта 4 табл. 4 и представленному на рис. 3.

При $R_A = 1,4$ и $R_A = 1,7$ получены кристаллы CaCO_3 , значительно отличающиеся от всех предыдущих образцов. Очень тонкие кристаллы ватерата, в виде лепестков длиной до $0,1\text{ мкм}$, образуют очень рыхлые агрегаты за счет своего хаотичного расположения, размером от 6 до 15 мкм .

Редкие кристаллы кальцита представлены в виде копьевидных призм и скаллоэдров (длина $6 - 12\text{ мкм}$), что хорошо видно из рис. 5.

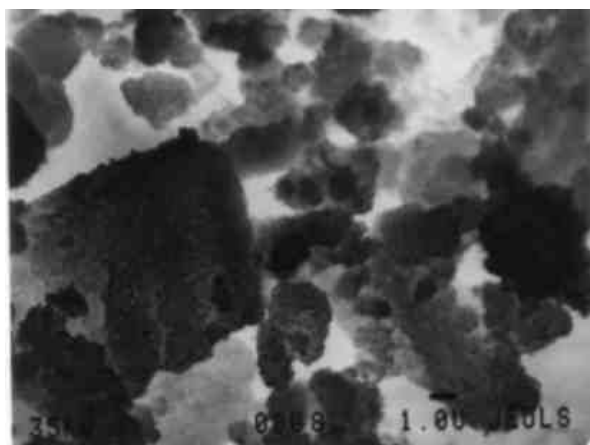


Рис. 5. Рыхлый агрегат ватерита и кристаллы кальцита, полученный при $R_A = 1,4$; $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200\text{ об/мин}$; $\rho = 0,21\text{ г/см}^3$ (опыт 3, табл. 5)

Доля кальцита – 10% к общей масса образца. Это и объясняет столь низкий насыпной вес $\text{CaCO}_3 = 0,21\text{ г/см}^3$.

Выводы.

Очевидно, что насыпная плотность продукта не является абсолютной характеристикой.

Ее значение определяется гранулометрическим составом и формой частиц, сростков кристаллов.

Мелкодисперсные, достаточно однородные осадки получаются при очень больших пересыщениях за очень короткое время [2].

В последнем варианте условий осаждения CaCO_3 как раз и достигается высокая степень пересыщения раствора как по иону Ca^{2+} , так и по иону CO_3^{2-} , который накапливается за счет присутствия в растворе аммиака в избыточном количестве.

За счет высокой скорости подачи реагентов осаждение протекает за очень короткое время.

Анализируя результаты, полученные в этих сериях опытов, можно сделать вывод, что наиболее благоприятными условиями для осаждения CaCO_3 с насыпной плотностью, соответствующей первому сорту по ГОСТ 8253-79 на «Мел химически осажденный» являются:

- одновременная подача аммиака и диоксида углерода до степени аммонизации $R_A \geq 1,4$ при расходе $v_{\text{NH}_3} = 8$ л/мин и $v_{\text{CO}_2} = 4$ л/мин 1 л раствора;
- карбонизация системы до степени карбонизации $R_c = 110$ % при расходе $v_{\text{CO}_2} = 4$ л/мин;
- температура осаждения $\approx 25 - 27$ °С;
- интенсивность перемешивания системы в процессах аммонизации и карбонизации – 1200 об/мин.

Список литературы: 1. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с. 2. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности / Е.В. Хамский. – М.: Химия, 1979. – 341 с.

Поступила в редколлегию 13.05.11