

7. Распределение и корреляция показателей физических свойств горных пород: Справочное пособие / [сост. М.М. Протодяконов, Р.И. Тедер, Е.И. Ильницкая и др.] – М.: «Недра», 1981. – С. 185-187.

УДК 678.046.3

В.И. Алексеев, канд. техн. наук (ГУ «НИОХИМ»); В.И. Семений (ПАТ ТЗ «Славутич»); А.В. Алексеев (УкрНИИгаз)

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПЛАСТМАСС В УКРАИНЕ

Виконаний аналіз стану розробок у сфері застосування і виробництва наповнювачів пластмас на основі карбонату кальцію. Обґрунтована необхідність промислового освоєння технологій отримання таких наповнювачів на основі твердих і рідких відходів виробництв кальцинованої соди, очищеного гідрокарбонату і виварювальної солі.

Выполнен анализ состояния разработок в области применения и производства наполнителей пластмасс на основе карбоната кальция. Обоснована необходимость промышленного освоения технологий получения таких наполнителей на основе твердых и жидких отходов производств кальцинированной соды, очищенного гидрокарбоната и выварочной соли.

Analysis of developments in manufacture of plastic mass fillers based on calcium carbonate. Necessity to implement industrial processes for obtaining such fillers based on solid and liquid wastes of soda ash, refined hydrocarbonate and solar salt process waste is substantiated.

Ключевые слова: наполнители пластмасс, карбонат кальция, производство содопродуктов, отходы твердые и жидкие, утилизация.

Keywords: plastic mass fillers, calcium carbonate, soda products manufacture, solid and liquid wastes, utilization.

В Украине, как и во всем мире, пластмассы получили широкое распространение. Причиной этого являются их сравнительно низкая цена, легкость переработки, а зачастую и уникальные свойства. Пластмассы применяются практически во всех отраслях народного хозяйства. Ожидается, что в скором времени они проникнут даже в технику высоких температур, т.к. уже получены пластмассы, выдерживающие температуры до 2500 °С. В связи с этим развитие химических технологий, помогающих создавать вещества с заданными свойствами, позволяет говорить, без всякого преувеличения, о том, что пластмассы являются одним из важнейших материалов будущего.

Создание и интенсивное развитие во всем мире и в Украине производства пластических масс, наполненных карбонатом кальция и другими минеральными наполнителями, открыло широкую перспективу для создания различных материалов с заданными свойствами, которые дали бы возможность заменить более дорогие материалы (как металлы, так и пластмассы).

Известно [1], что еще в 80-х годах прошлого века только в США производством таких добавок для пластмасс занимались не менее 400 фирм, владеющих заводами и промышленными установками.

Длительное время наполнители в пластмассах применялись, в основном, для снижения себестоимости материала. В настоящее время они исполь-

зуются и в других целях: для улучшения физико-механических свойств, тепло- и светостабильности, тепло- и электропроводности, снижения горючести материалов.

В таблице 1 приведены основные данные, характеризующие минеральные наполнители [2].

Таблица 1

Классификация наполнителей, применяемых в производстве пластмасс

Группа	Наполнитель	Химическая природа	Плотность, кг/м ³	Примечания
Карбонаты щелочноземельных металлов	Мел молотый натуральный	Кальция карбонат	2,7	Поверхностно обработанный или без обработки
	Мел химически осажденный	Кальция карбонат	2,7	-//-
	Доломит	Кальция - магния карбонат	2,9	-//-
Сульфаты	Барит	Бария сульфат	4,5	Увеличивает плотность
Силикаты и кварциты	Кварцевый порошок	Кремния диоксид	2,7	Повышает твердость
	Каолин	Кремния алюмосиликат	2,6	Обеспечивает высокую адсорбция пластмасс
	Тальк	Магния силикат	2,7	Увеличивает жесткость
	Асбест	Кальция - магния силикат	2,5	Увеличивает адсорбцию
Другие наполнители		Сурьмы трехокись	5,7	Для повышения огнестойкости
	-	Цинк борат	3,6	
		Магния борат	3,3	
		Алюминия гидроксид	2,4	

К основным требованиям, выдвигаемым к наполнителям, относятся:

- распределение частиц по размерам в пределах узкого диапазона;
- высокая степень белизны;- легкая диспергируемость;- хорошая совместимость с ПВХ и другими полимерами.

Особенности применения наполнителей

Влагопоглощение. Высокая склонность полярных наполнителей к водопоглощению отрицательно сказывается на прочностных характеристиках композиции. Вода мигрирует к поверхности наполнителя, уменьшая тем самым площадь контакта полимера с наполнителем.

Диспергирование и смачивание. При введении наполнителя в полимер могут возникнуть проблемы с адгезией неполярного полимера к полярному наполнителю, поэтому необходимо обеспечить хорошее смачивание частиц наполнителя полимером. Чтобы улучшить же какое-либо свойство, наполнитель должен быть прочно связан с матрицей полимера. От размера и формы частиц наполнителя зависит качество смачивания и, как следствие, адгезия полимера к наполнителю.

Абразивный износ оборудования зависит от твердости перерабатываемого наполнителя. Наибольший износ вызывают кварц, шпаты и доломит.

Химическая модификация наполнителей

Существует два основных способа модифицирования наполнителя – на стадии производства или в процессе переработки. Для производства наполненных конструкционных материалов широко используются системы на основе жирных кислот и органосилоксанов, химически взаимодействующих с наполнителем и матрицей. По возможности, их предпочтительно вводить на стадии производства наполнителей. Количество, необходимое для обработки, рекомендуется принимать прямо пропорционально удельной поверхности наполнителя.

Использование и получение кальция карбоната

Одним из наиболее широко используемых наполнителей является кальция карбонат (мел). Природный мел, добываемый в различных месторождениях, а также химически осажденный мел отличаются по составу и чистоте. Поэтому они подбираются соответственно каждому конкретному применению: кабельные пластикаты, трубы, краски, пленки.

Поскольку мел хорошо воспринимает поверхностную обработку различными агентами, имеется возможность производить широкий спектр его марок, многие из которых действуют не только как наполнители, но и как функциональные добавки

Существуют марки пластмасс, предназначенные для повышения проицаемости к газам, снижения усадки, матирования поверхности, улучшения износостойкости или предотвращения слипания пленки и т.д.

В связи с дефицитом дешевых минеральных наполнителей для пластмасс НИОХИМом как на основе заданий ВО «Союзсода», так и самостоятельно проводились исследования по получению наполнителей на основе кальция карбоната. Наряду с исследованиями по технологии химически осажденного мела большое внимание уделялось выявлению возможностей использования отходов, образующихся при производстве каустической и кальцинированной соды, в производстве хлора и каустика.

Актуальность таких работ сохраняется до настоящего времени, так как карбонатные отходы указанных и некоторых других производств позволяют выпускать на их основе не только дополнительную продукцию, но и решать вопросы реконструкции действующих производств, улучшить их технико-экономические показатели, способствовать решению экологических проблем.

В таблице 2 приведены полученные из различных источников данные о химическом составе шламов рассолоочистки производств кальцинированной соды Украины и России.

Таблица 2

Химический состав шламов рассолоочистки

Компонент	Массовая доля, %			
	ПО «Сода» (г. Стерлитамак)	ПО «Сода» (г. Березники)	ПО «Химпром» (г. Славянск)	Содовый завод (г. Лисичанск)
NaCl	21,3	22,8	21,55	20,65
KCl	-	0,33	-	-
CaCO ₃	14,61	6,59	12,26	13,58
Mg(OH) ₂	1,91	1,75	0,67	4,09
Na ₂ SO ₄ + примеси	0,56	1,01	0,40	1,41
H ₂ O	61,62	67,55	65,12	60,27

Анализ приведенных в таблице данных позволяет утверждать что наиболее привлекательным в качестве сырья для производства карбонатного

наполнителя представляется шлам, который получен на стадии очистки рассола для производств кальцинированной соды и выварочной соли в г. Славянске. В этом шламе наименьшее содержание сульфатов и гидроксида магния, т.е. соответственно – массовая доля CaCO_3 максимальна.

Можно полагать, что после фильтрации такого шлама с отмывкой от водорастворимых солей состав нерастворимого остатка будет представлять собой смесь карбоната кальция и гидроксида магния в процентах от массы шлама 12,2 и 0,67 соответственно. В массе сухого вещества доли каждого из двух компонентов составят, согласно расчету, :

$$\text{CaCO}_3 = 12,2 \cdot 100 / (12,2 + 0,67) = 94,8 \% ; \text{Mg}(\text{OH})_2 = 5,2 \% \text{ (остальное).}$$

Технические требования к мелу химически осажденному, согласно ГОСТ 8253-79, устанавливают норму массовой доли углекислого кальция и углекислого магния в пересчете на углекислый кальций, в зависимости от сорта, от 97,0 % до 98,5 %.

Таким образом, можно утверждать, что шлам рассолоочистки сырого рассола, использованного в г. Славянск для получения кальцинированной соды и выварочной соли, по данному показателю может соответствовать требованиям ГОСТ 8253-79 после отмывки осадка от водорастворимых солей. Отмывка от них (в основном от хлорида натрия и сульфатов) возможна как на фильтре (под давлением или вакуумом), так и репульпацией в воде.

Следует учитывать, что отдельные потребители мела химически осажденного считают необходимым нормировать массовую долю соединений магния. Избавление (частичное или практически полное) от гидроксида магния в твердой фазе шлама, по нашему мнению, не представляет сложной проблемы. Одним из технических приемов может стать карбонизация суспензии с переводом нерастворимого гидроксида магния в бикарбонат магния с последующим разделением суспензии. Вопросы карбонизации шламов рассолоочистки и других материалов, содержащих гидроксид магния, достаточно хорошо изучены сотрудниками НИОХИМ Беляевым Э.К., Томенко В.М., Серым Б.Г., Телитченко В.А., Самойленко В.И. [3-6].

Из последних работ сотрудников ГУ «НИОХИМ», непосредственно касающихся утилизации шламов очистки рассолов, необходимо рассмотреть работу по контракту с ООО «Руссоль-Украина», результаты которой приведены в открытой печати [7]. В этой работе приведенные данные о составе шлама из отстойника, согласно которым нерастворимыми соединениями являются только CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, при этом массовые концентрации их соответственно составляют $4,75 \text{ кг/м}^3$ и $0,26 \text{ кг/м}^3$. Твердая фаза, отфильтрованная из такого шлама, после отмывки от водорастворимых примесей (NaCl и Na_2SO_4), имеет следующий состав, полученный расчетным путем – массовая доля $\text{CaCO}_3 = 4,75 \cdot 100 / (4,75 + 0,26) = 94,8 \%$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 5,2 \%$ (остальное). Результаты расчетов подтвердили вывод, который был сделан при анализе данных, приведенных в таблице 2, а именно, что утилизация таких шламов представляет практический интерес. В статье [7], результатом выполненной работы являются рекомендации по закачке суспензии с твердой фазой карбоната кальция и гидроксида магния массой 2500 т в год в скважину с объемом отработанных пластов 890 тыс. м^3 , где происходит ее многолетнее накопление, а осветленный очищенный рассол хлорида натрия объемом 8000 м^3 в год по каналам гидравлической связи поступает в камеры выщелачивания продукционных скважин, из которых возвращается на сользавод вместе с сырым рассолом. Указанные технические решения, по мнению авторов, позволяют обеспечить срок службы Славянского солевыварочного завода по безотходной технологии более 100 лет. Однако при всех положительных итогах данной работы все же

следует признать, что речь идет о не об использовании, а захоронении твердых отходов, или, как говорят авторы – о «многолетнем их накоплении».

Настоящей утилизацией может и должно являться достаточно простое техническое решение: фильтрация шламов с возвратом жидкой фазы – очищенного рассола на производство соли (или в перспективе – производства соды кальцинированной) и получение карбонатного наполнителя, по своему качеству не уступающему химически осажденному мелу.

Сравнительно небольшие объемы сбросного шлама из отстойника 66,86 т в сутки, по-видимому, ставили ранее под сомнение экономическую целесообразность такого решения, но с учетом предложений ГУ «НИОХИМ» о строительстве в Славянске содового завода этот вопрос заслуживает серьезной проработки. Необходим поиск источников финансирования исследований с использованием шламов рассолоочистки действующего производства выварочной соли в г. Славянск, с учетом возможного использования полученных результатов при технико-экономическом обосновании строительства содового завода.

При изучении возможностей использования карбонатных наполнителей, полученных из шламов рассолоочистки, необходимо ориентироваться не только на требования традиционных потребителей мела химически осажденного, установленные ГОСТ 8253-79, но и возрастающие требования по дисперсности.

С точки зрения утилизации не только твердых отходов рассолоочистки, но и жидких отходов производства кальцинированной соды представляют интерес работы Т.А.Лебедева [8], а также научных сотрудников НТУ «ХПИ» и ГУ «НИОХИМ» [9-14]. Наличие жидких отходов производства кальцинированной соды получаемой по методу Сольве – дистиллерной жидкости - считается основным недостатком этого способа. Получение из дистиллерной жидкости других продуктов, имеющих спрос, является перспективным направлением в решении экологических проблем содового производства.

В работе [8] изучена статика и кинетика процесса абсорбции CO_2 предварительно карбонизированной дистиллерной жидкостью с целью получения CaCO_3 с низкой насыпной плотностью. Определены наиболее благоприятные условия для получения карбоната кальция с насыпной плотностью не более $0,21 \text{ г/см}^3$. Автором утверждается, что по результатам опытно-промышленных испытаний разработанной технологии на Славянском ПО «Химпром» полностью подтверждены результаты лабораторных исследований с получением кальция карбоната, имеющим насыпную плотность $0,24 \text{ г/см}^3$, в виде ватерита с размером частиц до $0,1 \text{ мкм}$, агрегированных в солиты размером от 1 мкм до 3 мкм . Рентабельность предлагаемого способа для производства мощностью 15 тыс. т в год подтверждена выполненным автором расчетом.

В работах [9-14] изучены технологические параметры и оптимальные условия осаждения кальция карбоната из дистиллерной жидкости с использованием избыточного маточного раствора производства очищенного натрия гидрокарбоната.

В качестве одного из таких продуктов авторами указанных выше работ [7-11] предлагается получение химически осажденного карбоната кальция (мела), который широко применяется как наполнитель не только в производстве пластмасс, но и бумаги, резины, лаков и красок, медицинских препаратов и косметических средств. По результатам этих исследований сделан вывод о возможности получения химически осажденного мела, отвечающего требованиям ГОСТ 8253-79. Полученные результаты могут стать основой для промышленного освоения данного способа на действующих, реконструируемых

или вновь создаваемых производствах кальцинированной соды по методу Сольве.

Представление о гранулометрическом составе мела химически осажденного, выпускаемого в СНГ, в том числе и в Украине (ООО «Реактив», г. Славянск) по ГОСТ 8253-79, дает ниже представленный рисунок.

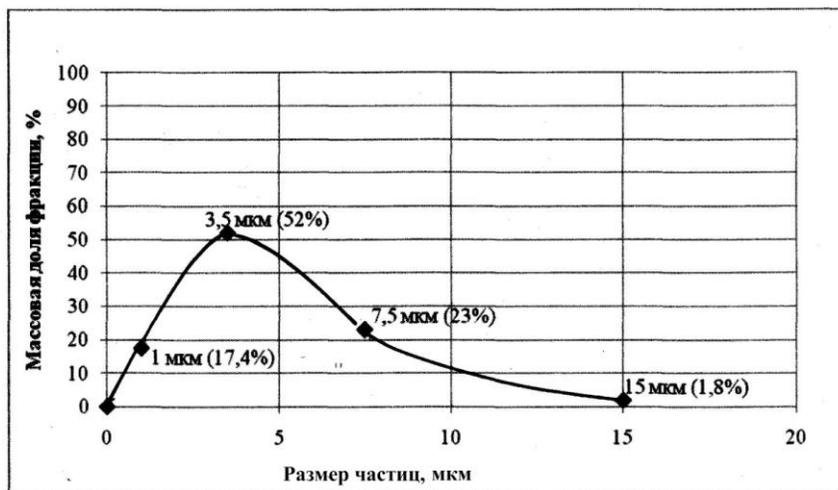


Рис. Гранулометрический состав образцов ХОМ, получаемого на предприятиях СНГ

Как видим, размер частиц составляет, в среднем 4-5 мкм и в основном находится в пределах 1-14 мкм. Согласно имеющейся у нас информации, потенциальные потребители и производители химически осажденного мела заинтересованы в получении материала как можно меньшей дисперсности, при этом речь идет зачастую о получении материала нанодисперсного.

ISO/TK 229 под нанотехнологиями подразумевается следующее: «знание и управление процессами, как правило, в масштабе 1 нм, но не исключаяющее масштаб менее 100 нм, в одном или более измерениях». Таким образом, нанодисперсным материалом принято считать материал с размером частиц не более 100 нм, т.е. 0,1 мкм. Такая дисперсность мела химически осажденного, по-видимому, может быть достигнута одним из известных методов измельчения высушенного материала с последующей воздушной классификацией.

Что же касается возможности получения химически осажденного мела повышенной чистоты (в том числе реактивной квалификации хч и чда) имеются указания о возможности получения такого продукта на базе использования дистиллерной жидкости при условии дополнительной очистке исходных реагентов – жидкостей и газов [8,15]. Необходимость получения такого продукта должна, естественно, определяться технико-экономической целесообразностью.

Заключение

1. В качестве одного из продуктов утилизации твердых и жидких отходов производств кальцинированной соды, очищенного гидрокарбоната натрия и выварочной соли может быть получен карбонат кальция, который широко применяется как наполнитель в производстве пластмасс, резины, лаков и красок и др. По результатам выполненных различными авторами исследований сделан вывод о возможности получения химически осажденного карбоната кальция, отвечающего требованиям ГОСТ 8253-79. Полученные результаты могут стать основой для промышленного освоения разработанных

способ на действующих производствах и использованы при реконструкции, проектировании и создании новых производств.

2. Выполненный нами анализ имеющихся сведений о составе шламов очистки рассолов на действовавших в СНГ производствах кальцинированной соды и выварочной соли позволяет утверждать, что наиболее благоприятны предпосылки организации карбонатного наполнителя, аналогичного химически осажденному мелу, из шламов рассолоочистки, которые образуются в производстве выварочной соли г. Славянска. Такие же шламы будут накапливаться, создавая экологические проблемы, и в случае строительства в этом городе производства кальцинированной соды.

3. Утилизация шламов рассолоочистки сользавода и содового завода, предлагаемого ГУ «НИОХИМ» к строительству, позволит повысить технико-экономические показатели обоих производств и избежать обострения экологических проблем. С этой же целью необходимо решить вопрос промышленного освоения технологии получения химически осажденного мела из дистиллерной жидкости содового производства.

Литература

1. Химическая промышленность за рубежом, 1978. – №4. – С.30-20.
2. ОДО "Поликонта" [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.polikonta.com/products/articles/napolnitel.html>
3. Беляев Э.К. Кинетика карбонизации окиси магния под атмосферным давлением. / Э.К. Беляев // Журнал прикладной химии. – 1976, Т 49, №1. – С.1892.
4. Беляев Э.К., Карбонизация окиси магния в комбинированном производстве кальцинированной соды и окиси магния. / Э.К. Беляев, Б.Г. Серый // Сборник научных трудов Научно-исследовательского и проектного института основной химии (НИОХИМ). – Харьков, 1975. – С.66-74.
5. Телитченко В.А. Исследование процесса низкотемпературной декарбонизации растворов бикарбоната магния. – Автореферат диссертации канд. техн. наук: – Харьков, 1977. – 17 с.
6. Беляев Э.К. Разработка технологии производства окиси магния на базе шламов рассолоочистки содового производства. / Э.К. Беляев, В.И. Самойленко. // Отчет о НИР – Харьков, фонд НИОХИМ, 1975. – 124 с.
7. Кузенко Ю.Н. Установка утилизации шлама очистки рассола хлорида натрия. / Ю.Н. Кузенко, В.Н. Коробанов, В.В. Пикус, Т.Г. Ханина, В.Н. Сергеев. // Юбилейный сборник научных трудов ГУ «НИОХИМ». Т. 77. – Харьков, 2013. – С. 27-32.
8. Лебедев А.Т. Получение высокодисперсного карбоната кальция из дистиллерной жидкости содового производства. Автореферат диссертация канд. техн. наук: – Москва, - 1987. - 15 с.
9. Михайлова Е.А. 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. – УГХТУ. – Днепропетровск, 2004, №1 – С. 81-84.
10. Михайлова Е.А. Влияние основных параметров процесса осаждения на качество химически осажденного карбоната кальция / Е.А. Михайлова, А.Я. Лобойко, А.А. Сахаров, В.А. Панасенко, З.И. Колупаева // Вопросы химии и химической технологии. – УГХТУ. – Днепропетровск, 2005, №4 – С. 45-48.
11. Михайлова Е.А., Перспективные направления утилизации отходов содового производства / Е.А. Михайлова, А.Я. Лобойко, В.И. Молчанов,

12. В.А. Панасенко // Тезисы докладов конференции с международным участием «Сотрудничество для решения проблем отходов». ИД «ИН-ЖЕК». – Харьков, 2004.– С. 177-178.
13. Молчанов В.І., 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.
14. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л. Нанопорошки із хімічно осажденного кальцію карбонату. Одержання з відходів содових виробництв / Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ., О.Я. Лобойко, Е.О. Михайлова, В.О. Панасенко. // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 2.
15. Михайлова Є.О., Спосіб утилізації рідинних відходів виробництва кальцинованої соди / Є.О. Михайлова, Н.Б. Маркова, І.В. Багрова, Ю.Г. Гавриш, В.О. Панасенко. // Юбилейный сборник научных трудов ГУ «НИОХИМ». Т. 77. – Харьков, 2013. – С. 76-81.
16. Ангелов И.И. Разработка метода получения углекислого кальция реактивной квалификации для оптического стекла на базе использования дистиллерной жидкости. / И.И. Ангелов // Отчет о НИР. – Москва, Фонд Института химических реактивов. М., 1952. – 42 с.

УДК 661.332.3

Г.І. Гринь, докт. техн. наук; **В.В. Панасенко**, канд. техн. наук; **Л.М. Бондаренко**; **Д.М. Дейнека**, канд. техн. наук; **Т.В. Федорченко** (НТУ «ХП»)»

КІНЕТИКА РЕГЕНЕРАЦІЇ АМІНУ В ПРОЦЕСІ ОТРИМАННЯ КАРБОНАТУ КАЛІЮ

Визначено кінетичні залежності процесу відгонки $(C_2H_5)_2NH$ із розчинів $CaCl_2$. Показано, що вміст $(C_2H_5)_2NH$ в розчині від часу відгону може бути розраховано без урахування впливу тиску за рівнянням кінетики першого порядку. Розроблена математична модель відгонки $(C_2H_5)_2NH$, яка дозволяє враховувати масу випаровуваної води за певний відрізок часу з вмістом $(C_2H_5)_2NH$ в розчині і тиском.

Определены кинетические зависимости процесса отгонки $(C_2H_5)_2NH$ из растворов $CaCl_2$. Показано, что содержание $(C_2H_5)_2NH$ в растворе от времени отгонки может быть рассчитано без учета влияния давления по уравнению кинетики первого порядка. Разработанная математическая модель отгонки $(C_2H_5)_2NH$, которая позволяет учитывать массу испаряемой воды за определенный отрезок времени с содержанием $(C_2H_5)_2NH$ в растворе и давлением.

Kinetic dependencies of $(C_2H_5)_2NH$ stripping process from $CaCl_2$ solutions. $(C_2H_5)_2NH$ contents in solution from stripping time can be calculated without taking into account pressure according to first-order kinetics equation. Mathematic model of $(C_2H_5)_2NH$ stripping is developed that allows to consider evaporated water weight for the given time interval with $(C_2H_5)_2NH$ contents in the solution and pressure.

Ключові слова: діетиламін, регенерація, кінетика процесу, технологія, калію карбонат.

Keywords: diethylamine, regeneration, kinetics process technology, calcium carbonate.