

УДК 661.321.22.004.8

ВИГОТОВЛЕННЯ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ ІЗ ДИСТИЛЕРНОЇ РІДИНИ СОДОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Золотарьова О. В.

OBTAINING OF HIGHLY DISPERSIVE CALCIUM CARBONATE FROM THE DISTILLERY LIQUID OF SODA PRODUCTION

Zolotarova O. V.

У статті розглянуто питання щодо підвищення якості хімічно осадженого високодисперсного карбонату кальцію. Вивчено вплив параметрів процесів амонізації і карбонізації на насипну щільність та кристалічну структуру осадженої крейди.

Ключові слова: хімічно осаджений карбонат кальцію, насипна щільність, амонізація, карбонізація, дистилерна рідина, кристалізація.

Вступ. Карбонат кальцію – найбільш поширений наповнювач, який використовується у промисловому виробництві. Сьогодні використовуються дві основні форми карбонату кальцію, які є ідентичні за своїм хімічним складом, але відрізняються способом отримання - природний і хімічно осаджений. Природна крейда широко використовується практично в усіх галузях промисловості. Хімічно осаджена крейда менше використовується, але за рахунок збільшення показників якості (збільшення вмісту CaCO_3 , збільшення показника білизни, підвищення дисперсності), особливо останні десять років, його доля у світовому вживанні збільшується.

Постановка проблеми. Хімічно осаджений високодисперсний карбонат кальцію є продуктом, якого гостро потребують виробництва гуми та пластичних мас, які інтенсивно розвиваються. На таких виробництвах карбонат кальцію використовується при варінні скла, паперу, фарб, косметики. Карбонатні наповнювачі використовують в композиціях при отриманні полістиролу, поліуретанов, фенолформальдегідних і епоксидних смол. В якості реагенту тонкодисперсний карбонат кальцію використовується для одержання марочних вин. Велика частина крейди використовується в тваринницькій галузі для підгодовування тварин і приготування кормів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проблеми виготовлення високодисперсного карбо-

ната кальцію із дистилерної рідини содового виробництва розглядалися у роботах Молчанова В. І., Лобойко О. Я., Михайлової Є. О., Посторонко А. І. та інших вчених. Однак і сьогодні під час проведення експерименту, дослідження хімічно осадженої коейди викликає багато запитань

Мета статті. Метою роботи є у лабораторних умовах отримати високодисперсну крейду з низькою насипною щільністю і високою ступінню чистоти.

Результати досліджень. Із зростанням споживання хімічно осадженої крейди підвищуються вимоги до якості CaCO_3 , що отримується за допомогою карбонізації суспензії гідроксиду кальцію. В силу природних властивостей використовуваної сировини цей спосіб не має значних резервів у поліпшенні основних якісних показників осадженого карбонату кальцію – залишкової вільної лужності, насипної щільності і дисперсності, білизни.

Залишкову лужність продукту можна істотно знизити, якщо в якості джерела кальцієвих іонів використати нейтральні розчини солей кальцію.

Дешевою сировиною є дистилерна рідина содового виробництва, частина якої переробляється на хлорид кальцію після відповідного очищення і упарювання. А накопичення CO_3^{2-} - іонів у розчині найзручніше проводити амонізацією і карбонізацією дистилерної рідини. У процесі сушіння осадженої крейди аміачні сполуки, що не видалилися під час промивання осаду, розкладаються, це дає можливість отримати чистий CaCO_3 .

У лабораторних умовах було вивчено вплив параметрів процесів амонізації і карбонізації на насипну щільність та кристалічну структуру осадженої крейди. Досліди проводилися в реакторі з мішалкою та універсальним приводом з кількістю обертів, що

змінюється. Початковим розчином служив розчин, ідентичний за вмістом солей на різних стадіях очищення і упарювання дистилерної рідини. Пасту CaCO_3 промивали на фільтрі «синя стрічка» до зникнення реакції на іон хлору і висушували при температурі 150° впродовж 1,5 години. Готовий продукт аналізували на вміст вільної лужності і визначали його насипну щільність. Шліфи отриманих зразків CaCO_3 досліджували на електронному мікроскопі та піддавали рентгенофазовому аналізу з мідним катодом.

Практично в усіх випадках лабораторного осадження CaCO_3 амонізацією і карбонізацією дистилерної рідини був отриманий продукт з більш високим вмістом основної речовини, з більш високою мірою білизни, малим вмістом нормованих домішок, а також стійко низьким вмістом вільного лугу. Проте один з основних показників якості крейди – насипна щільність – значно змінювалась в залежності від умов проведення експерименту.

При масовій кристалізації продукт зазвичай складається з агрегатів, що являють собою випадкові зростки кристалів різної форми та орієнтації. Основними чинниками, що впливають на зростання кількості кристалів і утворення агрегатів CaCO_3 , є температура, інтенсивність перемішування рідкої фази і пересичення розчину за CaCO_3 , створюване в процесі абсорбції NH_3 та CO_2 .

За інших рівних умов, підвищення температури від 20 до 60°C призводить до зниження початкового пересичення кристалізації, тобто зменшенню числа центрів кристалізації; при цьому середній розмір кристалів збільшується від $0,1$ до 8 мкм. При низькій температурі CaCO_3 кристалізується у вигляді ватерита з невеликою часткою кальциту. Дрібні ікринки ватерита утворюють агрегати неправильної форми, неоднорідні за розмірами (від 5 до 18 мкм). Крейда, осаждена при температурі 60°C , складається в основному з ромбоєдрів кальциту розміром $6 - 12$ мкм, об'єднаних в щільні агрегати розміром $15 - 35$ мкм, і має дуже високу насипну щільність, яка рівномірно зменшується при зниженні температури. Перехід від кристалізації у спокій до кристалізації при перемішуванні супроводжується зменшенням розмірів кристалів. Експериментальні дослідження виявили, що при відносно низькій інтенсивності перемішування (200 об/хв) в реакторі діаметром 64 мм, забезпеченому двохплощинною мішалкою, утворюються дещо щільніші агрегати розміром $8-16$ мкм. В інтервалі швидкостей обертання мішалки $1100-2000$ об/хв агрегати стають рихлими, досягаючи розміру до 20 мкм; при цьому продукт має нижчу насипну щільність.

Оскільки в досліджуваному процесі пересичення створюється в результаті хімічної взаємодії, ускладненої масообмінном між рідкою і газовою фазами, на структуру кристалів, що утворюються, істотно впливає концентрація CaCl_2 в рідині і поря-

док подання газоподібних реагентів. Так, збільшення концентрації солі в розчині призводить до підпушування найдрібніших ікринок ватерита, зниження насипної щільності крейди.

У виробничих умовах можливе використання рідини після попереднього очищення і першої стадії упарювання до концентрації $18,5\%$ (мас.) Газові потоки у виробництві соди, наприклад у відділенні дистиляції, містять одночасно і аміак, і діоксид вуглецю. За допомогою діоксиду вуглецю станціями випалення карбонатної сировини можна змінювати об'ємне співвідношення між NH_3 та CO_2 . Найбільш сприятливим, з точки зору зниження насипної щільності продукту, виявилось співвідношення $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 2:1$. Збільшуючи витрату газового потоку з зазначеним співвідношенням газів від $2,4$ до $8,0$ л/хв за аміаком можна знизити насипну щільність до $0,31$ г/см³ за рахунок зменшення частки кальцината і стабілізації середнього розміру оолітів ватерита ($2-3$ мкм). Частка вкраплень кальциту в агрегатах ооліту також змінюється залежно від кількості поглиненого аміаку і діоксиду вуглецю. При еквівалентом співвідношенні $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 1,0 - 1,1$ частка кальциту складає $3-5\%$, із зростанням вказаного співвідношення до $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 1,4 - 1,6$ вона збільшується на 10% , а насипна щільність підвищується приблизно на 20% . Надлишок аміаку, що поглинається, і еквівалентна кількість діоксиду вуглецю по відношенню до хлориду кальцію, що міститься в розчині, навпаки, знижує насипну щільність крейди від $0,41$ г/см³ до $0,21$ г/см³. Причиною такого значного зменшення насипної щільності продукту є, і в даному випадку, зміна форми і розмірів кристалів, а також їх агрегатів розміром $8-15$ мкм, сформованих з частинок різної форми і розмірів. Одні мали форму ікринок до $0,1$ мкм в діаметрі, інші – витягнуту овальну форму завдовжки до 1 мкм. Агрегати були досить щільними, неправильної форми, з відносно невеликою насипною щільністю ($0,41$ г/см³). При значному надлишку аміаку виходили кристали CaCO_3 , що істотно відрізнялися від усіх попередніх зразків. Дуже тонкі кристали ватерита мали вигляд пелюсток завдовжки до $0,1$ мкм. За рахунок свого хаотичного розташування вони утворювали надзвичайно рихлі агрегати розміром від 6 до 15 мкм. Рідкісні кристали кальциту (до 10% загальної маси) мали вигляд списуватої призми завдовжки $6 - 12$ мкм. Насипна щільність зразків крейди коливалася близько величини $0,21$ г/см³.

Детальне вивчення кінетики осадження CaCO_3 у процесі абсорбції NH_3 та CO_2 дистилерною рідиною показало, що початковою стадією є кристалізація з розчину карбонату амонію разом з невеликою кількістю CaCO_3 . Система знаходиться в нерівноважному стані за рахунок існування пересичення за CaCO_3 досить тривалий час. По мірі зняття кристалізаційного пересичення за карбонатом кальцію карбонат амонію починає розчинятися.

Складність, багатостадійність процесу, ймовірно, відбиваються на структурі осаду, що утворюється, – пересичення непостійне в різних частинах реакційного об'єму, а також поблизу поверхні контакту газової і рідкої фаз. Цим можна пояснити появу кальцитових вкраплень, агрегатів різних розмірів і щільності. Істотним недоліком використання газоподібних реагентів є необхідність строгого дотримання певних швидкостей подання NH_3 та CO_2 і співвідношення між ними. Практично неминучі у виробничих умовах порушення режиму подання газу можуть різко погіршити якість крейди. У зв'язку з цим представляється доцільним подавати в реактор з дистилерною рідиною розчин карбонату амонію, заздалегідь отриманого з конденсату і газоподібних NH_3 та CO_2 .

При використанні розчину нітрату амонію із співвідношенням $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 1,1$ повне осадження CaCO_3 закінчувалося за 10 хвилин. Концентрацію розчину змінювали від 3,9 до 10,8 екв/л, що дозволило оцінити вплив цього параметра на структуру, розмір кристалів і насипну щільність крейди. Так, при низькій концентрації розчину карбонату амонію осад з мінімальною насипною щільністю ($0,23 \text{ г/см}^3$) виходить лише у вузькому інтервалі співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{Ca}^{2+} = 1,1-1,2$. Ймовірно, при відсутності карбонату амонію ще не створюється достатнє високе початкове пересичення, а при збільшенні надлишку понад вказане система розбавляється, що також не сприяє створенню умов кристалізації високодисперсного продукту адже він складається з великих кристалів кальциту, що утворюють щільні агрегати. Насипна щільність крейди складає $0,47 \text{ г/см}^3$. Підвищення концентрації розчину карбонату амонію до 5-6 екв/л призводить до зниження насипної щільності крейди, причому надлишок іонів NH_4^+ по відношенню до іонів Ca^{2+} у цьому випадку позначається позитивно, а саме зменшується частка великих кристалів кальциту. При високій концентрації розчину (8,2-10,8 екв/л), навпаки, надлишок його вищій за співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{Ca}^{2+} = 1,2$ сприяє зростанню кристалів, ущільненню агрегатів, збільшенню насипної щільності до $0,63 \text{ г/см}^3$. Продукт з мінімальною насипною щільністю $0,18 \text{ г/см}^3$, отриманий при концентрації розчину карбонату амонію, що дорівнює 8,2 екв/л, і співвідношенні $\text{NH}_4^+ : \text{Ca}^{2+} = 1,1-1,2$, складається з дрібних кристалів кальциту, таких, що утворюють легкі рихлі агрегати, серед яких зустрічаються дуже щільні великі ромбоєдри кальциту.

Рентгенограми зразків крейди, отримані з використанням розчину карбонату амонію і перемішувачого приладу рамного типу, свідчить про те, що у досліджуваних умовах карбонат кальцію кристалізується у вигляді кальциту. Мікрорентгенографічне дослідження довели, що осад складається зі схо-

жих за формою часток розміром 2-4 мкм, тобто близький до монодисперсного. При невисокій інтенсивності перемішування (100 об/хв у реакторі діаметром $d=25 \text{ мм}$) ці дрібні поодинокі частки досить щільно упаковані, насипна щільність крейди при цьому досить велика – $0,31 \text{ г/см}^3$.

Зі збільшенням швидкості обертання мішалки до 1200 об/хв спостерігається агрегація окремих часток, можливо, за рахунок вторинного зародкоутворення. Утворення агрегатів супроводжується створенням більш «ажурної» структури осаду і зниженням насипної щільності до $0,15 - 0,16 \text{ г/см}^3$. Ця структура, проте, не зберігається при подальшому збільшенні інтенсивності перемішування суспензії, осад ущільнюється. Крейда, отримана при одночасному потраплянні у реактор обох реагентів, складається з досить великих (5-10 мкм) кристалів кальциту, що утворюють щільні агрегати.

Висновок. Таким чином, у лабораторних умовах були встановлені параметри процесу, при яких з дистилерної рідини содового виробництва після першої стадії упарювання і розчину карбонату амонію виходить високодисперсна крейда з низькою насипною щільністю і високою ступінню чистоти.

Література

1. Ткач Г. Л. Производство соды по малоотходной технологии / Г. Л. Ткач, В. А. Шапарев, В. М. Титов. – Харьков: ХГПУ, 1998. – 429с.
2. Методи керування відходами виробництва кальцинованої соди : матер. міжнар. наук.-практ. конф. / Сучасний університет: перспективи розвитку. – Черкаси : ЧДТУ, 2010. – Т. 2, Ч. 1. – 140с.
3. Валиуллин А. К. Производство химически осажденного мела / А. К. Валиуллин. – Москва : НИИТЭИМ, 1984. – 74с.
4. Михайлова Є. О. Одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з відходів содового виробництва : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Є. О. Михайлова. – Харків, 2006. – 139с.

References

1. Tkach H. L. Proyzvodstvo sody po malootkhodnoy tekhnolohy / H. L. Tkach, V. A. Shaparev, V. M. Tytov. – Kharkov: KhHPU, 1998. – 429s.
2. Metody keruvannya vidkhodamy vyrobnystva kal'tsynovanoyi sody : mater. mizhnar. nauk.-prakt. konf. / Suchasnyy universytet: perspektyvy rozvytku. – Cherkasy : ChDTU, 2010. – T. 2, Ch. 1. – 140s.
3. Valuyllyn A. K. Proyzvodstvo khymychesky osazhdennoho mela / A. K. Valuyllyn. – Moskva : NYUTЭУМ, 1984. – 74s.
4. Mykhaylova Ye. O. Oderzhannya khimichno osazhdenoho karbonatu kal'tsiyu z vidkhodiv sodovoho vyrobnystva : dys. ... kand. tekhn. nauk : 05.17.01 / Ye. O. Mykhaylova. – Kharkiv, 2006. – 139s.

Золотарева Е. В. Получение высокодисперсного карбоната кальция из дистиллерной жидкости содового производства.

В статье рассмотрены вопросы повышения качества химически осажденного высокодисперсного карбоната кальция. Изучено влияние параметров процесса аммонизации и кальцинации на насыпную плотность и кристаллическую структуру осажденного мела.

Ключевые слова: химически осажденный карбонат кальция, насыпная плотность, аммонизация, карбонизация, дистиллерная жидкость, кристаллизация.

Zolotarova O. V. Obtaining of highly dispersive calcium carbonate from the distillery liquid of soda production.

The paper considers the influence of ammoniation and carbonization processes on the bulk density and crystalline structure of the precipitated chalk was examined in laboratory studies. Owing to the natural properties of the used raw materials this way has no considerable reserves in the improvement of the main quality indicators of the precipitated calcium carbonate – a residual free alkalinity, bulk density and dispersion, a whiteness.

Keywords: highly dispersive chalk, bulk density, ammoniation, carbonization, distillery liquid, crystallization.

Золотарьова Олена В'ячеславівна, канд. пед. наук, старший викладач кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Даля, e-mail: 22lena72@mail.ru.

Рецензент: д.т.н., проф. **Суворін О. В.**

Стаття подана 15.04.2017