

УДК 661.321.22.004.8

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ХІМІЧНО ОСАДЖЕНОЇ КРЕЙДИ ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ

Золотарьова О. В.

INVESTIGATION OF THE CONDITIONS FOR THE PRODUCTION OF CHEMICALLY PRECIPITATED CHALK OF HIGH PURITY

Zolotarova O. V.

У статті розглянуто питання щодо підвищення чистоти хімічно осадженої крейди. Досліджено вплив ступеня хімічної очистки сировини різними реагентами на вміст домішок в кінцевому продукті і умов десорбції домішок при промиванні осаду різними реагентами на ступінь очищення продукту.

Ключові слова: хімічно осаджена крейда, висока чистота, міжнародний стандарт, хімічне осадження, репульнація.

Вступ. Хімічно осаджена крейда високої чистоти знаходить широке застосування в фармацевтиці, медицині, косметичній промисловості, виробництві реактивів та інших чистих сполук кальцію. Хімічно осаджена крейда, яку одержують на вітчизняних підприємствах із розчинів кальцію або з природного карбонату кальцію, має підвищений вміст домішок важких металів, фторидів, хлоридів, сульфатів. Якість чистого продукту повинна відповідати вимогам споживачів та можливостям виробництва. В залежності від вимог споживачів до продукції будь-якого виробництва може бути кілька стандартів. Існує декілька відомих міжнародних стандартів на хімічно осаджену крейду високої чистоти, наприклад, стандарт фірми «Aldrich» та стандарт фірми «Fluka». У зв'язку з цим в даній науковій роботі вирішуються питання та можливості отримання хімічно осадженої крейди високої чистоти, що відповідає стандартам фірми «Aldrich».

Метою експерименту є дослідження впливу ступеня хімічної очистки сировини різними реагентами на вміст домішок в кінцевому продукті і умов десорбції домішок при промиванні осаду різними реагентами на ступінь очищення продукту.

Постановка проблеми. Хімічно осаджений високодисперсний карбонат кальцію є продуктом, в якому мають потребу промисловість гуми та пластичних мас, які потужно прогресують. На даних підприємствах карбонат кальцію

застосовується при варінні скла, паперу, фарб, косметики. Карбонатні наповнювачі використовують в композиціях при отриманні полістиролу, поліуретанов, фенолформальдегідних і епоксидних смол. В якості реактива тонкодисперсний карбонат кальцію застосовується для одержання марочних вин. Переважна частина крейди використовується в тваринницькій галузі для підгодовування тварин і виготовлення кормів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Проблеми виготовлення хімічно осадженої крейди високої чистоти 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 крейди викликає багато запитань

Мета статті. Мета роботи присвячено вирішенню важливої науково-практичної задачі по створенню технології одержання хімічно осадженої крейди високої чистоти, якість якої відповідає міжнародним стандартам.

Результати досліджень. Очищення розчинів хлориду кальцію і кальцинованої соди. На першій стадії очищення розчинів хлориду кальцію і кальцинованої соди осаджуються сульфат-іони, що переходять у важкорозчинний сульфат барію. Для цього використовується хімічне осадження за допомогою хлориду барію. На другому етапі здійснювали очищення розчинів від іонів металів: Al^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} методом осадження. В якості реагента-осаджувача використовується розчин гідроксиду натрію. Третій етап очищення розчинів проводили реагентом, що осаджує іони наступних металів, а саме сульфідом натрію: As^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} . Далі використовується метод співосадження домішкових іонів. Очищені розчини фільтрують від осадів, що захоплюють з собою домішки і подаються на стадію синтезу хімічно осадженої крейди.

Оскільки при синтезі хімічно осадженої крейди в розчині присутні іони хлору і натрію, що

сорбуються на частинках осаду CaCO_3 , то для їх десорбції осад піддається комплексному промиванні розчином аміаку і термічною обробкою осаду в дистильованій воді.

В круглодонну колбу з пропелерною мішалкою об'ємом 200 мл наливається водний розчин хлориду кальцію з концентрацією 116 г/л. У колбу за допомогою бюретки безперервно вводиться розчин хлориду барію з концентрацією BaCl_2 36 г/л в кількості, щоб концентрацію реагенту підтримувати не менше 0,8%мас. Очищення розчином хлориду барію здійснюється при перемішуванні протягом 15 хв. Потім в розчин хлориду кальцію безперервно подається розчин гідроксиду натрію в кількості не менше 0,15%мас. Осадження гідроксидом натрію проводиться протягом 15 хв. при перемішуванні. Після цього в розчин хлориду кальцію безперервно дозується розчин сульфїду натрію з концентрацією не менше 0,3%мас. Очищення сульфїдом натрію здійснюється при перемішуванні протягом 15 хв. Потім в колбу при перемішуванні безперервно вводиться очищений розчин кальцинованої соди в кількості не більше 1%мас. Отриманий осад фільтрується на воронці Бюхнера.

Розчин кальцинованої соди з концентрацією 230 г/л поміщається в круглодонну колбу з пропелерною мішалкою об'ємом 200 мл. У колбу за допомогою дозуючого пристрою безперервно подається розчин хлориду барію, гідроксиду натрію, сульфїду натрію і очищений розчин хлориду кальцію. Реагенти беруться в тій же кількості, що і для очищення розчину хлориду кальцію. Після додавання кожного з реагентів осадження проводиться при перемішуванні протягом 15 хв. Отриманий осад фільтрується на воронці Бюхнера.

Синтез хімічно осадженої крейди. У круглодонну колбу об'ємом 200 мл з пропелерною мішалкою (швидкість обертання 420 об/хв.), що термостатується при 70°C , за допомогою двох перистальтичних насосів безперервно подається очищений розчин хлориду кальцію з об'ємною швидкістю 2,88 л/годину і очищений розчин кальцинованої соди зі швидкістю 1,44 л/годину в кількості 5%мас. Отриманий осад хімічно осадженої крейди фільтрується на воронці Бюхнера.

Потім осад репульпується і промивається розчином аміаку з концентрацією не менше 10%мас. Для цього осад з фільтру поміщається в скляний реактор, що термостатується при 60°C , і заливається розчином аміаку в співвідношенні Р : Т = 5. Промивання здійснюється при перемішуванні протягом 20 хв. Потім осад фільтрується на воронці Бюхнера. Після цього проводиться репульпація осаду хімічно осадженої крейди дистильованою водою при перемішуванні протягом 20 хв. Осад фільтрується на воронці Бюхнера. Процес промивки осаду дистильованою водою проводиться в три стадії. На перших двох стадіях температура в реакторі підтримується 60°C , на третій стадії не нижче 90°C . Після кожної стадії промивання він

фільтрується на воронці Бюхнера. Далі паста хімічно осадженої крейди переносять в сушильний шаф, де сушиться при температурі 105°C .

Перераховують масову частку вуглекислого кальцію і вуглекислого магнію на вуглекислий кальцій. 2,0-2,1 г хімічно осадженої крейди зважують, переносять у склянку місткістю 300-400 cm^3 , змочують 10-15 cm^3 води, і, прикрити годинним склом, повільно доливають розчин HCl до того моменту, як виділиться вуглекислота, далі додають надлишок HCl (3-5 cm^3) і кип'ятять його до повного розведення наважки. Розчин кількісно добавляють у мірну колбу об'ємом 500 cm^3 , охолоджують, доводять об'єм реактиву водою до мітки і перемішують, як можна ретельніше.

Для титрування в колбу об'ємом 500 cm^3 відбирають 25 cm^3 розчину, розводять водою до 200 cm^3 , додають одну краплю розчину метилового червоного і нейтралізують аміаком, додають 10 cm^3 буферного розчину, 8-10 крапель розчину хрому темно-синього і приблизно 0,1 г індикаторної суміші еріохрому чорного Т та титрують реагентом трилону Б до винно-червоного забарвлення в синє або зелене.

Масову частку вуглекислого кальцію і вуглекислого магнію в перерахуванні на вуглекислий кальцій (X_1) перераховують за формулою

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot 0,005005 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 25},$$

де V – об'єм розчину трилону Б концентрацією 0,05 моль/ dm^3 , витраченого на титрування кальцію і магнію, cm^3 ;

0,005005 – маса вуглекислого кальцію, що відповідає 1 cm^3 розчину трилону Б концентрацією 0,05 моль/ dm^3 , г;

K – поправочний коефіцієнт розчину концентрацією 0,05 моль/ dm^3 ;

m – маса наважки крейди, г.

Визначення масової частки вологи. 5-10 г хімічно осадженої крейди зважують, поміщають у попередньо висушену до постійної маси склянку для зважування і висушують у сушильній шафі при $105-110^\circ\text{C}$ до постійної маси. Склянку для зважування з висушеним залишком охолоджують в ексикаторі і зважують.

Масову частку вологи (X_2) у відсотках обчислюють за формулою

$$\tilde{O}_2 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

де m_1 – маса склянки для зважування з крейдою до висушування, г;

m_2 – маса склянки для зважування з крейдою після висушування, г;

m – маса наважки крейди, г.

Аналіз одержаної хімічно осадженої крейди на домішки, технологічних середовищ та потоків проводиться фотокolorиметричним, потенціометричним та гравіметричним способами.

Результати експерименту. Для очищення вихідних розчинів хлориду кальцію і кальцинованої соди від сульфат-іонів в них вводиться розчин хлориду барію.

Для очистки вихідних розчинів від сульфат-іонів в них вводять розчин хлориду барію в кількості, що забезпечує вагове співвідношення іонів барію до $[Ba^{2+}] / [SO_4^{2-}]$, що містяться в очищуваних розчинах, не менше 1,43. Таке співвідношення дозволяє практично повністю осадити сульфат-іони. При меншому співвідношенні $[Ba^{2+}] / [SO_4^{2-}]$ не досягається повнота очищення від іонів SO_4^{2-} .

Для очистки вихідних розчинів від іонів Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} в них вводиться гідроксид натрію.

Кількість гідроксиду натрію, що забезпечує рН очищуваних розчинів не менше 9,5 дозволяє повністю осадити іони магнію, алюмінію та хрому. При рН очищуваного розчину менше 9,5 погано осаджується хром.

Для очистки вихідних розчинів від іонів важких металів в них вводиться сульфід натрію в стехіометричній кількості до кількості іонів важких металів, що знаходяться в очищуваному розчині. Ця кількість дозволяє знизити залишковий вміст іонів важких металів очищуваному розчині. З аналізу кривої виходить, що при нестачі сульфиду натрію збільшується вміст іонів важких металів в кальцієвому розчині, що приводить до забруднення готового продукту. Надлишок сульфиду натрію відносно стехіометричної кількості приводить до появи домішкових сульфід-іонів, які забруднюють продукт.

Для більш повної очистки вихідних розчинів від домішок застосований метод співосадження. Для додаткової очистки вихідного розчину хлориду кальцію в нього пропонується вводити попередньо очищений розчин кальцинованої соди. Для додаткової очистки вихідного розчину кальцинованої соди пропонується в нього вводити попередньо очищений розчин хлориду кальцію.

Очищений розчин кальцинованої соди вводиться в вихідний кальцієвий розчин у кількості, що забезпечує вагове співвідношення карбонат-іонів до іонів кальцію, що містяться в очищуваному розчині $[CO_3^{2-}] / [Ca^{2+}] = 0,075 - 0,15$. Це призводить до осадження невеликої кількості забрудненого осаду хімічно осадженої крейди (~ 5% від ваги продукту $CaCO_3$). Седиментація цього осаду разом з осадом інших домішок дозволяє повніше очистити вихідний розчин і в кінцевому підсумку отримати більш чистий продукт $CaCO_3$, прискорити осадження колективного осаду і відділення забрудненого осаду від очищеного розчину. При співвідношенні $[CO_3^{2-}] / [Ca^{2+}]$ меншому 0,075 знижується ступінь чистоти кінцевого продукту $CaCO_3$, а при співвідношенні $[CO_3^{2-}] / [Ca^{2+}]$ більшому 0,15 зростають втрати реагенту Na_2CO_3 і осаду $CaCO_3$.

Очищений розчин хлориду кальцію вводиться в вихідний розчин кальцинованої соди в кількості, що забезпечує вагове співвідношення іонів кальцію до карбонат-іонів, що містяться в очищуваному розчині $[Ca^{2+}] / [CO_3^{2-}] = 0,033 - 0,066$. Це призводить до осадження невеликої кількості забрудненого осаду хімічно осадженої крейди (~ 5% від ваги продукту $CaCO_3$). При співвідношенні $[Ca^{2+}] / [CO_3^{2-}]$ меншому 0,033 знижується ступінь чистоти кінцевого продукту $CaCO_3$, а при співвідношенні $[Ca^{2+}] / [CO_3^{2-}]$ більшому 0,066 зростають втрати реагенту $CaCl_2$ і осаду $CaCO_3$.

Вміст домішок іонів стронцію і барію в осадах хімічно осадженої крейди стає низьким при осадженні 7,5-8,0% $CaCO_3$.

Хімічно осаджена крейда є дрібнокристалічною речовиною, що ускладнює десорбцію домішок шляхом промивання з поверхні осаду. В процесі промивки необхідно позбутися від маточного розчину, що знаходиться на поверхні отриманих кристалів і від водорозчинних домішок, які співосіли разом з $CaCO_3$.

Для визначення оптимальних умов ведення процесу були проведені паралельні досліди з температурою промивної води 20 і 70°C. Осад хімічно осадженої крейди піддавався багаторазовому промивання методом фільтрації-репульпації в співвідношенні Т: Р = 1: 4 до залишкового вмісту хлорид-іона в фільтраті 0,05 г/см³.

Репульпація осаду гарячою водою приводить до зниження масової частки лужності в готовому продукті. Концентрація хлорид-іона в фільтраті досягає необхідного значення після четвертого ступені промивання і репульпації осаду.

Висновок. З вищевикладеного можна зробити висновок, що промивку осаду необхідно здійснювати методом чотириступінчастої фільтрації-репульпації в співвідношенні фаз Т: Р = 1: 4. Для кращої промивки хімічно осадженої крейди повинна використовуватися гаряча вода.

У зв'язку з тим, що водні розчини аміаку є хорошими розчинниками багатьох домішкових речовин, доцільно було перевірити ефективність таких розчинів для десорбції домішок. В цьому випадку промивку осаду $CaCO_3$ проводиться за комбінованим варіантом: на першій стадії розчином аміаку при ваговому співвідношенні промивного розчину аміаку до осаду не менше 5: 1, на другій і третій стадіях – дистильованою водою при, при ваговому співвідношенні води до осаду не менше 10: 1, на четвертій стадії – дистильованою водою при одночасному кип'ятінні, при ваговому співвідношенні води до осаду не менше 10: 1. Концентрацію промивного розчину аміаку підтримувати не більше 10%. Промивання осаду хімічно осадженої крейди на першій, другій і третій стадіях проводиться протягом не менше 15 хв., на четвертій стадії – промивання водою при

одночасному кип'ятінні проводиться протягом не менше 20 хв.

Постадійна промивка дозволяє забезпечити досить повну очистку осаду CaCO_3 від домішок розчинних речовин і іонів хлору при невисокій тривалості процесу. Підтримування концентрації промивного розчину аміаку не більше 10% дозволяє уникнути забруднення продукту CaCO_3 іонами амонію.

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 осажденного 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. – Khar'kov: KhNPU, 1998. – 429s.
2. Metody keruvannya vidkhodamy vyrobnytstva kal'tsynovanoyi sody : mater. mizhnar. nauk.-prakt. konf. / Suchasnyy universytet: perspektyvy rozvytku. – Cherkasy : ChDTU, 2010. – T. 2, Ch. 1. – 140s.
3. Valyullyn A. K. Proyzvodstvo khymychesky osazhdennoho mela / A. K. Valyullyn. – Moskva : NYUTЭУМ, 1984. – 74s.

4. Mykhaylova Ye. O. Oderzhannya khimichno osadzenoho karbonatu kal'tsiyu z vidkhodiv sodovoho vyrobnytstva : dys. ... kand. tekhn. nauk : 05.17.01 / Ye. O. Mykhaylova. – Kharkiv, 2006. – 139s.

Золотарева Е. В. Исследование условий процесса получения химически осажденного мела высокой чистоты.

В статье рассмотрены вопросы повышения чистоты химически осажденного мела. Исследовано влияние степени очистки сырья разными реагентами на содержание примесей в конечном продукте и уследовано условия десорбции примесей при промывании осадка разными реагентами на степень очистки продукта.

Ключевые слова: химически осажденный мел, высокая чистота, международный стандарт, химическое осаждение, репульпация.

Zolotarova O. V. Investigation of the production of chemically precipitated chalk of high purity.

The article considers the problem of improving the purity of chemically precipitated chalk. The effect of the degree of chemical purification of raw materials by various reagents on the content of impurities in the final product and the conditions for selection of impurity absorption by various reagents according to the purity of the product were studied. Keywords: chemically precipitated chalk, high purity, international standard, chemical precipitation, repulpatation.

Золотарьова Олена Вячеславівна, канд. пед. наук, доцент кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені В. Даля, e-mail: 22helen72@gmail.com.

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

Стаття подана 25.05.2018