

*Є.О. Михайлова (ХНЕУ), Н.Б. Маркова, І.В. Багрова,
Ю.Г. Гавриш (НТУ«ХП»), В.О. Панасенко (НІОХІМ)*

СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ РІДИННИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ

Розглянуто екологічну проблему виробництва кальцинованої соди. Запропоновано спосіб утилізації дистилерної рідини шляхом одержання товарного продукту – хімічно осадженого карбонату кальцію, який широко застосовується у промисловості, сільському господарстві та інш. Приведені результати лабораторних досліджень процесу осадження та одержаних зразків карбонату кальцію.

Рассмотрена экологическая проблема производства кальцинированной соды. Предложен способ утилизации дистиллерной жидкости путем получения товарного продукта – химически осажденного карбоната кальция, широко используемого в промышленности, сельского хозяйства и др. Приведены результаты лабораторных исследований процесса осаждения и получения образцов карбоната кальция.

The ecological problem of soda ash production is considered. The method of distilling liquid utilization by the receipt of commodity output – chemically precipitated calcium carbonate that is widely used in industry, agriculture etc is offered. Results of laboratory research of potassium carbonate precipitation and production process are shown.

Кальцинована сода є традиційним продуктом, що має багаторічну історію виробництва і споживання. Вона широко використовується у багатьох галузях сучасної промисловості: хімічній, металургійній, скляній, нафтовій, харчовій, лакофарбовій та інш. В теперішній час у світі нараховується більш 75 содових підприємств, які виробляють 30-35 млн. т кальцинованої соди за рік. Серед існуючих методів виробництва кальцинованої соди найбільше розповсюдження (65-70 % одержав аміачний спосіб [1].

Аміачний спосіб добре вивчений, технологічні процеси налагоджені. Сировина є недорога, широко розповсюджена та легко видобувається. Реакції здійснюються при невисоких температурах та атмосферному тиску. Отримана кальцинована сода має високу якість при відносно низькій собівартості.

Однак, незважаючи на значні переваги методу Сольве, його найголовнішим недоліком є низька ступінь використання вихідної сировини, що призводить до утворення великої кількості високомінералізованого водного розчину – дистилерної суспензії. Вона утворюється в об'ємі від 8 м³– 10 м³ на 1 т продукту, і масова частка компонентів в ній складає: від 10 % до 14 % CaCl₂, від 5 % до 7 % NaCl та 0,2 % інших домішок [1].

У теперішній час існуючі технології утилізації і використання дистилерної рідини вирішують проблему тільки частково, враховуючі велику кількість відходів, що утворюються. Внаслідок цього, в основному, відбувається накопичення відходів у шламонакопичувачах (ставках-відстійниках) або здійснюється їх скидання до водойм, які розташовані поблизу діючих виробництв. Накопичення дистилерної рідини у відстійниках породжує проблему поглинання нових земельних ділянок під секції шламонакопичувача не лише при збільшенні потужності виробництва, але, навіть, для підтримки діючих потужностей. Скидання дистилерної рідини, незважаючи на високу концентрацію розчинених солей, призводить до значної мінералізації природних водойм, підвищуючи жорсткість води і вміст в ній хлоридів. Внаслідок цього відбувається істотна зміна і погіршення екологічної картини водойми [2].

Головним виробником кальцинованої соди в Україні є ПАТ «Кримський содовий завод», розташований у м. Красноперекопськ (АР Крим). Це велике хімічне підприємство, яке виробляє близько 2 % світового об'єму соди і забезпечує 100 % потреби внутрішнього ринку. Відходи цього виробництва у вигляді суспензії перекачуються багерною насосною станцією до накопичувача-випарника на озеро Червоне, яке входить до складу Перекопської групи солоних озер і розташоване в 10 км від Каркінітської затоки Чорного моря.

Озеро Червоне розподілене платиною на дві частини: північну – площею 2 261 га використовують під шламонакопичувач промстоків підприємства, а південну – площею 573 га – під водосховище. В останні роки виникла небезпека переповнення накопичувача, яка може привести до потрапляння високомінералізованих розчинів до навколишнього середовища [3].

Перспективним напрямом у вирішенні екологічних проблем содового виробництва є використання дистилерної рідини для виробництва інших видів продукції, які мають значний попит.

У якості такого товарного продукту авторами пропонується одержання хімічно осадженого карбонату кальцію, який широко застосовується як наповнювач у виробництві пластмас, паперу, гуми, лаків та фарб, медичних препаратів і косметичних засобів. В якості вихідної сировини пропонується використовувати освітлену дистилерну рідину виробництва кальцинованої соди, яка містить іони кальцію, та надлишкові маточні розчини виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, до складу яких входять карбонатні та бікарбонатні іони. Раніше нами були проведені експериментальні дослідження, за результатами яких визначено оптимальний режим процесу осадження карбонату кальцію та розроблено принципову схему виробництва, яка передбачає наявність наступних основних стадій: попереднього очищення дистилерної рідини від завислих часток, змішення вихідних розчинів у заданому технологічному режимі, фільтрації та промивки осаду CaCO_3 до повного відділення іонів хлору, сушки, подрібнення, розсіву та упакування готового продукту[4]. Однак, відповідно до цього способу можливо одержати не більш 5 тис. т продукту на рік, що недостатньо для потреб внутрішнього ринку України. Обсяги виробництва CaCO_3 обмежуються фактичною кількістю відходів, що утворюються у виробництві очищеного бікарбонату натрію.

Для збільшення продуктивності запропонованої технології замість (або одночасно) маточних розчинів пропонується використання як осаджувача розчину кальцинованої соди з масовою часткою 15 % (173 г/дм^3). Такий вибір пояснюється розчинністю Na_2CO_3 у воді та необхідністю використання розчину

з максимально можливою концентрацією, який буде стабільним при температурі навколишнього середовища. Дослідження проводили за температурою від 20 до 80 °С, часом осадження від 1 хв. до 6 хв., надлишку содового розчину від 5 % до 20 % та частотою обертів механічної мішалки 300 – 600 хв⁻¹.

Метою експериментальних досліджень було визначення умов одержання карбонату кальцію, які б дозволяли, з одного боку, проводити процес з високим ступенем осадження CaCO₃, а, з другого, одержати продукт, що відповідає сучасним вимогам до даного наповнювача. Для встановлення ступеня осадження маточний розчин після фільтрації аналізували на залишковий вміст іонів кальцію.

Було розглянуто вплив таких параметрів як температура і час проведення процесу осадження, співвідношення вихідних реагентів та інтенсивність перемішування реакційної суміші на ступінь осадження та насипну густину.

Дослідження залежності ступеня осадження CaCO₃ від часу і температури ведення процесу представлені на рис. 1.

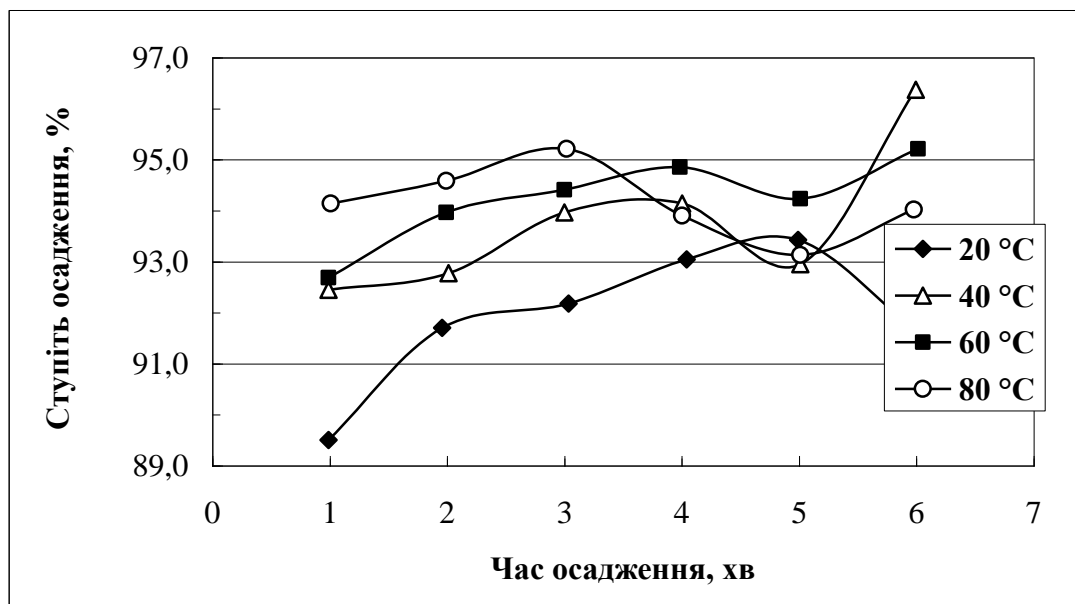


Рисунок – 1. Залежність ступеня осадження CaCO₃ від часу та температури

Аналіз отриманих залежностей показує, що при збільшенні часу осадження і температури збільшується і значення ступеня осадження карбонату кальцію, що пояснюється прискоренням процесу кристалізації карбонату кальцію. Максимального значення ступінь осадження досягає при температурі 80 °С і часі осадження 3 хв. Після цього ступінь осадження починає різко знижуватися у зв'язку з розчиненням кристалів CaCO_3 і утворенням нової кристалічної модифікації карбонату кальцію.

Вплив часу і температури на насипну густину осадів карбонату кальцію показано на рис. 2. Насипна густина при збільшенні часу осадження і температури від 20 °С до 60 °С зменшується у зв'язку із ростом кристалів CaCO_3 .

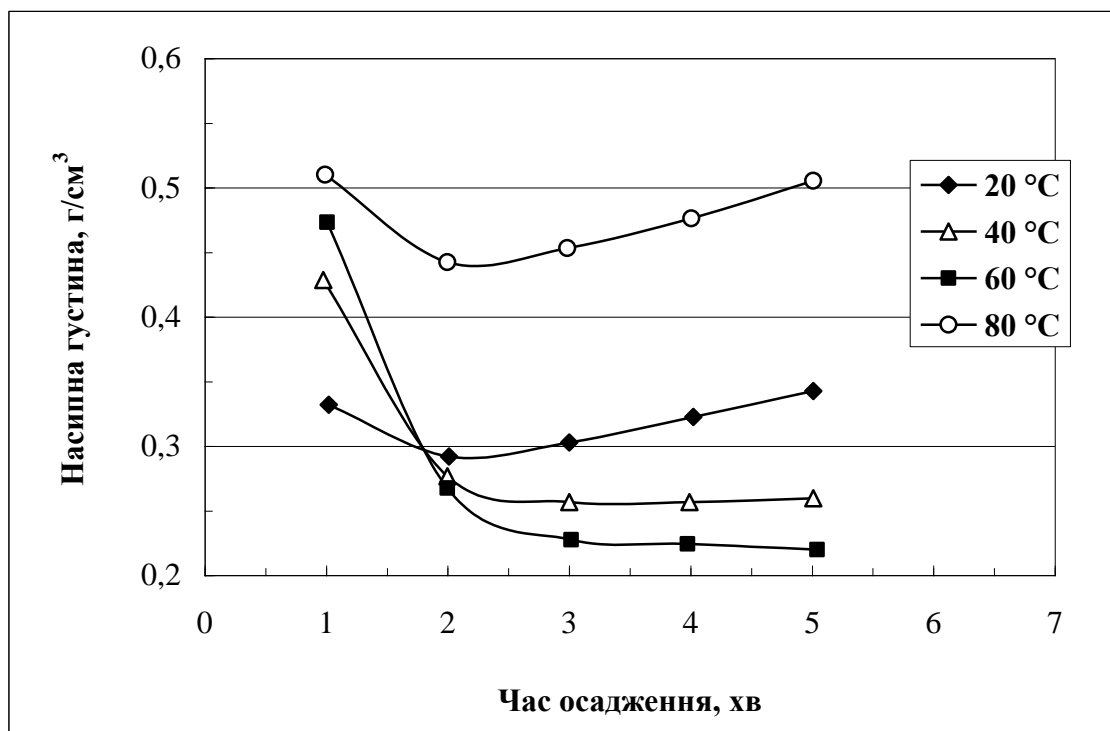


Рисунок – 2. Залежність насипної густини CaCO_3 від часу та температури

З графічних даних видно, що значення насипної густини не більше ніж $0,25 \text{ г/см}^3$ можна досягти за умов ведення процесу осадження при температурі 60 °С протягом від 2,5 хв. до 3 хвилин.

Так як при заданих умовах ступінь осадження карбонату кальцію досягає не більше 95,5 %, далі було розглянуто вплив надлишку содового розчину у

кількості 5%, 10%, 15% та 20 % на ступінь осадження та насипну густину CaCO_3 . Процес осадження проводили за температурою 60 °С. Результати дослідження представлені на рис. 3 та 4.

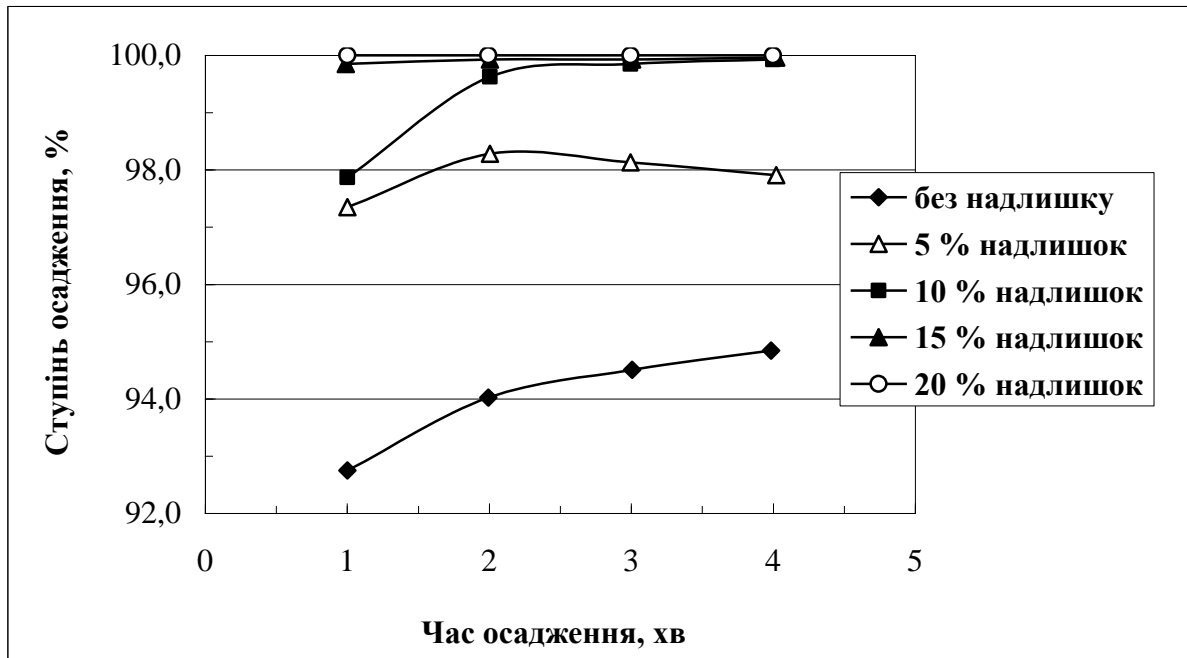


Рисунок – 3. Залежність ступеня осадження CaCO_3 від надлишку розчину осаджувача при 60 °С

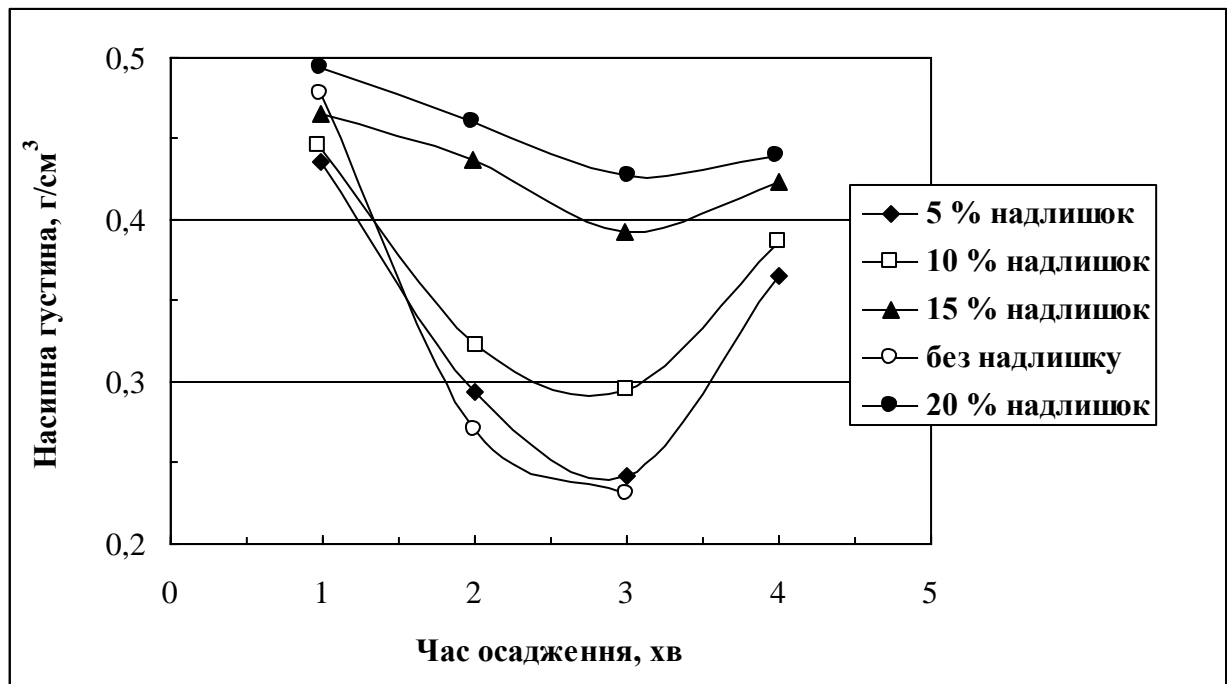


Рисунок – 4. Залежність насипної густини CaCO_3 від надлишку розчину осаджувача при 60 °С

Як видно з графіка 3 при збільшенні надлишку розчину кальцинованої соди до 20 % збільшується і ступінь осадження карбонату кальцію, та досягає практично 99,5 %.

Але у випадку насипної густини (рис. 4), її оптимальне значення відповідає 5 % надлишку содового розчину. В усіх інших випадках спостерігається підвищення насипної густини, що пояснюється інтенсифікацією процесу кристалізації та утворенням дрібних часток CaCO_3 .

Досліджуючи вплив інтенсивності перемішування реакційного середовища на ступінь осадження карбонату кальцію, встановили, що із збільшенням частоти обертів механічної мішалки від 300 хв^{-1} до 600 хв^{-1} ступінь осадження збільшується, але не суттєво. Насипна густина в цьому випадку практично не змінюється. Це можна пояснити тим, що в даній реакційній системі вплив гідродинамічного режиму на процес кристалізації незначний, порівняно з температурою та співвідношенням реагуючих речовин.

За результатами проведених досліджень можна зробити висновок, що для одержання хімічно осадженого карбонату кальцію, який відповідає вимогам ГОСТ 8253-79, процес треба проводити за температурою $60 \text{ }^\circ\text{C}$ на протязі не більше 3-х хвилин з використанням надлишку розчину осаджувача не більше 5 % порівняно зі стехіометрією. При цьому ступінь осадження CaCO_3 становитиме не менше 98 % [5].

Проведенні дослідження поширюють сировинну базу для отримання карбонату кальцію. Запропонований спосіб утилізації дистилерної рідини дозволяє отримати товарний продукт, якій має значний попит, і може бути впровадженим на діючому підприємстві по виробництву кальцинованої соди.

Література:

1. Зайцев И.Д. Производство соды / И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач, Н.Д. Стоев. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
2. Методи керування відходами виробництва кальцинованої соди: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. [«Сучасний університет: перспективи

розвитку»], (Черкаси, 18 – 21 жовтня 2010 р.). – Черкаси: ЧДТУ, 2010. – Т. II. – Ч. I. – 140 с.

3. Утилізація жидких відходів содового виробництва з отриманням товарних продуктів: матеріали III Укр. екологічного конгресу [«Структурна перебудова та екологізація економіки в контексті переходу України до збалансованого розвитку»], (Київ, 10 – 11 грудня 2009 р.). – Київ: Центр екологічної освіти та інформації, 2009. – 323 с.

4. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л. Нанопорошки із хімічно осадженого кальцію карбонату. Одержання з відходів содових виробництв / Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Я. ЛОБОЙКО, Є.О. МИХАЙЛОВА, В.О. ПАНАСЕНКО] // Хімічна промисловість України. – Київ. – 2011. – № 2. – С. 36 – 40.

5. Технологія утилізації дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди: тези доповідей XX Міжнар. наук.-практ. конф. [«Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»], (Харків, 15 – 17 травня 2012 р.). – Харків: НТУ «ХП», 2012. – Ч. II. – 324 с.