

УДК 661.842

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЁННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.С. Беликов, магистрант гр. ХНм-171, II курс

Научный руководитель: Е.В. Черкасова, к.х.н., зав. кафедрой ХТНВиН  
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева  
г. Кемерово

В содовом производстве образуется на одну тонну продукта следующее количество отходов:

- 1) Более  $9 \text{ м}^3$  хлористых стоков, содержащих 115-125 г/л  $\text{CaCl}_2$ , 55-58 г/л  $\text{NaCl}$ , 20-25 г/л взвеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ ;
- 2) Более  $0.1 \text{ м}^3$  шлама очистки рассола, содержащего 250-300 г/л взвеси  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;
- 3) Около 55 кг шлама, образующегося при получении известкового молока и содержащего  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  и золу топлива.

В пересчёте на твёрдые вещества на 1т соды в отходах содержится около 1 т  $\text{CaCl}_2$ , 0.5 т  $\text{NaCl}$ , 200 кг.  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , и 55 кг. Шлама от известкового молока [1].

Суспензию дистиллерной жидкости и шлама хранят в накопителях, называемых «белыми морями», которые поделены на секции, заполняемые поочерёдно. Данные накопители сильно обедняют почву и загрязняют воду в местах, где располагаются. Что является одной из наибольших проблем содового производства, так как на данный момент попытки создания малоотходного содового производства не увенчались успехом, то самым перспективным является переработка отходов в целевой продукт.

Одним из таких видов переработки является использования в качестве сырья дистиллерную жидкость содового производства для получения химически осажденного карбоната кальция. Известна технология, где в реактор с обогревом и мешалкой подают осветленную дистиллерную жидкость содового производства. Поднимают температуру до 20-80 °С. Вводят органическую добавку - продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена общей формулой показанной на рисунке 1.

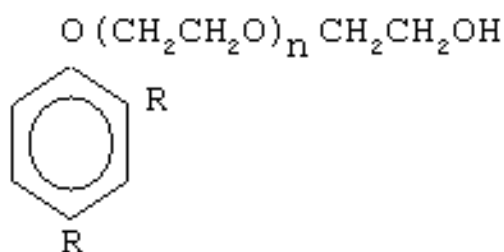


Рис.1. Продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена

R - алкильный остаток, содержащий 8-10 атомов углерода, например ОП-7 или ОП-10, где  $n=7-12$ , причем для ОП-7  $n=7-9$ ; для ОП-10  $n=10-12$ . Затем добавляют карбонатный и бикарбонатный раствор - маточник со стадии фильтрации в избытке 0,3-0,5 мас.% от стехиометрии по хлористому кальцию. Обработку проводят 20-30 мин. до pH 7,2-7,4. Количество добавки - ОП-7 или ОП-10, составляет 0,02-0,05 мас.% от дистиллерной жидкости. Осадок отфильтровывают, промывают и сушат. Полученный осажденный карбонат кальция имеет белизну 95-98%, содержание хлора - 0,002-0,006 мас.%, насыпную плотность - 120-180 кг/м<sup>3</sup>. Изобретение позволяет утилизировать отходы содового производства [2].

Известен способ получения химически осажденного карбоната кальция путем обработки дистиллерной жидкости содового производства раствором карбоната натрия в присутствии бикарбоната натрия при нагревании до pH 7,2-8,2 с последующей фильтрацией, отделением, сушкой и выделением целевого продукта [3].

Недостатком известного способа является значительное содержание хлоридов в готовом продукте.

Также известен способ получения химически осажденного карбоната кальция путем обработки дистиллерной жидкости содового производства содовым раствором, в качестве которого используют отходы содового производства - сметки и/или растворы от промывки содовозов, при избыточном содержании ионов кальция, равном 2-20% от стехиометрии и концентрации содового раствора не менее 120 г/дм по содержанию оксида натрия [4].

Данный способ позволяет использовать отходы содового производства при одновременной их утилизации и получить химически осажденный карбонат кальция с достаточно высокими качественными показателями.

Но в то же время целевой продукт, получаемый по известному способу, имеет и недостатки: сравнительно высокая насыпная плотность, содержание примесей в готовом продукте, недостаточно высокая белизна.

Кроме того, осуществление способа по предлагаемому способу предусматривает большое количество сточных вод за счет использования слабоконцентрированных содовых растворов, особенно при использовании содовых растворов после промывки содовозов.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому - прототипом является способ получения химически осажденного карбоната кальция путем обработки дистиллерной жидкости содового производства, содержащей пасту на основе алкилмоносulfоната натрия общей формулы  $C_nH_{2n+1}SO_3Na$ , где  $n=12-17$ , в количестве 0,005-0,05%, раствором карбоната натрия в присутствии бикарбоната натрия при температуре 30 °С в течение 20 минут с последующим отделением осадка, его промывкой и сушкой [5].

Известный способ позволяет снизить содержание хлоридов в целевом продукте, но в то же время имеет основной недостаток - недостаточная белизна целевого продукта за счет образования практически нерастворимых

органических солей щелочноземельных элементов при использовании в качестве добавки алкилсульфонатов, высокая насыпная плотность и, кроме того, - его высокая себестоимость за счет использования целевых продуктов карбоната и бикарбоната натрия.

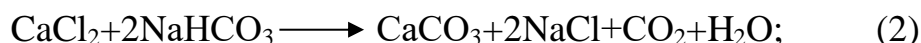
Технической задачей данного способа является улучшение потребительских свойств целевого карбоната кальция, а именно снижение примесей, повышение белизны, снижение насыпной плотности, а также расширение сырьевой базы для использования целевого продукта, и снижение его себестоимости и, как следствие этого, утилизация отходов производства соды.

Техническая задача достигается тем, что в качестве органической добавки используют продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена.

Использование в качестве добавки ОП-7 или ОП-10 обусловлено тем, что присутствующие в исходном сырье поливалентные элементы  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+3/-7}$  при взаимодействии с оксиэтильными группами образуют комплексные соединения (поданды), хорошо растворимые в воде, которые выводятся из системы на стадии фильтрации и промывки, что позволяет увеличить белизну и снизить насыпную плотность целевого продукта.

Использование в качестве исходного сырья отходов производства бикарбоната натрия и осветленной дистиллерной жидкости позволяют снизить себестоимость готового продукта и, соответственно, утилизировать отходы производства бикарбоната натрия.

В ходе обработки дистиллерной жидкости, в составе которой находятся соли кальция, избыточным количеством отхода производства бикарбоната натрия (маточника) протекают следующие основные реакции 1, 2, 3:



В зависимости от исходной щелочности маточника зависит и степень утилизации исходных компонентов и, соответственно, выход карбоната кальция.

Если исходная щелочность маточника не соответствует показателю 130-400 г/л, то ее регулируют дополнительной подачей  $Na_2CO_3$  до щелочности 130-400 г/л.

Сущность способа подтверждается примерами, отраженными в таблице 1.

Таблица 1

N прим ера	Дистиллерная жидкость (ДЖ)		Добавка		Маточник			Условия синтеза			Готовый продукт		
	Кол- во, м <sup>3</sup>	Концен- трация CaCl <sub>2</sub> , кг/м <sup>3</sup>	Неоол, назва- ние	Кол-во, мас. % от ДЖ	Кол-во, м <sup>3</sup>	Щелоч- ность, кг/м <sup>3</sup>	Избыток от стехи- ом. CaCl <sub>2</sub> , мас. %	Т-ра, °С	Время, мин	pH конца реакции	Содер- жание Cl мас. %	Бели- зна, %	Насып. плотнос- ть, кг/м <sup>3</sup>
1	1,0	100	-	-	0,735	130		60	30	7,0	0,006	91,0	600
2	1,0	110	-	-	0,810	130		70	30	7,0	0,006	92,0	580
3	1,0	100	АФ-9	0,02	0,740	130	0,3	60	25	7,2	0,003	94,0	180
4	1,0	110	АФ-9	0,03	0,810	130	0,4	70	20	7,2	0,003	94,0	130
5	1,0	100	АФ-9	0,02	0,480	200	0,3	80	25	7,3	0,003	98,0	130
6	1,0	110	АФ-10	0,05	0,530	200	0,4	70	30	7,3	0,002	96,0	120
7	1,0	100	АФ-10	0,05	0,320	300	0,5	80	25	7,4	0,002	98,0	120
8	1,0	110	АФ-12	0,07	0,350	300	0,5	70	20	7,4	0,002	98,0	130
9	1,0	110	АФ-10	0,03	0,810	130	0,3	20	30	7,2	0,003	97,0	130
10	1,0	100	АФ-12	0,03	0,740	130	0,3	20	30	7,2	0,003	96,5	140
11	1,0	100	АФ-10	0,03	0,320	300	0,4	60	25	7,2	0,003	96,0	126
12	1,0	110	АФ-10	0,03	0,243	400	0,5	80	25	7,3	0,003	96,0	128
13	1,0	100	АФ-12	0,05	0,268	400	0,3	70	25	7,2	0,003	95,0	130
14сра- внит.	1,0	100	АФ-10	0,005	0,268	400	0,3	30	30	7,0	0,005	92	320

На основании приведенных примеров можно сделать вывод, что предлагаемый способ получения химически осажденного карбоната кальция позволит получить целевой продукт с высокими потребительскими показателями, а именно: белизна целевого продукта составляет 95-98%; незначительное содержание хлора и низкая насыпная плотность.

Кроме того, предлагаемый способ позволит утилизировать такие отходы производства соды, как осветленную дистиллерную жидкость и отходы бикарбоната натрия, которые в значительном количестве не находят в настоящее время квалифицированного применения, а сбрасываются в так называемые “Белые моря”.

### Список литературы:

1. Хуснутдинов, В.А., Порфирьева, Р.Т. Производство кальцинированной соды: учебное пособие/ В.А. Хаснутдинов, Р.Т. Порфирьева. – Казань: КГТУ, 2007. – 94с.
2. Титов В.М., Воронин А.В., Шатов А.А., Гареев А.Т., Сергеев В.Н., Лысенко С.А., Байбулатов С.И. Способ получения химически осажденного карбоната кальция // Патент Россия № 2229443. 2004.
3. Посторонко А.И. Способ получения карбоната кальция // Патент СССР № 522136. 1975. Бюл. 27.
4. Белькин А.В., Фальковский Н.Н., Илатовский И.Ю. Способ получения химически осаждённого мела // Патент Россия № 2171227. 2000.
5. Посторонко А.И. Способ получения карбоната кальция // Патент СССР № 729126. 1975. Бюл. 15.