

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені Володимира Даля

Факультет Інженерії  
(повне найменування факультету)

Кафедра Хімічної інженерії та екології  
(повна назва кафедри)

**ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА**

до дипломної роботи

освітнього ступеня магістр  
(бакалавр, магістр)

спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія  
спеціалізація Хімічні технології неорганічних речовин  
(шифр і назва спеціальності)

на тему **Визначення кінетичних характеристик процесу кристалізації карбонату кальцію з рідких відходів содового виробництва**

Виконав: здобувач вищої освіти групи ТНР-19зм

Удодова Ю. С. \_\_\_\_\_  
(прізвище, та ініціали) (підпис)

Керівник Золотарьова О.В. \_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали) (підпис)

Завідувач кафедрою Суворін О.В. \_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент Зубцов Є.І. \_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали) (підпис)

Сєверодонецьк - 2021 р.

**СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені Володимира Даля**

Факультет Інженерії  
Кафедра Хімічної інженерії та екології  
Освітній ступінь магістр  
(бакалавр, магістр)  
Спеціальність 161 - Хімічні технології та інженерія  
Спеціалізація "Хімічні технології неорганічних речовин"  
(шифр і назва)

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

Зав. кафедрою ХІЕ

О.В. Суворін

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020 р.

**ЗАВДАННЯ**

**НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ**

Удодова Юлія Сергіївна

**1. Тема роботи :**

Визначення кінетичних характеристик процесу кристалізації карбонату кальцію з рідких відходів содового виробництва

Керівник проекту (роботи) Золотарьова Олена В'ячеславівна, к.пед.н.  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по інституту від 19.11.2020 р. № 162/15.25

**2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи - 15 січня 2021 р.**

**3. Вихідні дані до роботи:** літературні, патентні та регламентні дані.

**4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити):**

Вступ. 1. Аналітичний огляд. 2. Обґрунтування вибраного напрямку роботи. 3. Теоретична частина. 4. Експериментальна частина. 5. Прикладна частина. 6. Екологія та охорона навколишнього середовища. 7. Охорона праці. 8. Економічна частина. Висновки. Анотація. Список використаної літератури.

**5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень):**

1. Характеристика сировини і готової продукції (1 лист).
2. Схема експериментальної установки (1 лист).
3. Експериментальні дані (2 листи).
4. Технологічна схема (1 лист).
5. Матеріальний баланс (1 лист).
6. Реактор-осаджувач. Вид загальний (1 лист).
7. Матеріальні та енергетичні витрати (1 лист)

**6. Дата видачі завдання - 09 листопада 2020 року.**

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор №	Назва етапів дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ	09.11.2020	
2	Аналітичний огляд	19.11.2020	
3	Обґрунтування вибраного напрямку роботи	27.11.2020	
4	Теоретична частина	07.12.2020	
5	Експериментальна частина	17.12.2020	
6	Прикладна частина	27.12.2020	
7	Екологія та охорона навколишнього середовища	03.01.2021	
8	Охорона праці	10.01.2021	
9	Економічна частина	12.01.2021	
10	Висновки	12.01.2021	

Здобувач вищої освіти

---

  
( підпис )Удодова Ю.С.

(прізвище та ініціали)

Керівник роботи

---

  
( підпис )Золотарьова О.В.

(прізвище та ініціали)

## ЗМІСТ

	Вступ	8
1	Аналітичний огляд	10
	1.1 Огляд науково-технічної літератури	10
	1.2 Огляд патентної літератури	14
2	Обґрунтування вибраного напрямку роботи	20
3	Теоретична частина	21
	3.1 Фізико-хімічні властивості речовин, що використовуються в роботі	22
	3.2 Кінетика процесу кристалізації карбонату кальцію з водних розчинів	23
4	Експериментальна частина	29
	4.1 Мета експерименту	29
	4.2 Методика експерименту і опис експериментальної установки	29
	4.3 Методика аналізів	32
	4.3.1 Визначення іонів $\text{Ca}^{2+}$ в фільтраті	32
	4.3.2 Визначення іонів $\text{HCO}_3^-$ та $\text{CO}_3^{2-}$ в фільтраті	33
	4.4 Результати експерименту і їх обговорення	35
5	Прикладна частина	47
	5.1 Рекомендації з промислової реалізації результатів експерименту	47
	5.2 Опис рекомендованої технологічної схеми процесу	47
	5.3 Матеріальний і тепловий розрахунок	51
	5.3.1 Матеріальний розрахунок	51
	5.3.2 Тепловий розрахунок	56
	5.4 Опис, розрахунок і вибір основного обладнання	60
	5.4.1 Механічний розрахунок реактора-осаджувача	60

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	<i>Зміст</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Розробив</i>		<i>Удодова</i>					6	99
<i>Керівник</i>		<i>Золотарьова</i>						
<i>Консультант</i>								
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав.каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>				<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		

6	Екологія та охорона навколишнього середовища	64
7	Охорона праці	69
7.1	Основні фізико-хімічні властивості, токсичність, вибухо- і пожежонебезпечність речовин, що використовуються та одержуються в виробництві	69
7.2	Небезпечні та шкідливі виробничі фактори в виробництві	72
7.3	Заходи запобігання шкідливим і небезпечним виробничим факторам	73
7.3.1	Вентиляція виробничих приміщень	73
7.3.2	Опалення виробничих приміщень	74
7.3.3	Освітлення виробничих приміщень	75
7.3.4	Заходи боротьби з шумом та вібрацією	78
7.3.5	Заходи захисту від статичної електрики	79
7.3.6	Заходи електробезпеки	80
7.3.7	Заходи пожежної безпеки на виробництві	82
7.3.8	Організаційні заходи щодо попередження виробничого травматизму	83
8	Економічна частина	86
	Висновки	90
	Анотація	92
	Список використаної літератури	95

## ВСТУП

Карбонат кальцію (крейда) – найпоширеніший карбонатний наповнювач, що використовується в світовому промисловому виробництві. Сьогодні в виробництві застосовуються дві основні форми карбонату кальцію, що ідентичні за своїм хімічним складом, але відрізняються способом одержання – природний та хімічно осаджений. Природний карбонат кальцію, одержаний шляхом подрібнення порід і осаджених відкладень вапняку та доломіту, має широке застосування практично в усіх галузях промисловості. Хімічно осаджений карбонат кальцію, отриманий хімічним осадженням із водних розчинів, які містять іони кальцію та карбонатні іони, менше використовується, ніж природний, однак за рахунок зростання якісних показників (високого ступеня чистоти, збільшення вмісту  $\text{CaCO}_3$ , зростання показника білизни, підвищення дисперсності) його частка в світовому споживанні постійно збільшується.

Найважливішими властивостями хімічно осадженого карбонату кальцію, як наповнювача для ПВХ матеріалів, є: білизна 86-96%, висока дисперсність, округла форма часток, порівняно низька гігроскопічність, низька абразивність. Основне призначення карбонату кальцію в складі ПВХ – збільшення опірності руйнуванню при ударі, корекція білизни, спрощення обробки, стабілізація екзотермічних процесів в установках полімеризації, зниження собівартості.

За кількістю наповнювачів, які використовуються в гумовій промисловості, хімічно осаджений карбонат кальцію посідає перше місце. Це пояснюється, з одного боку, чисто економічними міркуваннями – відносно невеликою вартістю та можливістю без шкоди для гумових сумішей вводити його в великій кількості, з іншого боку – технічною доцільністю, оскільки він полегшує технологічний процес виготовлення гумових виробів: прискорює процес вулканізації гуми та надає їй поверхні гладкості.

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Удодова</i>				<i>Вступ</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						8	99
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав.каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

В якості наповнювача хімічно осаджений карбонат кальцію використовується: в лакофарбовій промисловості для виготовлення масляних і водоемульсійних фарб високої якості; в парфумерії при виробництві зубних паст і порошку; в фармацевтиці при виготовленні лікарських препаратів – для вирощування грибків пеніцилінового ряду; в склоробному виробництві в якості одного з компонентів шихти при варінні скла; в будівельній промисловості для виробництва цементу, різних шпаклювальних і малярських матеріалів; в паперовій промисловості для виготовлення папіросного, крейдованого паперу і кальки [1].

Хімічно осаджений карбонат кальцію здебільшого отримують «вапняним» способом шляхом карбонізації суспензії гідроксиду кальцію діоксидом вуглецю. До основних недоліків способу відносяться: низька швидкість процесу кристалізації, що сприяє утворенню крупнодисперсного осаду; низький ступінь перетворення вихідної сировини, що призводить до наявності вільного луку в готовому продукті в вигляді СаО і малорозчинних домішок, які важко виділити з вихідної сировини. Тому вдосконалення існуючого або розробка нових способів одержання хімічно осадженого карбонату кальцію є перспективним напрямком у виробництві неорганічних речовин, що має прикладне значення.

Основні недоліки вапняного способу можуть бути усунено, якщо в якості джерел іонів кальцію використовувати нейтральні розчини солей кальцію. Таким розчином може стати освітлена дистилерна рідина виробництва кальцинованої соди, що містить іони кальцію, та надлишкові маточні розчини виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, до складу яких входять карбонатні та гідрокарбонатні іони [2].

Метою дипломної роботи є дослідження кінетичних закономірностей процесу кристалізації карбонату кальцію з рідких відходів содового виробництва з подальшою розробкою технології виробництва.

									Арк
									9
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

# АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

## 1.1 Огляд науково-технічної літератури

Всі способи виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію подібні та полягають в наступному. Природну крейду спочатку обробляють фізичними та хімічними методами та перетворюють в достатньо добрерозчинні сполуки кальцію. Далі проводиться взаємодія одержаної суспензії або розчину з речовинами, що містять карбонатні іони, для осадження CaCO<sub>3</sub> за умов технологічного процесу. В деяких випадках карбонат кальцію утворюється в розчині як побічний продукт під час процесу виробництва іншого продукту [2].

1) Вапняний спосіб одержання хімічно осадженого карбонату кальцію є найбільш поширеним і складається з основних технологічних стадій:

– випал вапняку



– одержання суспензії гідроксиду кальцію



– карбонізація суспензії гідроксиду кальцію діоксидом вуглецю



– фільтрація;

– сушка.

Значення основних технологічних параметрів одержання карбонату кальцію коливаються у наступних межах: частка гідроксиду кальцію в суспензії складає 3-40%мас.; частка CO<sub>2</sub> у газовій фазі до процесу карбонізації –10-40%об.; температура – 5-95°C; рН реакційного середовища процесу осадження – 7,5-11; ступінь конверсії Ca(OH)<sub>2</sub> в CaCO<sub>3</sub> приблизно 90%; розмір частинок – 0,1-100 мкм.

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Удодова</i>				<i>Аналітичний огляд</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						10	99
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-193м</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав.каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

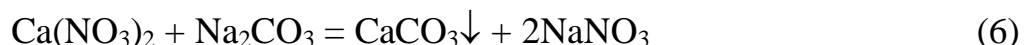
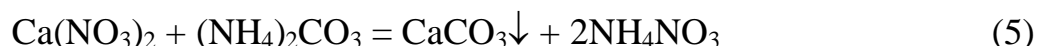


Відповідно до умов здійснення процесу осадження отриманий хімічно осаджений карбонат кальцію має різну кристалічну структуру в вигляді ватериту, арагоніту або кальциту.

Вапняний спосіб виробництва через природні властивості використовуваної сировини не дає можливості одержувати продукт, який відповідає сучасним вимогам до якості карбонатних наповнювачів. Якість одержуваного хімічно осадженого карбонату кальцію в деяких випадках не задовольняє вимогам за основними якісними показниками:

- залишкової вільної лужності в вигляді СаО у готовому продукті, що є результатом низького ступеня конверсії;
- дисперсності, що залежить від параметрів процесу карбонізації: через відносно низьку швидкість кристалізації при низьких температурах процес здійснюють за умов підвищених температур, які сприяють зростанню швидкості карбонізації, але одночасно з цим, утворюється достатньо грубодисперсний осад кальциту [2].

2) Осадження карбонату кальцію з розчинів нітрату кальцію відбувається за наступними хімічними рівняннями



Кожен процес має свої оптимальні технологічні параметри.

Конверсія розчину нітрату кальцію газоподібним аміаком і діоксидом вуглецю відбувається відповідно до реакції (4) у межах температур від 45 до 60°C при рН = 5-7,5 за умови інтенсивного перемішування протягом 1 години. Для одержання продукту з високими показниками якості, процес здійснюється в два ступеня.

Одержати хімічно осаджений карбонат кальцію можна шляхом взаємодії розчину нітрату кальцію (21-50%мас.) та надлишку розчину карбонату амонію

						Арк
						11
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.12.01.ПЗ	

(5) при наступних параметрах процесу: температурі 25-45°C, рН середовища 6-7,9, протягом 3-40 хв. Процес здійснюється в дві стадії. Осад карбонату кальцію, одержаний на другій стадії, практично не містить домішок, добре фільтрується та має високі показники за білизною (не менше 93).

Хімічно осаджений карбонат кальцію високої якості можливо отримати з розчину нітрату кальцію за допомогою розчину кальцинованої соди (6). Процес здійснюється при температурі 30°C та нижче, що гарантує отримання осаду в вигляді дрібнозернистого ватериту. За умов температур вище 50°C ватерит відносно швидко перетворюється в арагоніт і кальцит.

Основним недоліком, що не дозволяє широко використовувати даний спосіб одержання на практиці, є утворення великої кількості відходів у вигляді розчинів нітрату натрію та амонію.

3) Одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з розчинів хлориду кальцію.

Один із перспективних способів виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію – процес осадження  $\text{CaCO}_3$  з водних розчинів хлористого кальцію. Перевагою цього методу є можливість одержання продукту з високими показниками якості за рахунок використання добрерозчинної солі кальцію, на відміну від вапняного способу, де використовують суспензію гідроксиду кальцію, а також можливості використання більш дешевої сировини, такої як дистилерна рідина содового виробництва, що не потребує додаткових витрат на її обробку.

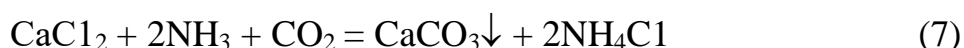
Виробництво кальцинованої соди супроводжується утворенням великих об'ємів відходів (8-10 м<sup>3</sup> на 1 т продукту) у вигляді дистилерної рідини. Дистилерна рідина представляє собою розчин хлориду кальцію, натрію та магнію, до складу якого входять нерозчинні частинки гідроксиду, сульфату та карбонату кальцію, а також оксидів магнію, кремнію, заліза та алюмінію, концентрація яких може сягати до 25 г/дм<sup>3</sup>. На сьогоднішній день дистилерна рідина практично повністю відправляється до

						Арк
					ДР.12.01.ПЗ	12
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

шламонакопичувачів, які займають сотні гектарів земельних угідь та потребують для свого улаштування та утримання великих коштів, а крім цього завдають незворотної шкоди навколишньому середовищу. Між іншим, освітлена дистилерна рідина, що містить приблизно 120-180 г/дм<sup>3</sup> хлоридів кальцію та натрію, може бути використана для одержання товарних продуктів [3].

Хімічно осаджений карбонат кальцію можна одержати шляхом:

- одночасної амонізації та карбонізації освітленої дистилерної рідини



- взаємодії освітленої дистилерної рідини з розчинами карбонату та гідрокарбонату натрію



Рівняння (8, 9) відповідають двоступеневому варіанту процесу, описаному згідно реакції (7).

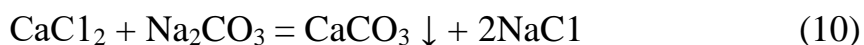
Конверсія, що здійснюється відповідно до реакції (7), відбувається з розчину хлориду кальцію з концентрацією  $[\text{Ca}^{2+}] = 40-45 \text{ г/дм}^3$ , через який пропускають газову суміш  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  з об'ємним відношенням  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2,5-3 : 1$ ,  $\text{pH} \geq 8$ .

Реакція (9) проводиться в межах температур  $10-50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \geq 8$  та при 60-70%-му стехіометричному надлишку  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  по відношенню до  $\text{CaCl}_2$ . Час процесу конверсії становить 30 с.

Процес кристалізації карбонату кальцію здійснюється в чотирьохступінчастому апараті, обладнаному мішалкою, куди одночасно подають розчини хлориду кальцію з концентрацією  $350 \text{ г/дм}^3$  та карбонату амонію, концентрація якого складає  $108 \text{ г/дм}^3$ .

									Арк
									13
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

Найбільш простим способом одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з розчину хлориду кальцію є осадження його за допомогою розчину карбонату натрію, що описується наступною реакцією



В залежності від умов проходження процесу утворюється осад карбонату кальцію різноманітних кристалографічних форм з різною дисперсністю зерен [3].

## 1.2 Огляд патентної літератури

Огляд патентної літератури представлений в табл. 1.1 [4-18].

Таблиця 1.1 – Огляд патентної літератури

Країни, за якими проведено пошук	Індекси патентної класифікації	Види використаних джерел	Найменування і коротка характеристика винаходу
1	2	3	4
СРСР	C01F11/18	<a href="http://patents.su/2-617371-sposob-polucheniya-vysokodispersno-go-khimicheskogo-osazhdennogo-mela.html">http://patents.su/2-617371-sposob-polucheniya-vysokodispersno-go-khimicheskogo-osazhdennogo-mela.html</a>	<p>А.с. № 617371 від 02.09.1975 C01F11/18 Самошин Г.Н., Самишн Н.Н., Холпанов Л.П. «Способ получения высокодисперсного химически осадженного мела»</p> <p>Мета винаходу – підвищення питомої поверхні крейди і зниження вмісту в ній вільного луѓу.</p> <p>Спосіб включає гасіння вапна водою, карбонізацію утвореного вапняного молока при 50-60°C до остаточного вмісту в ньому гідроксиду кальцію 5-20% зі швидкістю 10-30% в хвилину з наступною докарбонізацією зі швидкістю 0,15-1,00% в хвилину, а також відділення та сушку продукту.</p>
СРСР	C01F11/18	<a href="https://patents.su/?search=538990&amp;type=number">https://patents.su/?search=538990&amp;type=number</a>	<p>А.с. № 538990 від 06.01.1977 C01F11/18 Гольдинов А.Л., Новоселов Ф.И., Абрамов О.Б., Бевзенко И.И., Терещенко Я.Ф., Тюрин Е.И., Логинов Н.Д., Афанасенко Б.П. «Способ получения карбоната кальция»</p> <p>Мета винаходу – підвищення швидкості фільтрації осаду карбонату кальцію, зменшення витрати часу на одержання</p>

Продовження табл. 1.1

1	2	3	5
			<p>готового продукту.</p> <p>Сутність винаходу полягає в обробці розчину нітрату кальцію газоподібними реагентами до 80-97%-вого ступеня конверсії нітрату кальцію з наступною дообробкою реакційної маси розчином карбонату амонію.</p>
СРСР	C01F11/18	<p><a href="http://patents.su/2-715471-sposob-polucheniya-karbonata-kalciya.html">http://patents.su/2-715471-sposob-polucheniya-karbonata-kalciya.html</a></p>	<p>А.с. № 715471 від 15.02.1980 С01F11/18 Булат А.Е., Долкарт А.Ф, Шапоров В.П. «Способ получения карбоната кальция»</p> <p>Мета винаходу – зниження вмісту домішок в продукті.</p> <p>Спосіб включає випал вапняку, гідратацію оксиду кальцію, відділення гідроксиду кальцію з розміром часток більше 100 мкм, карбонізацію гідроксиду кальцію і фракційне розділення продукту, гідратацію оксиду кальцію проводять до утворення порошкоподібного гідроксиду кальцію (СаО : Н<sub>2</sub>О = 1,1-1,3 : 1) і після відділення її фракції з розміром часток більше 100 мкм піддають репульпації водою (з СаО : Н<sub>2</sub>О = 1 : 7-15).</p>
СРСР	C01F11/18	<p><a href="http://patents.su/2-1161468-sposob-polucheniya-khimicheskii-osazhdennogo-mela.html">http://patents.su/2-1161468-sposob-polucheniya-khimicheskii-osazhdennogo-mela.html</a></p>	<p>А.с. № 1161468 від 15.06.1985 С01F11/18 Попляков Е.П., Дервянко В.В., Соболев В.Ф. «Способ получения химически осажденного мела»</p> <p>Метою винаходу є зниження в'язкості крейдяної суспензії і зменшення щільності цільового продукту. Спосіб включає гасіння вапна водою, карбонізацію вапняного молока, магнітну обробку крейдяної суспензії при швидкості пропускання її 4-8 м/с перпендикулярно силовим лініям магнітного поля напруженням 4500-6300 Е, фільтрацію крейдяної суспензії і сушку продукту.</p>
СРСР	C01F11/18	<p><a href="http://patents.su/4-1527162-sposob-polucheniya-karbonata-kalciya.html">http://patents.su/4-1527162-sposob-polucheniya-karbonata-kalciya.html</a></p>	<p>А.с. № 1527162 від 07.12.1989 С01F11/18 Розвадоский Ю. М., Филиппов А. П., Ласкорин Б.Н., Федорчук В.Н., Логинов Н.Д., Сеземин В.А., Панкратов Ю.В. «Способ получения карбоната кальция»</p> <p>Мета винаходу – підвищення швидкості фільтрації осаду карбонату кальцію при використанні вихідного розчину, що містить домішки.</p>

Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата

Продовження табл. 1.1

1	2	3	5
			<p>Сутність винаходу дозволяє підвищити швидкість фільтрації шляхом попередньої обробки розчину нітрату кальцію, що містить домішки фосфору, азотної кислоти газоподібним аміаком до рН 0-1,5, а потім крейдою до рН 3,5-5,0 при температурі 605°C.</p>
СРСР	C01F11/18	<p><a href="http://patents.su/2-1650589-sposob-polucheniya-khimicheskiosazhdennogo-karbonata-kalciya.html">http://patents.su/2-1650589-sposob-polucheniya-khimicheskiosazhdennogo-karbonata-kalciya.html</a></p>	<p>А.с. № 1650589 від 23.05.1991 С01F11/18 Валиуллин А.К., Расторгуева К.В., Зубашенко В.Т., Калашник Л.Н., Синельников В.И., Смирнов В.А., Ананьева Л.А. «Способ получения химически осажденного карбоната кальция»</p> <p>Метою винаходу є підвищення ступеня близьки карбонату кальцію.</p> <p>Спосіб полягає в гасінні вапна, очищенні вапняної суспензії і її карбонізації, очищенні суспензії карбонату кальцію і її нагріванні до 75-86°C і введенні в суспензію нітрлотриметилен-фосфонові кислоти в кількості 0,02-0,06%мас. до маси кінцевого продукту.</p> <p>Спосіб дозволяє підвищити ступінь близьки до 94,5-96,6%.</p>
СРСР	C01F11/18	<p><a href="http://patents.su/3-1668304-sposob-polucheniya-khimicheskiosazhdennogo-karbonata-kalciya.html">http://patents.su/3-1668304-sposob-polucheniya-khimicheskiosazhdennogo-karbonata-kalciya.html</a></p>	<p>А.с. №1668304 від 07.08.1991 С01F11/18 Валиуллин А.К., Расторгуева К.В., Зубашенко В.Т., Яналин Н.М. «Способ получения химически осажденного карбоната кальция»</p> <p>Метою винаходу є підвищення осідання продукту.</p> <p>Спосіб включає карбонізацію вапняної суспензії з концентрацією 0,22-0,6%мас. в перерахунку на 100%-ву сірчану кислоту по відношенню до гідроксиду кальцію. Карбонізацію ведуть при початковій температурі 50-70°C і кінцевій температурі 85-87 °С.</p> <p>Винахід дозволяє отримати продукт з підвищеним показником осідання 27,5 мл/годину.</p>
СРСР	C01F11/18		<p>А.с. № 1717541 від 07.03.1992 С01F11/18 Фрейдзон С.Г., Васильченко А.И. «Способ получения химически осажденного мела»</p> <p>Мета винаходу – інтенсифікація процесу карбонізації за рахунок</p>

Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата

Продовження табл. 1.1

1	2	3	5
		<a href="http://patents.su/3-1717541-sposob-polucheniya-khimicheskiosazhdennogomela.html">http://patents.su/3-1717541-sposob-polucheniya-khimicheskiosazhdennogomela.html</a>	підвищення відсотку використання CO <sub>2</sub> . Спосіб включає гасіння вапна водою, карбонізацію вуглекислим газом утвореного вапняного молока до остаточного вмісту гідроксиду кальцію в ньому 5-20%мас. при подачі вуглекислого газу під тиском 2-3 кгс/см <sup>2</sup> зі швидкістю 50-52 нм <sup>3</sup> /хв. з наступною докарбонізацією зі швидкістю газу 7-12 нм <sup>3</sup> /хв. при тому ж тиску. Температура карбонізації і докарбонізації складає 150-170°C. Спосіб дозволяє інтенсифікувати процес, зменшити викиди в атмосферу вуглекислого газу.
Російська Федерація	C01F11/18	<a href="https://ru.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RU&amp;NR=2051101C1&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=19951227&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#">https://ru.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RU&amp;NR=2051101C1&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=19951227&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#</a>	Патент РФ № 2051101 від 27.12.1995 С01F11/18 Тер-Аракелян К.А., Татевосян А.В, Финкельштейн Б.И., Оганян Р.С. «Способ получения химически осажденного мела» Мета винаходу – виключення стічних вод і підвищення інтенсивності карбонізації вапняної суспензії. Спосіб включає обробку кальцієвої сполуки діоксидом вуглецю в присутності содового розчину при 80-100°C газовою сумішшю, що допускає понижений вміст CO <sub>2</sub> , відділення осаду від розчину і промивання водою, кількістю, що дорівнює кількості вологи в осаді, висушування.
Російська Федерація	C01F11/18	<a href="https://ru.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RU&amp;NR=2135414C1&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=19990827&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#">https://ru.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RU&amp;NR=2135414C1&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=19990827&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#</a>	Патент РФ № 2135414 від 27.08.1999 С01F11/18 Ульбашева Р.Д., Алакаева Л. А., Гаев Д. С., Асанова З. Х., Отаров Д. Т. «Способ получения карбоната кальция» Мета винаходу – поліпшення якості продукту, зниження собівартості, спрощення процесу. Сутність винаходу полягає в карбонізації гідроксиду кальцію до рН 7,4-8,5 природним вуглекислим сильно газованого мінерального джерела, що не містить аміак, метан, сірчистий і сірководень.
Російська Федерація	C01F11/18		Патент РФ № 2532189 від 22.04.2013 С01F11/18 Мурский Г.Л., Невинчан О.М., Санду Р.А. «Способ получения чистого карбоната кальция»

Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата

Продовження табл. 1.1

1	2	4	5
		<a href="https://ru.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RU&amp;NR=2013118394A&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=20141027&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#">https://ru.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RU&amp;NR=2013118394A&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=20141027&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#</a>	<p>Мета винаходу – одержання продукту з вмістом основної речовини 99,80-99,88%(мас.).</p> <p>Спосіб включає карбонізацію газоподібним діоксидом вуглецю (взятим з 25-30% мольним надлишком по відношенню до стехіометричної кількості гідроксиду кальцію)водної суспензії гідроксиду кальцію з наступною фільтрацією і сушінням кінцевого продукту.</p>
Російська Федерація	C01F11/18	<a href="https://ru.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RU&amp;NR=2146226C1&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=20000310&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#">https://ru.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RU&amp;NR=2146226C1&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=20000310&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#</a>	<p>Патент РФ 2146226 від 10.03.2000 C01F11/18 Дмитриевский Б.А., Треуценко Н.Н., Сукманов В.Е., Грошева Л.П., Таук М.В., Самсонов Ю. К., Сенниковский С.Н. «Способ получения карбоната кальция»</p> <p>Мета винаходу – підвищення якості карбонату кальцію, покращення його споживчих властивостей, підвищення фільтруючих властивостей карбонату кальцію.</p> <p>Спосіб полягає в двостадійній обробці розчину нітрату кальцію розчином карбонату амонію. На першу стадію розчин карбонату кальцію вводять в два етапи: на першому етапі 21-50% розчину карбонату кальцію обробляють 89-142% розчином карбонату амонію від стехіометричної необхідної кількості на осадження введеного кальцію, а на другому етапі в отриману суспензію вводять залишкову частину нітрату кальцію до рН 6-7,9 і фільтрують, потім на другій стадії розчин обробляють карбонатом амонію.</p>
Російська Федерація	C01F11/18	<a href="https://ru.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RU&amp;NR=2036147C1&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=19950527&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#">https://ru.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RU&amp;NR=2036147C1&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=19950527&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#</a>	<p>Патент РФ № 2036147 від 22.04.2013 C01F11/18 Гольдинов А.Л., Денисов А.К., Новоселов Ф.И., Уткин В.В., Логинов Н.Д., Сеземин В.А., Абрамов О.Б., Захарова О.М.«Способ получения карбоната кальция»</p> <p>Мета винаходу – зменшення забруднення цільового продукту водорозчинними сполуками амонію.</p> <p>Сутність винаходу полягає в тому, що промитий осад карбонату кальцію перед сушінням оброблюється гідроксидом або карбонатом натрію .</p>



Продовження табл. 1.1

1	2	3	5
СРСР	C01F11/18	<a href="http://patents.su/3-1361107-sposob-polucheniya-karbonata-kalciya.html">http://patents.su/3-1361107-sposob-polucheniya-karbonata-kalciya.html</a>	<p>А.с. №1361107 від 23.12.1987 C01F11/18 Посторонко А.И.«Способ получения карбоната кальция»</p> <p>Мета винаходу – підвищення швидкості фільтрації і зниження вологості готового продукту Спосіб полягає в карбонізації дистилерної рідини, газовою сумішшю аміаку і діоксиду вуглецю, в яку перед карбонізацією вводиться сульфопон в кількості 0,001-0,015%мас.</p>
Російська Федерація	C01F11/18	<a href="https://ru.espacenet.com/publicationDetails/origin?CC=RU&amp;NR=2171227C1&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=20010727&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#">https://ru.espacenet.com/publicationDetails/origin?CC=RU&amp;NR=2171227C1&amp;KC=C1&amp;FT=D&amp;ND=3&amp;date=20010727&amp;DB=ru.espacenet.com&amp;locale=ru_RU#</a>	<p>Патент РФ № 2171227 від 27.07.2001 C01F11/18 Белкин А.В., Фальковский Н.Н., Илатовский И.Ю. «Способ получения химически осажденного мела»</p> <p>Мета винаходу – підвищення білизни, зниження вільної лужності, насипної щільності. Сутність винаходу полягає в наступному: дистилерну рідину содового виробництва очищають від домішок, після чого обробляють содовим розчином з концентрацією не менше 120 г/дм<sup>3</sup> за вмістом оксиду натрію, при надлишковому вмісті іону кальцію, що дорівнює 2-20% від стехіометрично необхідного, потім осад відділяють, промивають і сушать. Обробку содовим розчином проводять при 20-60°C, а в якості содового розчину використовується відхід содового виробництва – розчини від промивки содовозів.</p>

Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата

ДР.12.01.ПЗ

## 2 ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБРАНОГО НАПРЯМКУ РОБОТИ

Хімічно осаджений карбонат кальцію виробляється в Україні в обмеженій кількості, а потреби господарства задовольняються за рахунок імпорту продукту з інших країн. Існуюча технологія виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію (вапняний спосіб) має низку недоліків енергетичного та технологічного плану. Крім цього, через природні властивості використовуваної сировини цей спосіб не має значних резервів для підвищення якісних показників продукту. В зв'язку з цим виникає потреба в розробці більш досконалої технології виробництва.

Перспективним способом виробництва є одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди аміачним способом та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію. Запропонований спосіб виробництва дозволяє не тільки отримувати високоякісний продукт з заданими властивостями, а і вирішує проблему утилізації основного відходу содового виробництва – дистилерної рідини.

В основі осадження карбонату кальцію з водних розчинів лежить процес кристалізації. Тому з метою встановлення механізму утворення осаду карбонату кальцію необхідно визначити кінетичні закономірності процесу кристалізації  $\text{CaCO}_3$ . Спираючись на отримані експериментальні данні, буде розроблена принципова апаратурно-технологічна схему виробництва та виконана техніко-економічна оцінка запропонованого способу виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію.

Об'єкт дослідження – процес кристалізації карбонату кальцію з відходів содового виробництва.

Предмет дослідження – кінетичні закономірності процесу кристалізації карбонату кальцію з рідких відходів виробництва кальцинованої соди аміачним способом.

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	<i>Обґрунтування вибраного напрямку роботи</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Удодова</i>						20	99
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>					<i>СНУ ім. В. Даля</i>		
<i>Консультант</i>						<i>каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав.каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

### 3 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

#### 3.1 Фізико-хімічні властивості речовин, що використовуються в роботі

З огляду на результати аналітичного огляду літературних джерел в даній роботі запропонований спосіб виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію з розчинів, які містять солі  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В якості сировини для одержання продукту використовуватимуться відходи содових виробництв:

1. дистилерна рідина, що утворюється на стадії регенерації аміаку з фільтрової рідини в процесі одержання кальцинованої соди;
2. надлишковий маточний розчин виробництва очищеного гідрокарбонату натрію.

Ці обидві речовини не знаходять подальшого використання в циклі відповідних виробництв і перекачуються до великих земляних відстійників-накопичувачів, тим самим створюючи екологічну небезпеку навколишньому середовищу.

Якісна характеристика відходів згідно технологічних регламентів содових виробництв наведено в табл. 3.1 і 3.2 [20].

Таблиця 3.1 – Характеристика освітленої дистилерної рідини

Хімічний склад	н.п.	г/дм <sup>3</sup>	% мас.
$\text{CaCl}_2$	53,98	149,77	12,90
$\text{NaCl}$	23,88	69,78	6,01
$\text{CaSO}_4$	1,71	5,81	0,50
$\text{MgCl}_2$	1,03	2,44	0,21
$\text{NH}_3$	0,047	0,040	0,0034

$\rho = 1161 \text{ кг/м}^3$      $T = 90-95^\circ\text{C}$

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арку</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Удодова</i>				<i>Теоретична частина</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						21	99
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав.каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

Таблиця 3.2 – Характеристика надлишкового маточного розчину

Хімічний склад	н.п.	г/дм <sup>3</sup>	% мас.
NaHCO <sub>3</sub>	35	145,25	12,95
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	52,99	4,72
NaCl	1,8	5,26	0,47
ρ = 1122 кг/м <sup>3</sup> T = 70-75°C			

Хімічно осаджений карбонат кальцію – це біла поліморфна кристалічна речовина, яка практично не розчиняється у воді. Безводний карбонат кальцію існує в вигляді трьох модифікацій, з яких: кальцит є термодинамічно стабільною, а арагоніт і ватерит – нестійкими фазами.

Кальцит – це стійкий за звичайних умов різновид карбонату кальцію. Кристали кальциту мають форму ромбоєдрів із гексагональною решіткою, щільність 2,710 г/см<sup>3</sup> (20°C).

Арагоніт (λ-CaCO<sub>3</sub>) – представляє собою термодинамічно нестійку за звичайних умов модифікацію карбонату кальцію. Кристали арагоніту мають голчасту форму з ромбічною решіткою, щільність 2,947 г/см<sup>3</sup> (25°C). За умов підвищених температур арагоніт достатньо швидко перетворюється в кальцит.

Ватерит (μ-CaCO<sub>3</sub>) – найменш стійка форма карбонату кальцію. Утворює кристали з гексагональною решіткою, щільність 2,540 г/см<sup>3</sup> (20°C). З розчинів ватерит випадає в вигляді сферолітів, які не мають правильного ограновування. Поступово зі швидкістю, яка підвищується із зростанням температури, ватерит перетворюється в арагоніт, а деколи в кальцит. Особливо швидко це відбувається в водних суспензіях у присутності деяких речовин: характерних кислот або іонів хлору.

Крім відзначених вище безводних модифікацій, хімічно осаджений карбонат кальцію може утворювати ряд кристалогідратів, які містять 1, 2, 3, 5 і 6 молекул води. Кристалогідрати хімічно осадженого карбонату кальцію

осаджуються з розчинів при температурах 1-3°C, тому за звичайних технологічних умов виробництва утворення їх не можливе [21].

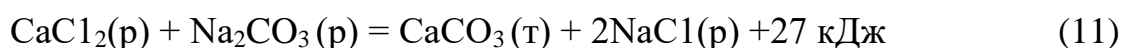
Показники якості хімічно осадженого карбонату кальцію згідно ГОСТ 8253-79 наведені в табл. 3.3 [22].

Таблиця 3.3 – ГОСТ 8253-79. Мел химически осажженный. Технические условия

Показник якості	Норма	
	I сорт	II сорт
Білизна, %, не менш	93	Не норм.
Масова частка, %:		
карбонатів кальцію та магнію в перерахунку на CaCO <sub>3</sub> , не менш	98,3	97,0
вільного луку в перерахунку на CaO, не більш	0,03	0,05
речовин, які не розчиняються у соляній кислоті, не більш	0,1	0,3
в тому числі піску, не більш	0,014	Не норм.
полуторних оксидів заліза та алюмінію, не більш	0,4	0,7
в тому числі заліза в перерахунку на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не більш	0,1	0,3
марганцю, не більш	0,01	Не норм.
міді, не більш	0,0005	Те ж
вологи, не більш	0,5	1,5
Залишок після просіву на ситі з сіткою № 0045К, %, не більш	0,4	1,0
Насипна густина, г/см <sup>3</sup> , не більш	0,25	0,4

### 3.2 Кінетика процесу кристалізації карбонату кальцію з водних розчинів

Процес одержання хімічно осадженого карбонату кальцію з дистилерної рідини та надлишкового маточного розчину описується наступними хімічними рівняннями:



В основі осадження карбонату кальцію з водних розчинів лежить процес кристалізації, який складається з наступних етапів: утворення пересиченого розчину, появи зародків, росту кристалів та їх перекристалізація. Черговість окремих етапів у часі може бути різною. Вони або йдуть один за одним, або тривають одночасно, поєднуючись між собою.

До основних кінетичних характеристик процесу кристалізації належать ступінь пересичення розчину, час індукційного періоду, швидкість процесу кристалізації, константа швидкості та порядок реакції.

Ступінь пересичення розчину є рушійною силою процесу кристалізації. При зростанні останньої утворення осаду відбувається швидше. Пересичення розчину створюється за рахунок проведення хімічних реакцій (11, 12), які забезпечують утворення достатньої кількості  $\text{CaCO}_3$  для початку та подальшого росту його кристалів. Концентрації вихідних розчинів (освітленої дистилерної рідини та надлишкового маточного розчину) достатні для того, щоб вміст карбонату кальцію у рідинній фазі був більше рівноважного, і розчин ставав перенасиченим по відношенню до нього.

Однією з характеристик ступеня пересичення розчину є коефіцієнт пересичення  $\gamma$ , який описується рівнянням:

$$\gamma = \frac{C}{C_p}, \quad (13)$$

де  $C$  – концентрація розчиненої речовини в даний момент часу;

$C_p$  – рівноважна концентрація розчиненої речовини або її розчинність.

Створення пересиченого розчину за рахунок хімічної взаємодії має одну особливість, яка полягає в тому, що кристалізація відбувається не з двохкомпонентної системи, а на фоні розчину інших солей: розчин хлориду натрію, який утворюється під час здійснення процесу осадження, а також надходить разом з освітленою дистилерною рідиною. Наявність цієї речовини значно впливає на розчинність карбонату кальцію. Тому при визначенні

						Арк
					ДР.12.01.ПЗ	24
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

коефіцієнта пересичення враховується дія цього розчину на рівноважну концентрацію  $\text{CaCO}_3$ .

Однією з стадій процесу фазового перетворення є період прихованої кристалізації, коли безпосередньо утворення нової фази не відбувається. Цей період має назву латентного або індукційного ( $t_{\text{інд}}$ ). Тривалість індукційного періоду може коливатися від часток секунди до декілька місяців або років, і залежить від ступеня пересичення розчину та інтенсивності його перемішування. Чим інтенсивніше відбувається перемішування розчину, тим коротше період індукції.

Швидкість процесу кристалізації  $\omega$  при інших рівних умовах залежить від сумарної площини поверхні часток  $F$  і абсолютного пересичення розчину  $\Delta C$  та виражається у вигляді функції:

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = k \cdot F \cdot \Delta C^n, \quad (14)$$

де  $k$  – константа швидкості процесу кристалізації;

$n$  – порядок реакції.

Абсолютне пересичення розчину дорівнює  $\Delta C = C - C_p$ .

Кінетика кристалізації в багатокомпонентних системах, як правило, вивчається на основі даних про зміну концентрації розчину протягом відповідних проміжків часу шляхом послідовного відбору проб рідинної фази та аналізу їх на вміст розчиненої речовини. Особливість розрахунків кінетичних характеристик полягає в тому, що вони пов'язані між собою, і тому, як правило, їх значення можна встановити одночасно.

Процес утворення осаду хімічно осадженої крейди шляхом проведення хімічної реакції між дистилерною рідиною та надлишковим маточним розчином при інтенсивному перемішуванні і високому коефіцієнті пересичення відбувається дуже швидко. Тому встановлення залежності  $C = f(t)$

						Арк
					ДР.12.01.ПЗ	25
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

та загальної поверхні кристалів в цьому випадку пов'язано з певними труднощами [23].

Досліджувати хід кристалізації можливо також шляхом електрохімічних, оптичних, калориметричних та деяких інших методів. Але вони в основному використовуються за умов двокомпонентної системи.

У даній роботі кінетика процесу кристалізації карбонату кальцію вивчатиметься шляхом встановлення залежності ступенів осадження реагуючих речовин від часу при стехіометричному співвідношенні вихідних реагентів і температурах 50, 70, 90°C. Ступінь осадження визначається відповідно до результатів аналізів фільтрату на залишковий вміст у ньому іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  і розраховується за формулою:

$$\alpha = \frac{C_i - \tilde{N}_e}{\tilde{N}_i} \cdot 100\% , \quad (15)$$

де  $\alpha$  – ступінь осадження іону, %;

$C_{\text{п}}$  – концентрація іону в вихідному розчині, г/дм<sup>3</sup>;

$C_{\text{к}}$  – залишкова концентрація іону в фільтраті, г/дм<sup>3</sup>.

На основі отриманих даних будуються графічні залежності ступеня осадження кожного іону від часу та температури процесу осадження [2].

Оскільки обмінні реакції (11, 12) протікають практично миттєво, то повнота осадження карбонату кальцію за даних умов визначатиметься добутком розчинності осаду, що утворюється. Добуток розчинності  $\text{CaCO}_3$  у воді становить приблизно  $0,5-1 \cdot 10^{-8}$ . Розчинність карбонату кальцію в воді при контакті зі звичайним повітрям ( $p_{\text{CO}_2} = 0,32 \cdot 10^{-4}$  МПа) за умов різних температур наведено в табл. 3.4.

									Арк
									26
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					



Таблиця 3.4 – Розчинність карбонату кальцію у воді

Температура, °С	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Розчинність CaCO <sub>3</sub> , г/дм <sup>3</sup>	0,081	0,070	0,065	0,052	0,044	0,038	0,033	0,028	0,024	0,021	0,018

З даних табл. 3.4 можна побачити, що розчинність CaCO<sub>3</sub> у воді зменшується при підвищенні температури. Тобто, карбонат кальцію відноситься до речовин зі зворотною розчинністю.

Явище зворотної розчинності має місце у випадках, коли речовина розчиняється у своєму близькому до насичення розчині з виділенням тепла (екзотермічний ефект). Тому розчини таких речовин починають кристалізуватися не при охолодженні розчину, а під час його підігріву.

Розчинність карбонату кальцію при невеликому вмісті NaCl помітно вище, ніж у воді. При збільшенні концентрації хлориду натрію розчинність CaCO<sub>3</sub> зменшується. Але навіть при концентрації NaCl близької до насичення розчинність карбонату кальцію залишається вище ніж у воді.

Здатність підвищувати розчинність будь-якої речовини характерна для деяких солей з великими аніонами, або катіонами, які самі по собі мають значну розчинність у воді. Прикладом таких “гідротропних” солей як раз виступає хлорид натрію. Явище підвищення розчинності іноді називають “гідротропізмом”.

Вплив солей електролітів на зміну розчинності будь-якої речовини у воді описується наступним рівнянням:

$$\lg \frac{C}{C^*} = -K \cdot C_c, \quad (16)$$

де  $C$ ,  $C^*$  – рівноважні насичені концентрації даної речовини у розчині, що містить електроліт, та чистому розчині відповідно за умов даної температури, г/моль;

											Арк
											27
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.12.01.ПЗ						

$K$  – сольовий параметр;

$C_c$  – концентрація солі електроліту у розчині, г/моль.

Відношення  $C / C^*$  називається коефіцієнтом розчинності.

Рівняння (16) може бути використано як для встановлення ефекту “висалювання” (зменшення розчинності малорозчинних солей при наявності у розчині будь-яких домішок), так і для випадку підвищення розчинності речовини у присутності деяких електролітів, що має місце при осадженні карбонату кальцію. Однак, в цьому випадку сольовий параметр  $K$ , який для електроліту  $NaCl$  у водному розчині становить 0,17, має від’ємне значення.

Якщо перетворити рівняння (16), можна одержати залежність

$$\tilde{N} = \tilde{N}^* \cdot 10^{-K \cdot C_c}, \quad (17)$$

що вказує на те, що чим вище розчинність речовини у чистому розчиннику, тим більше її розчинність у потрібній системі [23].

У нашому випадку, якщо розчинність карбонату кальцію зменшується при зростанні температури у чистій воді, отже вона також буде знижуватися при підвищенні температури і у розчині хлориду натрію.

Таким чином, користуючись рівнянням (17), а також маючи відомості про розчинність  $CaCO_3$  у чистій воді при даній температурі та знаючи концентрацію  $NaCl$ , можна встановити розчинність карбонату кальцію в розчині хлориду натрію.

						Арк
						28
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.12.01.ПЗ	

## 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 4.1 Мета експерименту

Метою дослідження є визначення кінетичних характеристик процесу кристалізації карбонату кальцію з дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди аміачним способом та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, а саме виведення кінетичної моделі процесу кристалізації карбонату кальцію з вихідних розчинів та встановлення головних кінетичних характеристик – константи швидкості та порядку реакції).

### 4.2 Методика експерименту і опис експериментальної установки

Процес кристалізації карбонату кальцію буде здійснюватиметься при використанні вихідних розчинів з концентраціями компонентів, з якими вони утворюються в відповідних виробництвах. Це пояснюється тим, що розбавлення вихідних розчинів у будь-яку кількість разів призводить до одержання осадів карбонату кальцію з високою насипною густиною, а збільшення концентрації можливо досягти шляхом випарювання, що потребує значних енергетичних витрат та призведе до ускладнення технологічної схеми одержання хімічно осадженого карбонату кальцію.

Утворення осаду карбонату кальцію проводитиметься за умови стехіометричного співвідношення вихідних реагентів, оскільки мольне співвідношення реагуючих речовин незначно впливає на якість одержаного хімічного осадженого карбонату кальцію. Крім того, об'єми надлишкового маточного розчину, що утворюються в виробництві очищеного гідрокарбонату натрію, набагато менші ніж потрібно для повної утилізації відповідних об'ємів дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди.

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Удодова</i>				<i>Експериментальна частина</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						29	99
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-193м</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав.каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

Процес кристалізації карбонату кальцію буде досліджуватися при температурах 50, 70, 90°C. Нижня температурна межа процесу була вибрана відповідно до політерми розчинності в системі  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Це пояснюється тим, що в розчиненому вигляді карбонат і гідрокарбонат натрію, масова частка яких становить 4,72 і 12,95% відповідно, можуть одночасно існувати тільки при температурі вище 35-50°C. В іншому випадку ці солі кристалізуються, що буде впливати на повноту процесу осадження та якість одержаного хімічно осадженого карбонату кальцію.

Час процесу утворення осаду карбонату кальцію буде становити від 1 до 10 хв., аби уникнути перекристалізації та зростання частинок карбонату кальцію результатом чого є утворення грубодисперсного осаду. За початок процесу приймається момент початку змішування вихідних реагентів, а за кінець – повну їх витрату за встановлений час.

Експериментальна установка, що була створена для проведення досліджень, представлена на рис. 4.1.

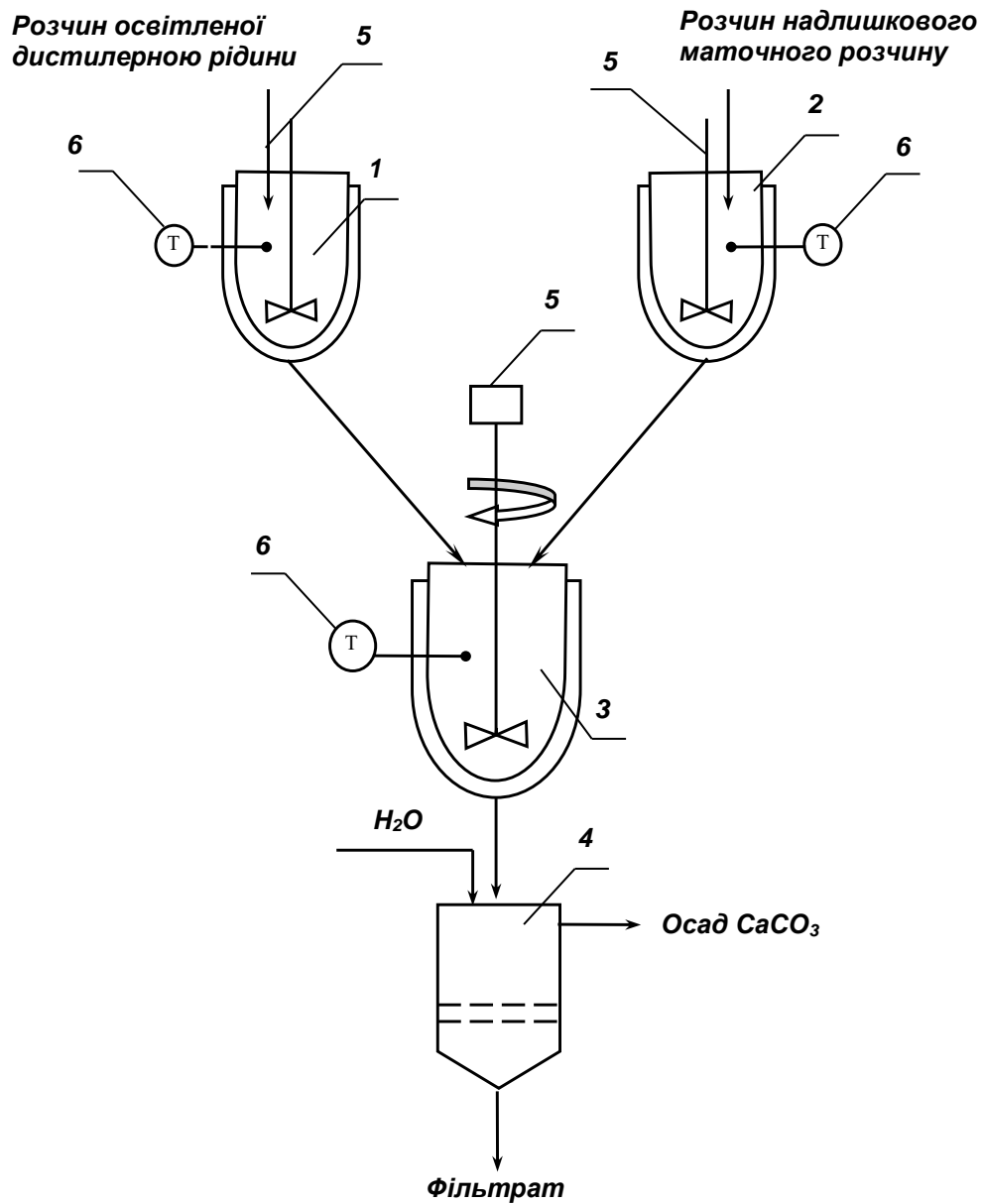
Кристалізація карбонату кальцію відбувається в реакторі-осаджувачі (поз. 3), до якого одночасно подаються освітлена дистилерна рідина та надлишковий маточний розчин, що попередньо підігріваються до відповідної температури в збірниках (поз. 1, 2). Утворення осаду карбонату кальцію відбувається в заданому температурному режимі при постійному перемішуванні реакційної суміші за допомогою механічної мішалки (поз. 5), число обертів якої становить 500 об./хв. Температура вихідних розчинів та реакційного середовища контролюється ртутними термометрами (поз. 6).

Після завершення процесу кристалізації суспензія хімічно осадженого карбонату кальцію направляється на фільтрацію. Відділення осаду карбонату кальцію від маточного розчину відбувається на вакуум-фільтрі (поз. 4), який складається з вакуум-насосу, колби Бунзена та фільтрувальної лійки Бюхнера. Одержаний осад відмивається на фільтрі дистильованою водою від іонів

									Лист
									30
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

хлору, а потім висушується в сушильній шафі при температурі 110-115°C до постійної маси.

Отриманий після фільтрації маточний розчин аналізується на вміст іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$ .



1, 2 – збірник, 3 – реактор-осаджувач, 4 – вакуум-фільтр, 5 – механічна мішалка, 6 – ртутний термометр

Рисунок 4.1 – Схема експериментальної установки для кристалізації карбонату кальцію

### 4.3 Методика аналізів

Аналізи маточного розчину, що був отриманий після проведення процесу фільтрації, проводяться за допомогою наступних реактивів і матеріалів.

Для приготування розчинів для титрування використовуються фіксанали трилону Б марки ч.д.а. (ГОСТ 10652-73), хлоридної кислоти марки х.ч. (ГОСТ 3118-77).

Допоміжні розчини готуються на основі гідроксиду калію марки ч. (ГОСТ 24363-80), гідроксиду натрію марки х.ч. (ГОСТ 4328-77), хлориду барію марки ч. (ГОСТ 4108-72).

В якості індикаторів було використано метиловий червоний марки ч.д.а (ТУ 6-09-4070-75), метиловий оранжевий марки ч.д.а. (ТУ 6-09-6437-69), мурексид марки ч.д.а. (ТУ 6-09-1254-64), фенолфталеїн марки ч. (ТУ 6-09-844-63).

Розчини та індикатори готуються за допомогою дистильованої води (ГОСТ 4517-87). В приготуванні деяких індикаторів використовувався спирт етиловий ректифікаційний технічний (ГОСТ 18300-87).

#### 4.3.1 Визначення іонів $\text{Ca}^{2+}$ в фільтраті

Встановлення концентрації іонів кальцію в фільтраті виконується комплексометричним методом, що ґрунтується на взаємодії  $\text{Ca}^{2+}$  з індикатором у лужному середовищі з утворенням забарвленої комплексної сполуки.

10 см<sup>3</sup> фільтрату, що вимірюється піпеткою, поміщають до конічної колби місткістю 250 см<sup>3</sup>, куди додається 1 крапля індикатора метилового червоного. Вміст колби нейтралізується 1Н розчином хлоридної кислоти до встановлення рожевого забарвлення розчину. Об'єм розчину доводиться до

									Лист
									32
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

100 см<sup>3</sup> дистильованою водою, після чого додається 10 см<sup>3</sup> 2Н розчину гідроксиду калію та додається 0,1 г сухої суміші індикатора мурексида. Отриманий розчин титрується з бюретки 0,1Н розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину від малинового до бузкового.

Концентрацію іонів кальцію в фільтраті  $\tilde{N}(\tilde{N}a^{2+})$  в нормальних поділках (н. п.) розраховується за формулою

$$\tilde{N}(\tilde{N}a^{2+}) = \frac{V_1 \cdot K \cdot 20}{V \cdot 10}, \quad (18)$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1Н розчину трилону Б, що витрачається на титрування іонів кальцію, см<sup>3</sup>;

$K$  – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину трилону Б точно до 0,1Н;

$V$  – об'єм фільтрату, який було взято для проведення аналізу, см<sup>3</sup>;

$\frac{1}{20}$  – молярної маси еквіваленту кальцію в 1 дм<sup>3</sup> розчину, що відповідає 1 н.п.;

$\frac{1}{10}$  – концентрація розчину трилону Б (0,1Н).

За результат аналізу приймається середнє арифметичне результатів двох паралельних вимірювань, абсолютне розходження між якими не перевищує 0,8-1,0 н.п [23].

#### 4.3.2 Визначення іонів $HCO_3^-$ та $CO_3^{2-}$ в фільтраті

5 см<sup>3</sup> фільтрату відбирають піпеткою і переносять до двох конічних колб місткістю 500 см<sup>3</sup>, куди приливають по 25-30 см<sup>3</sup> дистильованої води. До однієї колби додають 3-4 краплі розчину метилового оранжевого, після чого її вміст титрують 1Н розчином хлоридної кислоти до зміни забарвлення індикатора з жовтого у рожевий ( $V_1$ ). До другої колби з бюретки приливають

					ДР.12.01.ПЗ	Лист
						33
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

10 см<sup>3</sup> 1Н розчину гідроксиду натрію, після чого вміст колби підігривають до кипіння. До гарячого розчину приливають 25 см<sup>3</sup> розчину хлориду барію з масовою часткою 20%. Одержаний розчин ретельно перемішують, колбу закривають кришкою і залишають у спокої на 5 хвилин. Потім до колби додають 3-4 краплі розчину фенолфталеїну, і її вміст титрують 1Н розчином хлоридної кислоти до зникнення рожевого забарвлення індикатора (V<sub>2</sub>). Одночасно за цих самих умов проводиться холостий дослід без додавання розчинів гідроксиду натрію і хлориду барію (V<sub>3</sub>).

Концентрація гідрокарбонатних іонів  $\tilde{N}(\text{HCO}_3^-)$  в н.п. у фільтраті визначається за формулою

$$\tilde{N}(\text{HCO}_3^-) = \frac{(V_3 - V_2) \cdot K \cdot 20}{V} \quad (19)$$

Вміст карбонатних іонів  $c(\text{CO}_3^{2-})$  в н.п. у фільтраті розраховується відповідно до рівняння

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{V_1 \cdot K \cdot 20}{V} - c(\text{HCO}_3^-) \quad (20)$$

де V<sub>1</sub> – об'єм 1Н розчину хлоридної кислоти, що витрачається на титрування за метиловим оранжевим, см<sup>3</sup>;

V<sub>2</sub> – об'єм 1Н розчину хлоридної кислоти, який витрачається на титрування за фенолфталеїном, см<sup>3</sup>;

V<sub>3</sub> – об'єм 1Н розчину хлоридної кислоти, що витрачається на титрування в холостому опиті, см<sup>3</sup>;

V – об'єм фільтрату, який було взято для проведення аналізу, см<sup>3</sup>;

K – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину соляної кислоти точно до 1Н;

$\frac{1}{20}$  – молярної маси еквіваленту іонів HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> та CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в 1 дм<sup>3</sup> розчину, що

відповідає 1 н.п.



За результат аналізу приймається середнє арифметичне результатів двох паралельних вимірювань, абсолютне розходження між якими не перевищує 1,0 н.п.

У содовому виробництві концентрація солей у розчинах вимірюється у н.п. (нормальні поділки) – це 1/20 моль-еквівалента компонента в 1 дм<sup>3</sup> розчину. Для перерахунку н.п. в г/дм<sup>3</sup> використовуються спеціальні формули [23].

#### 4.4 Результати експерименту і їх обговорення

Кінетика процесу кристалізації карбонату кальцію досліджується шляхом встановлення залежності ступенів осадження реагуючих речовин від часу при стехіометричному співвідношенні вихідних реагентів і температурах 50, 70, 90°C. Ступінь осадження визначається відповідно до результатів аналізів фільтрату на залишковий вміст у ньому іонів Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> та CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> і розраховується за формулою:

$$\alpha = \frac{C_i - \tilde{N}_e}{\tilde{N}_i} \cdot 100\% ,$$

де  $\alpha$  – ступінь осадження іону, %;

$C_{\text{п}}$  – концентрація іону в вихідному розчині, г/дм<sup>3</sup>;

$C_{\text{к}}$  – залишкова концентрація іону в фільтраті, г/дм<sup>3</sup>.

На основі отриманих розрахункових даних було побудовано графічні залежності ступеня осадження кожного іону від часу та температури процесу осадження, які представлено на рис. 4.1-4.3.

Аналіз графічних даних показав, що підвищення температури процесу призводить до збільшення ступеня осадження як іонів Ca<sup>2+</sup>, які містяться в освітленій дистилерній рідині, так й іонів HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> та CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, що входять до складу надлишкового маточного розчину. Це в свою чергу свідчить про те, що

залишкові концентрації відповідних іонів у фільтраті зменшуються за умов підвищених температур. Тобто високі температури сприяють більш повному осадженню вихідних речовин за більш короткий проміжок часу.

Це можна пояснити тим, що обмінна реакція утворення молекул карбонату кальцію відповідно до хімічних рівнянь (11) і (12) проходить практично миттєво. Тому після змішування вихідних реагентів швидкість досягнення хімічної рівноваги визначатиметься швидкістю переходу молекул, що утворились, у тверду фазу, а повнота зв'язування іонів кальцію – розчинністю карбонату кальцію в розчині хлориду натрію при відповідній температурі.

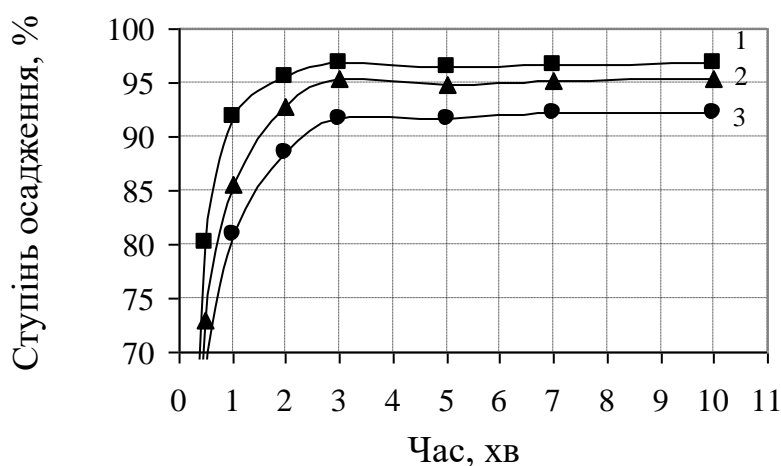


Рисунок 4.1 – Залежність ступеня осадження іонів Ca<sup>2+</sup> від часу при температурі: 1 – 90°C; 2 – 70°C; 3 – 50°C

Розчинність карбонату кальцію в розчині хлориду натрію з різною концентрацією зменшується при підвищенні температури. Крім цього, карбонат кальцію схильний до утворення пересичених метастабільних розчинів, встановлення істинної рівноваги яких може тривати протягом багатьох годин. А високі температури та інтенсивне перемішування реакційного середовища прискорює усунення ступеня пересичення розчину. А це в свою чергу сприяє більш повному виділенню хімічно осадженого карбонату кальцію в вигляді кристалічного осаду.

Час проведення процесу кристалізації визначатиметься необхідним ступенем осадження вихідних речовин, а також якістю одержаного карбонату кальцію. Аналіз графічних даних вказує на те, що протягом 3 хв. можливо досягти максимального ступеня осадження всіх іонів за даних умов. Подальше збільшення часу не призводить до його підвищення.

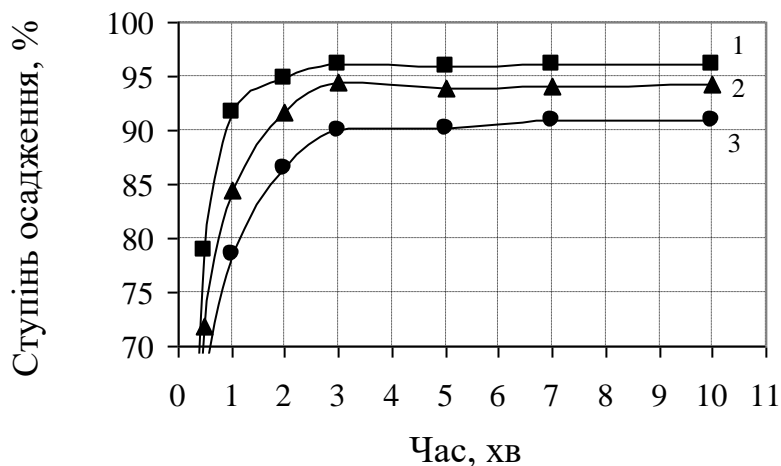


Рисунок 4.2 – Залежність ступеня осадження іонів  $\text{HCO}_3^-$  від часу при температурі: 1 –  $90^\circ\text{C}$ ; 2 –  $70^\circ\text{C}$ ; 3 –  $50^\circ\text{C}$

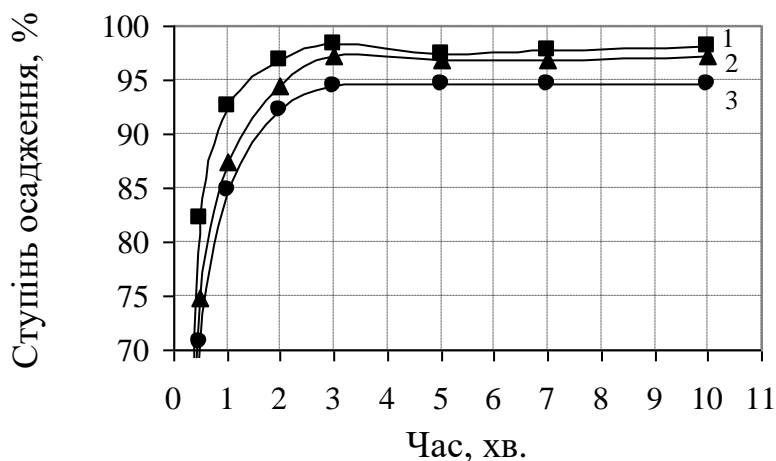


Рисунок 4.3 – Залежність ступеня осадження іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  від часу при температурі: 1 –  $90^\circ\text{C}$ ; 2 –  $70^\circ\text{C}$ ; 3 –  $50^\circ\text{C}$

Під час здійснення процесу кристалізації карбонату кальцію при стехіометричному співвідношенні вихідних реагентів і температурах від 50 до 90°C ступені осадження іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  взаємопов'язані між собою, що можна побачити на рис. 4.4-4.6.

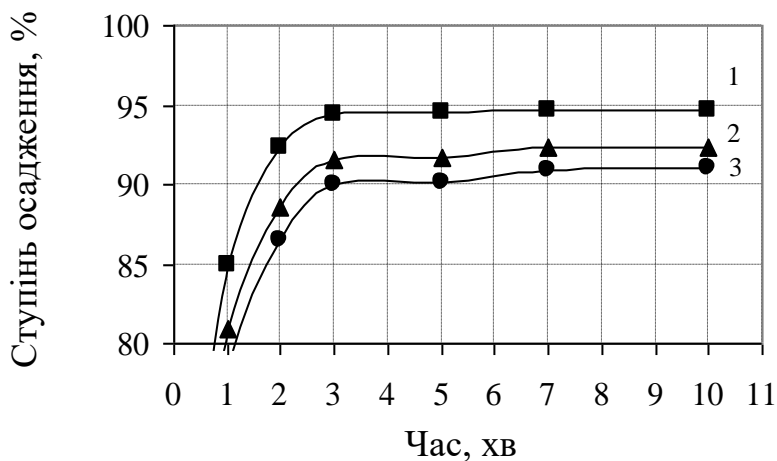


Рисунок 4.4 – Залежність ступенів осадження іонів від часу при 50°C:

1 –  $\text{CO}_3^{2-}$ ; 2 –  $\text{Ca}^{2+}$ ; 3 –  $\text{HCO}_3^-$

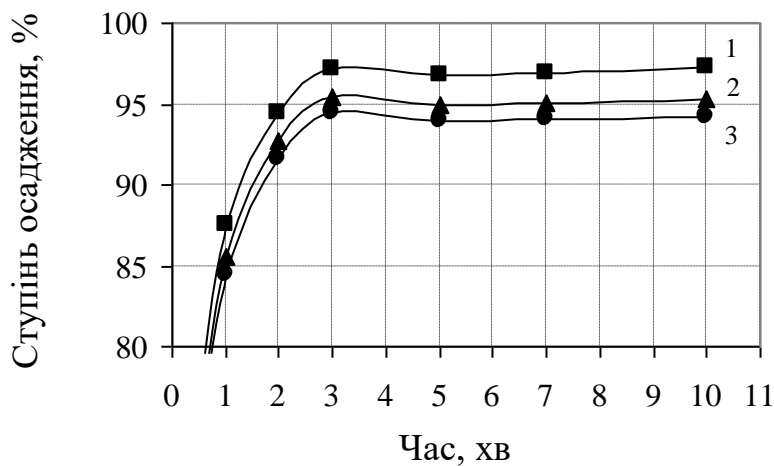


Рисунок 4.5 – Залежність ступенів осадження іонів від часу при 70°C:

1 –  $\text{CO}_3^{2-}$ ; 2 –  $\text{Ca}^{2+}$ ; 3 –  $\text{HCO}_3^-$

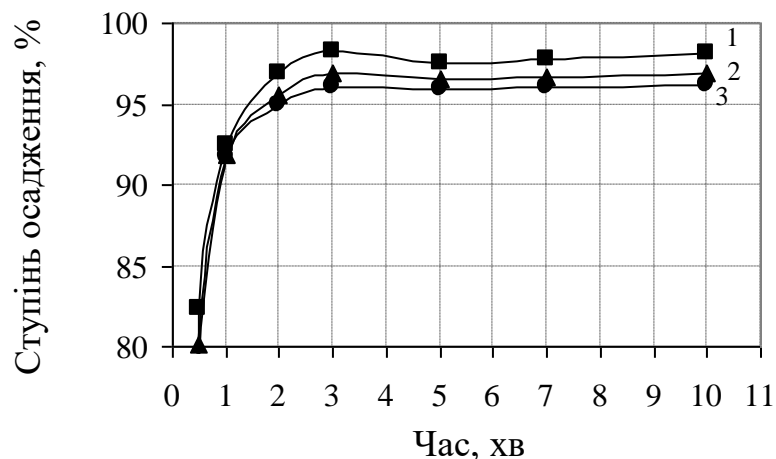


Рисунок 4.6 – Залежність ступенів осадження іонів від часу при 90°C:

1 – CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; 2 – Ca<sup>2+</sup>; 3 – HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Як видно з наведених даних ступінь осадження карбонатного іону в кожному окремому випадку завжди вище ступеня осадження гідрокарбонатного іону. Це можна пояснити більш високою розчинністю кислої солі кальцію порівняно з основною сіллю – CaCO<sub>3</sub>. Крім цього, підвищення ступеня осадження гідрокарбонатних іонів при зростанні температури пов'язано з тим, що за цих умов розчинність Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> зменшується. Це відбувається за рахунок розкладання кислої солі з утворенням CaCO<sub>3</sub> та діоксиду вуглецю відповідно до хімічної реакції (12).

Чітка взаємозалежність ступенів осадження свідчить про однаковий закон осадження всіх іонів і надає можливість створення єдиної моделі, яка буде описувати кінетику процесу утворення карбонату кальцію.

Виведення кінетичної моделі процесу кристалізації карбонату кальцію з вихідних розчинів та встановлення головних кінетичних характеристик (константи швидкості та порядку реакції) здійснюється з застосуванням загальних рівнянь кінетики хімічних реакцій. Формальне застосування цих рівнянь дає позитивний результат при описі процесів кристалізації. Причому, в ролі концентрації реагуючих речовин використовується пересичення розчину, що є рушійною силою при утворенні осаду.

У загальному вигляді швидкість осадження речовини описується рівнянням:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{d(\Delta - x)}{dt} = k \cdot (\Delta C - x)^n, \quad (21)$$

де  $x$  – кількість осадженої речовини до моменту часу  $\tau$  в одиниці об'єму розчину, моль/дм<sup>3</sup>;

$\Delta C$  – абсолютне пересичення вихідного розчину, моль/дм<sup>3</sup>;

$k$  – константа швидкості;

$n$  – порядок реакції.

Відомо, що кристалізація може протікати відповідно до рівняння як першого, так і другого порядку. Порядок реакції залежатиме від природи солі, що осаджується, температури, ступеня перемішування розчину та наявності домішок. У зв'язку з тим, що швидкість процесу визначається сумою факторів на підставі загальних відомостей про гідродинамічні умови і дані про ступінь пересичення розчину неможливо сказати, якому порядку відповідатиме процес осадження.

Для визначення порядку реакції необхідно розрахувати константу швидкості процесу для кожного можливого випадку ( $n = 1$  і  $n = 2$ ). Порядок реакції буде вибрано правильно, якщо значення константи швидкості  $k$  при даній постійній температурі не буде змінюватися протягом часу. За цих умов середня відносна похибка розрахунків  $\bar{\delta}$  не повинна перевищувати 10%.

Для порядку реакції  $n = 1$  рівняння швидкості має вигляд:

$$- \frac{d(\Delta - x)}{dt} = k \cdot (\Delta C - x). \quad (22)$$

Після розділення перемінних та їх інтегрування у межах від 0 до  $\tau$  та 0 до  $x$  одержуємо вираз для константи швидкості реакції першого порядку:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\Delta C}{\Delta C - x} \quad (23)$$

В нашому випадку абсолютне пересичення вихідного розчину (освітленої дистилерної рідини)  $\Delta C$  відповідно до іонів кальцію з урахуванням даних табл. 4.1 дорівнює 1,35 моль/дм<sup>3</sup>.

Оскільки у нас немає даних відносно  $x$ , то виразимо його через ступінь осадження  $\alpha$ .

$$x = \Delta C \cdot \alpha \quad (24)$$

Таблиця 4.1 – Розчинність карбонату кальцію в розчині хлориду натрію

Температура, °С	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Розчинність CaCO <sub>3</sub> , г/дм <sup>3</sup>	0,172	0,148	0,138	0,110	0,093	0,081	0,069	0,059	0,051	0,044	0,038

Тоді рівняння, що описує константу швидкості набуває вигляду:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1 - \alpha} \quad (25)$$

Значення ступенів осадження іонів кальцію за умов різних температур наведено у табл. 4.2. Для проведення розрахунків було обрано експериментальні дані, що стосуються часу від 0 до 3-х хвилин. Саме на цьому відрізку процес проходить найбільш інтенсивно. Після 3-х хвилин ступінь осадження карбонату кальцію, а отже і швидкість процесу практично не змінюються протягом часу (рис. 4.1).

Результати розрахунків значень констант швидкості кінетичного рівняння першого порядку за умов різного часу згідно рівняння (25) при температурах 50, 70, 90°C відповідно представлено у табл. 4.3.

Таблиця 4.2 – Залежність ступеня осадження іонів  $\text{Ca}^{2+}$  від часу та температури процесу

Час, с	Ступінь осадження, д.о.		
	50°C	70°C	90°C
30	0,676	0,729	0,801
60	0,809	0,856	0,919
120	0,886	0,927	0,956
180	0,916	0,954	0,969

Таблиця 4.3 – Значення констант швидкості за умов  $n = 1$

Час, с	Константа швидкості, $k, \text{с}^{-1}$		
	50°C	70°C	90°C
30	0,0376	0,0435	0,0538
60	0,0276	0,0323	0,0419
120	0,0181	0,0218	0,0260
180	0,0138	0,0171	0,0193
Середнє значення константи швидкості, $\bar{k}, \text{с}^{-1}$	0,0243	0,0287	0,0353
Середня відносна похибка, $\bar{\delta}, \%$	34,3	32,2	35,8

Відносну похибку розрахунків визначали наступним чином:

$$\delta = \frac{k - \bar{k}}{\bar{k}} \cdot 100\%. \quad (26)$$

Дані табл. 4.3 показують, що значення констант швидкості для кінетичного рівняння першого порядку поступово зменшуються при збільшенні часу здійснення процесу осадження. Тобто  $k = f(\tau)$ , а середня відносна похибка  $\bar{\delta} > 10\%$ .

Взагалі систематичне зменшення константи швидкості протягом часу є ознакою заниження припустимого порядку реакції. Таким чином, можна



зробити висновок, що порядок реакції утворення хімічно осадженого карбонату кальцію віще за одиницю.

Для випадку  $n = 2$  швидкість процесу кристалізації карбонату кальцію описується наступним рівнянням:

$$-\frac{d(\Delta - x)}{dt} = k \cdot (\Delta C - x)^2. \quad (27)$$

Тоді константу швидкості можливо розрахувати за формулою:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left( \frac{1}{\Delta \tilde{N} - x} - \frac{1}{\Delta C} \right). \quad (28)$$

Враховуючи рівняння (24), вираз (28) приймає вигляд

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\Delta \tilde{N}} \cdot \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \quad (29)$$

Результати розрахунків константи швидкості відповідно до рівняння (29) наведено у табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Значення констант швидкості за умов  $n = 2$

Час, с	Константа швидкості, $k$ , моль <sup>-1</sup> ·дм <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup>		
	50°C	70°C	90°C
30	0,0517	0,0665	0,0994
60	0,0525	0,0733	0,1403
120	0,0477	0,0786	0,1343
180	0,0449	0,0854	0,1291
Середнє значення константи швидкості, $\bar{k}$ , моль <sup>-1</sup> ·дм <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup>	0,0492	0,0758	0,1258
Середня відносна похибка, $\bar{\delta}$ , %	5,9	7,9	10,4

Представлені у табл. 4.4 значення констант швидкості для кінетичного рівняння другого порядку практично не змінюються за умов різного часу процесу кристалізації. Це свідчить про те, що порядок реакції вибрано вірно, а кінетичне рівняння (27) адекватно експериментальним даним, що наведено у табл. 4.2.

Рівняння швидкості (27) у диференціальному вигляді не дуже зручне для користування на практиці. Перетворивши його у вигляді функції ступеня осадження карбонату кальцію від часу, температури та початкового пересичення вихідного розчину, можна отримати кінетичну модель процесу кристалізації карбонату кальцію, яка має наступний вигляд:

$$\alpha = \frac{k \cdot \tau \cdot \Delta C}{1 + k \cdot \tau \cdot \Delta C} \quad (30)$$

Таким чином, було встановлено, що процес кристалізації карбонату кальцію з освітленої дистилерної рідини та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію за умов стехіометричного співвідношення реагуючих речовин описується кінетичним рівнянням другого порядку згідно формулі (30), а значення констант швидкості при температурах 50, 70, 90°C складають 0,0492, 0,0758 та 0,1258 моль<sup>-1</sup>·дм<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup> відповідно.

Під час розроблення кінетичної моделі було одержано низку значень констант швидкості процесу кристалізації карбонату кальцію в залежності від температури, які дали можливість розрахувати енергію активації і оцінити область проходження процесу. Дія температури на константу швидкості описується рівнянням Ареніуса:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \quad (31)$$

де  $k$  – константа швидкості процесу;

$k_0$  – передекспоненціальний множник, що враховує дію різних факторів, які впливають на швидкість та не залежать від температури;

$E$  – енергія активації, кДж/моль;

$R$  – універсальна газова стала, що дорівнює 8,3143 Дж/(моль·К);

$T$  – температура, К.

Логарифмування рівняння (31) надає йому вигляду:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (32)$$

Для визначення енергії активації процесу кристалізації карбонату кальцію було побудовано графік у вигляді лінійної залежності логарифму константи швидкості від зворотної температури  $\ln k = f(1/T)$ , який наведено на рис. 4.7.

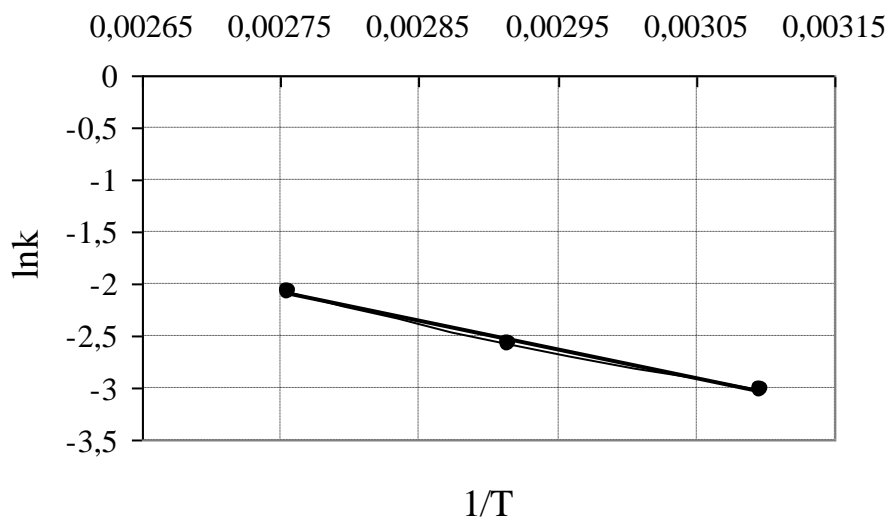


Рисунок 4.7 – Температурна залежність константи швидкості процесу кристалізації карбонату кальцію

На основі розрахунків було одержано емпіричне рівняння:

$$\ln k = 5,4664 - 2745,1 \frac{1}{T}. \quad (33)$$

Звідки  $E / R = 2745,1$  та  $\ln k_0 = 5,4664$ . Тоді передекспоненціальний множник дорівнюватиме  $k_0 = 236,6060 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , а енергія активації –  $E = 22,824 \text{ кДж/моль}$ .

Відповідно до рівняння (33) можливо розрахувати константу швидкості при оптимальній температурі процесу кристалізації карбонату кальцію  $83^\circ\text{C}$  ( $356\text{K}$ ), яка становитиме  $k = 0,1059 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Ступінь осадження хімічно осадженого карбонату кальцію за цих умов складатиме  $96,5\%$ .

Отримане значення енергії активації свідчить про те, що процес кристалізації карбонату кальцію з розчинів протікає в дифузійно-кінетичній (перехідній) області ( $E = 12,54\text{-}25,08 \text{ кДж/моль}$ ). Тобто, в цьому випадку швидкості дифузії (переносу розчиненої речовини з глибини розчину до поверхні зростаючого кристалу) та взаємодії на межі розподілу фаз (відкладення речовини, яка кристалізується, на поверхні кристалу) приблизно дорівнюють одна одній та обидві впливають на швидкість фазового перетворення. Таким чином, на кристалізацію впливатимуть ті фактори, які визначають перераховані вище процеси. До них належать температура, інтенсивність перемішування розчину, наявність у ньому домішок, ступінь пересичення розчину та т.п.

					ДР.12.01.ПЗ	Лист
						46
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

## 5 ПРИКЛАДНА ЧАСТИНА

### 5.1 Рекомендації з промислової реалізації результатів експерименту

Результати теоретичних та експериментальних досліджень дозволили розробити технологічну схему виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію з дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди аміачним способом та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, яка складається з наступних стадій:

1. відстій дистилерної рідини
2. змішування освітленої дистилерної рідини з маточним розчином;
3. фільтрація та промивка осаду хімічно осадженого карбонату кальцію;
4. сушка хімічно осадженого карбонату кальцію;
5. помел, розсів та затарювання готового продукту.

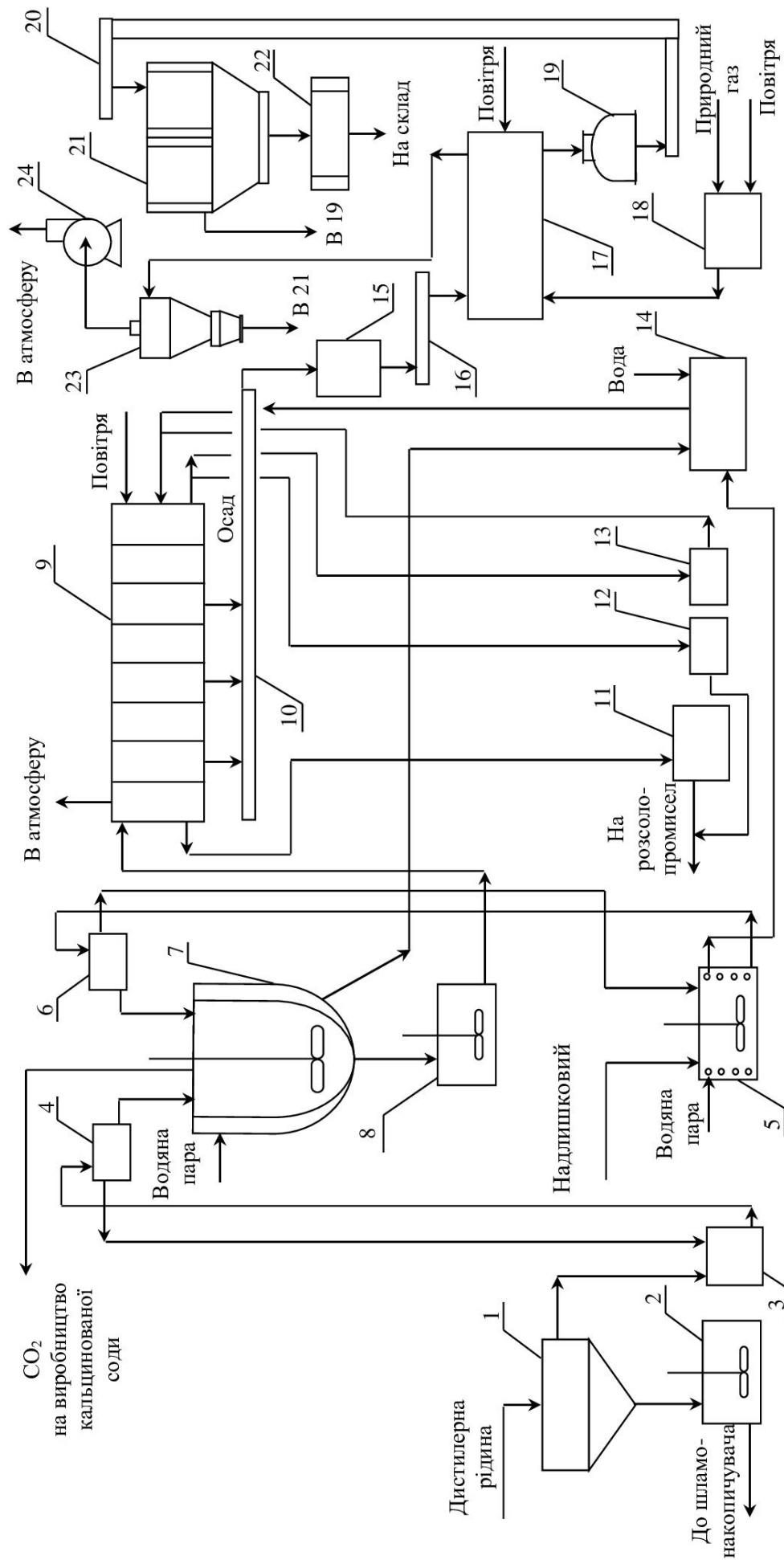
### 5.2 Опис рекомендованої технологічної схеми процесу

Технологічну схему виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію з зазначенням головного обладнання та технологічних параметрів наведено на рис. 5.1.

Дистилерна рідина, з масовою концентрацією нерозчинних частинок до 22,8 г/дм<sup>3</sup>, з виробництва кальцинованої соди надходить до відстійника (поз. 1) з температурою 90-95°C. Після відстою освітлена дистилерна рідина подається до збірника (поз. 3), а згущена тверда фаза (шлам) з співвідношенням Т : Р = 1 : 2 потрапляє до бака (поз. 2), звідки шламонасосом відкачується до шламонакопичувача содового виробництва.

Надлишковий маточний розчин з виробництва очищеного гідрокарбонату натрію з температурою 60-65°C надходить до збірника (поз. 5), який має змійовик для обігріву та механічну мішалку. Збірник розраховано на запас маточника на 1,5-2 години роботи виробництва хімічно осадженого

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	<i>Прикладна частина</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Удодова</i>						47	99
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>					<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Консультант</i>								
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав.каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							



1 – відстійник; 2, 8 – бак з мішалкою; 3 – збірник освітленої дистилерної рідини; 4, 6 – мірний бак; 5 – збірник надлишкового маточного розчину; 7 – реактор-осаджувач; 9 – камерний фільтрпрес; 10 – стрічковий транспортер; 11 – збірник фільтрату; 12 – збірник промфільтрату I; 13 – збірник конденсату; 14 – бункер-накопичувач; 15 – скребковий транспортер; 16 – шнекова розфасувальна машина; 17 – стрічкова сушарка; 18 – топка; 19 – дезінтегратор; 20 – ситобураг; 21 – циклон; 22 – димосос; 23 – циклон; 24 – димосос

Рисунок 5.1 – Принципова апаратурно-технологічна схема одержання хімічно осадженого карбонату кальцію

карбонату кальцію для компенсації можливості нерівномірності відкачки його з виробництва гідрокарбонату натрію. Температура в збірнику (поз. 5) підтримується в інтервалі 65-75°C за рахунок водяної пари, яка надходить до обігрівуючого змішувача.

Освітлена дистилерна рідина та надлишковий маточний розчин подаються до реактора-осаджувача (поз. 7) з мірних баків (поз. 4, 6) відповідно. Утворення осаду хімічно осадженого карбонату кальцію відбувається шляхом одночасного змішування вихідних реагентів при їх стехіометричному співвідношенні. Реактор-осаджувач працює у безперервному режимі, час перебування реагуючих розчинів складає 3 хв. Реактор має обігрівуючу оболонку для забезпечення температури ведення процесу в інтервалі 80-85°C. Обігрів здійснюється водяною парою. Реактор також обладнаний мішалкою (500 об./хв.), що забезпечує необхідний гідродинамічний режим в апараті.

Одержана після проведення процесу осадження суспензія хімічно осадженого карбонату кальцію надходить до бака з мішалкою (поз. 8), звідки відцентровим насосом подається на фільтрування, а діоксид вуглецю, що утворюється, виводиться з реактора та використовується в виробництві кальцинованої соди.

Відділення осаду хімічно осадженого карбонату кальцію від маточного розчину (фільтрату) здійснюється в камерних фільтрпресах (поз. 9), які працюють у циклічному режимі. Тривалість циклу складає 60 хв. Одночасно працюють два фільтрпреси, що забезпечує безперервну подачу вологого осаду хімічно осадженого карбонату кальцію до сушарки (поз. 17).

Відфільтрований осад накопичується у камерному просторі між плитами фільтру, а фільтрат поступає до збірника (поз. 11), звідки насосом відкачується на розсолотромисел.

									Арк
									49
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

У фільтрпресах (поз. 9) також відбувається двостадійна протитечійна промивка хімічно осадженого карбонату кальцію від іонів хлору, що містяться у фільтраті.

На першій стадії промивки використовується промисловий фільтрат II, отриманий після другої заключної промивки осаду водою, котрий подається насосом зі збірника (поз. 13). Одержаний при цьому міцний промисловий фільтрат I накопичується у збірнику (поз. 12), а потім разом з фільтратом направляється на розсолпромісел.

Друга заключна промивка осаду хімічно осадженого карбонату кальцію здійснюється за допомогою технічної води і конденсату. Конденсат надходить до збірника (поз. 14) з оболонки реактора-осаджувача (поз. 7) і зміювика збірника (поз. 5). Необхідна для промивки кількість технічної води додається до збірника (поз. 14), а потім насосом направляється до фільтру (поз. 9). Слабкий розчин (промисловий фільтрат II), який утворюється в результаті другої стадії промивки, збирається у збірнику (поз. 13).

Попередня просушка осаду хімічно осадженого карбонату кальцію в фільтрпресі (поз. 9) здійснюється стисненим повітрям, який після використання викидається в атмосферу.

Промитий і підсушений осад хімічно осадженого карбонату кальцію з вологістю приблизно 30%мас. за допомогою стрічкового транспортеру (поз. 10) надходить до бункера-накопичувача (поз. 15), звідки вологий хімічно осаджений карбонат кальцію скребковим транспортером (поз. 16) подається до стрічкової сушарки (поз. 17). Повне видалення вологи з осаду відбувається в сушарці при безпосередньому контакті матеріалу, що висушується, з топковими газами, під час руху хімічно осадженого карбонату кальцію уздовж сушильного коридору.

Топкові гази утворюються в топці (поз. 18) при згоранні природного газу в суміші з повітрям. Звідси теплоносій з температурою 400-420°C

						Арк
						50
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.12.01.ПЗ	



надходить до вентиляторів сушарки (поз. 17), які забезпечують його циркуляцію через перфоровану стрічку з продуктом, що підлягає процесу сушки.

Відпрацьовані топкові гази з температурою приблизно 200°C направляються до циклону (поз. 23) для очистки від пилу хімічно осадженого карбонату кальцію. Очищений газ димососом (поз. 24) викидається в атмосферу, а уловлений продукт потрапляє на розсів до апарата (поз. 21).

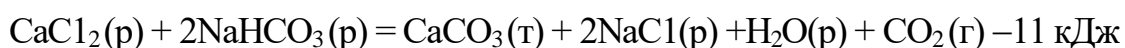
Висушений хімічно осаджений карбонат кальцію з температурою 135-138°C направляється на подрібнювання до дезінтегратора (поз. 19), звідки елеватором (поз. 20) подається на розсів до ситобурату (поз. 21). Відсів хімічно осадженого карбонату кальцію повертається на додатковий помел до дезінтегратора (поз. 19).

Затарювання готового продукту у закриті паперові мішки здійснюється шнековою розфасовувальною машиною (поз. 22), яка призначена для одночасного затарювання та зважування сипучих матеріалів.

### 5.3 Матеріальний і тепловий розрахунок

#### 5.3.1 Матеріальний розрахунок

Розрахунок матеріального балансу запропонованого способу одержання хімічно осадженого карбонату кальцію виконаний згідно результатів лабораторних досліджень з урахуванням складу та кількості вихідної сировини, рідинних і газових відходів, які використовуються або утворюються у виробництві. Розрахунки проводилися відповідно до основних стадій технологічної схеми за наступними рівняннями



						Арк
					ДР.12.01.ПЗ	51
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

Матеріальний розрахунок виконаний на 1 т хімічно осадженого карбонату кальцію.

Витрата  $\text{CaCl}_2$  для одержання 1 т хімічно осадженого карбонату кальцію складає

$$\frac{1000 \cdot 111}{100} = 1108,0 \text{ кг},$$

де 111 і 100 – молекулярна маса  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{CaCO}_3$  відповідно, кг/кмоль.

Враховуючи вміст  $\text{CaCl}_2$  в освітленій дистилерній рідині (12,9%мас.), кількість освітленої рідини, що подається на стадію осадження складатиме

$$\frac{1108 \cdot 100}{12,9} = 8589,0 \text{ кг} \quad \text{або} \quad \frac{8589}{1100} = 7,8 \text{ м}^3,$$

де 1100 – густина дистилерної рідини, кг/м<sup>3</sup>.

Визначимо кількість дистилерної рідини, що повинна надійти в відстійник.

Концентрація твердої фази в дистилерній рідині складає

$$\frac{22,8 \cdot 100}{1161 + 22,8} = 1,9\%,$$

де 22,8 – маса нерозчинних частинок в дистилерній рідині, кг/м<sup>3</sup>;

1161 – густина освітленої дистилерної рідини, кг/м<sup>3</sup>.

Для визначення концентрації твердої фази в згущеній частині припустимо, що вся тверда фаза переходить в згущену частину суспензії.

Зі шламом уходить 11% освітленої рідини. Тоді із 1 м<sup>3</sup> освітленої дистилерної рідини в шлам уходить:

$$1,11 \cdot 1161 \cdot 0,11 = 141,6 \text{ кг}.$$

									Арк
									52
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

В цій кількості шламу міститься 22,8 кг твердої фази. Сумарна маса освітленої рідини і шламу складає:

$$141,6 + 22,8 = 164,4 \text{ кг.}$$

Масова концентрація твердої фази в згущеній частині суспензії дорівнює:

$$\frac{22,8 \cdot 100}{164,4} = 14,4\%.$$

Кількість дистилерної рідини, що повинна надійти в відстійник складає:

$$\frac{8589}{1 - \frac{1,9}{14,1}} = 9872,0 \text{ єã.}$$

Тоді кількість шламу дорівнює

$$9872 - 8589 = 1283,0 \text{ кг.}$$

Сольовий склад освітленої дистилерної рідини наступний:

$\text{CaCl}_2$  1108,0 кг;

$\text{NaCl}$   $\frac{8589 \cdot 6,01}{100} = 516,2 \text{ єã};$

$\text{CaSO}_4$   $\frac{8589 \cdot 0,50}{100} = 42,9 \text{ єã};$

$\text{MgCl}_2$   $\frac{8589 \cdot 0,21}{100} = 18,0 \text{ єã.}$

Освітлена дистилерна рідина містить аміак в наступній кількості

$$\frac{8589 \cdot 0,0034}{100} = 0,3 \text{ єã.}$$

Вміст води в освітленій дистилерній рідині складає

$$8589,0 - 1108,0 - 516,2 - 42,9 - 18,0 - 0,3 = 6903,8 \text{ кг.}$$

Кількість  $\text{NaHCO}_3$ , що витрачається на реакцію, складає

									Арк
									53
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

$$\frac{1000 \cdot 2 \cdot 84}{10} = 1678,6 \text{ êã},$$

де 84 – молекулярна маса  $\text{NaHCO}_3$ , кг/кмоль.

Враховуючи вміст  $\text{NaHCO}_3$  в надлишковому маточному розчині (12,95%мас.), визначимо кількість останнього

$$\frac{1678,62 \cdot 100}{12,95} = 12962,0 \text{ êã} \quad \text{àáî} \quad \frac{12962}{1122} = 11,6 \text{ ì}^3,$$

де 1122 – густина надлишкового маточного розчину, кг/м<sup>3</sup>.

Тоді вміст  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{NaCl}$  в надлишковому маточному розчині буде наступний

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \frac{12962 \cdot 4,72}{100} = 611,8 \text{ êã};$$

$$\text{NaCl} \quad \frac{12962 \cdot 0,47}{100} = 60,9 \text{ êã}.$$

В надлишковому маточному розчині міститься води

$$12962,0 - 1678,6 - 611,8 - 60,9 = 10610,7 \text{ кг}.$$

Крім карбонату кальцію утворюється наступна кількість продуктів:

$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{1000 \cdot 18,0}{100} = 180,0 \text{ êã};$$

$$\text{CO}_2 \quad \frac{1000 \cdot 44,0}{100} = 440 \text{ êã};$$

$$\text{NaCl} \quad \frac{1000 \cdot 58,4 \cdot 2}{100} = 1167,8 \text{ êã};$$

де 18,0; 44,0; 58,4 – молекулярна маса  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaCl}$  відповідно, кг/кмоль.

Загальна кількість  $\text{NaCl}$ , що утворюється за реакціями складає

						Арк
						54
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

$$1167,8 \cdot 2 = 2335,5 \text{ кг.}$$

Маса суспензії, що надходить на фільтрацію, складає

$$6903,8 + 10610,7 + 180,0 + 2335,5 + 1000,0 = 2111,0 \text{ кг.}$$

З урахуванням вмісту твердої фази в суспензії (4,8%мас.) і вологості осаду хімічно осадженого карбонату кальцію після фільтрації (30%мас.) маса волого осаду складає

$$\frac{4,8 \cdot 2111,0}{100 - 30} = 1448,0 \text{ єã.}$$

Маса фільтрату дорівнює

$$2111,0 - 1448,0 = 19663 \text{ кг.}$$

Втрати хімічно осадженого карбонату кальцію при сушці складають 1%, тобто 10 кг.

Кількість води, що видаляється під час сушки, дорівнює

$$1448 - 1000 - 10 = 438 \text{ кг.}$$

Результати матеріальних розрахунків наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Матеріальний баланс виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію на 1 т готового продукту

Прихід			Витрати		
Статті	кг	% мас.	Статті	кг	% мас.
1	2	3	4	5	6
Відстій дистилерної рідини					
1. Дистилерна рідина	9872,0	100,0	1. Освітлена дистилерна рідина	8589,0	87,0
			2. Шлам	1283,0	13,0
Разом	9872,0	100,0	Разом	9872,0	100,0
Осадження карбонату кальцію					
1. Освітлена дистилерна рідина	8589,0	39,9	1. Суспензія CaCO <sub>3</sub>	21111,0	98,0
2. Надлишковий маточний розчин	12962,0	60,1	2. Діоксид вуглецю	440,0	2,0
Разом	21551,0	100,0	Разом	21551,0	100,0

Продовження табл. 5.1

1	2	3	4	5	6
Фільтрація осаду хімічно осадженого карбонату кальцію					
1. Суспензія CaCO <sub>3</sub>	21111,0	100,0	1. Вологий осад	1448,0	6,9
			2. Фільтрат	19663,0	93,1
Разом	21111,0	100,0	Разом	21111,0	100,0
Сушка хімічно осадженого карбонату кальцію					
1. Вологий осад	1448,0	100,0	1. Сухий продукт	1000,0	69,1
			2. Втрати з топковими газами	10,0	0,7
			3. Волога	438,0	30,2
Разом	1448,0	100,0	Разом	1448,0	100,0

### 5.3.2 Тепловий розрахунок

#### 5.3.2.1 Тепловий баланс стадії осадження карбонату кальцію

##### Прихід

- 1) З освітленою дистилерною рідиною

$$Q_1 = 8589,0 \cdot 3,41 \cdot 75 = 2196637,0 \text{ кДж,}$$

де 8589,0 – кількість освітленої дистилерної рідини, що надходить в реактор-осаджувач, кг;

3,41 – теплоємність освітленої дистилерної рідини, кДж/(кг·°С);

75 – температура освітленої дистилерної рідини, °С.

- 2) З надлишковим маточним розчином

$$Q_2 = 12962,0 \cdot 3,43 \cdot 75 = 3112176,0 \text{ кДж,}$$

де 12962,0 – кількість надлишкового маточного розчину, що надходить в реактор-осаджувач, кг;

3,43 – теплоємність надлишкового маточного розчину, кДж/(кг·°С);

75 – температура надлишкового маточного розчину, °С.

- 3) З водяною парою на обігрів реактора-осаджувача:  $Q_3 = X \text{ кДж.}$

Прихід тепла складає

$$Q_{\text{пр}} = 2196637,0 + 3112176,0 + X = (5308813,0 + X) \text{ кДж.}$$

Витрата

4) З суспензією карбонату кальцію

$$Q_4 = 21111,0 \cdot 3,9 \cdot 80 = 6586632,0 \text{ кДж,}$$

де 21111,0 – кількість суспензії  $\text{CaCO}_3$ , кг;

3,9 – теплоємність суспензії  $\text{CaCO}_3$ , кДж/(кг·°С);

80 – температура суспензії  $\text{CaCO}_3$ , °С.

5) З діоксидом вуглецю

$$Q_5 = 440,0 \cdot 0,9 \cdot 80 = 31680,0 \text{ кДж,}$$

де 440,0 – кількість утвореного діоксиду вуглецю, кг;

0,9 – теплоємність діоксиду вуглецю, кДж/(кг·°С);

80 – температура діоксиду вуглецю, °С.

б) Втрати в навколишнє середовище:  $Q_5 = 0,1X$  кДж.

Витрата тепла складає

$$Q_{\text{вит}} = 6586632,0 + 31680,0 + 0,1X.$$

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{вит}}.$$

$$5308813,0 + X = 6586632,0 + 31680,0 + 0,1X.$$

Звідки  $X = 1454999,0$  кДж.

Таблиця 5.2 – Тепловий баланс стадії осадження хімічно осадженого карбонату кальцію

					ДР.12.01.ПЗ	Арк
						57
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

Прихід		Витрати	
Статті	кДж	Статті	кДж
З освітленою дистилерною рідиною	2196637,0	З суспензією CaCO <sub>3</sub>	6586632,0
З надлишковим маточним розчином	3112176,0	З діоксидом вуглецю	31680,0
З водяною парою	1454999,0	Втрати в навколишнє середовище	145499,9
Разом	6763812,0	Разом	6763811,9

### 5.3.2.2 Тепловий баланс стадії сушки хімічно осадженого карбонату кальцію

#### Прихід

- 1) З вологим осадом карбонату кальцію

$$Q_1 = 1448,0 \cdot 3,4 \cdot 25 = 123080,0 \text{ кДж,}$$

де 1448,0 – кількість вологого CaCO<sub>3</sub>, що надходить на сушку, кг;

3,4 – теплоємність вологого CaCO<sub>3</sub>, кДж/(кг·°C);

25 – температура вологого CaCO<sub>3</sub>, °C.

- 2) З природним газом

$$Q_2 = X \cdot 2,5 \cdot 25 = 63X \text{ кДж,}$$

де X – кількість природного газу, що подається в топку сушарки, кг;

0,84 – теплоємність природного газу, кДж/(кг·°C);

25 – температура природного газу, °C.

- 3) Теплота згоряння природного газу

$$Q_3 = X \cdot 33520,$$

де 33520 – теплотворна здатність природного газу, кДж/кг.

									Арк
									58
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					



4) З повітрям в топку. Для згоряння 1 кг природного газу при втраті палива 2%, коефіцієнті надлишку повітря  $\alpha = 1,05$  і відносній вологості повітря 75%, 1,27% об. необхідно подати з повітрям: кисень – 4,02 кг; азот – 13,3 кг; вода – 0,14 кг.

$$Q_4 = (4,02 \cdot X \cdot 0,9 + 13,3 \cdot X \cdot 1,04 + 0,14 \cdot X \cdot 2542) \cdot 25 = 9335X \text{ кДж},$$

де 0,9; 1,04 – теплоємність кисню і азоту відповідно, кДж/(кг·°С);

2542 – тепловміст водяної пари при 25°С, кДж/кг.

Прихід тепла складає

$$Q_{\text{пр}} = 123080 + 63X + 33520X + 9335X = (12380 + 42918X) \text{ кДж}.$$

Витрата

5) З сухим хімічно осадженим карбонатом кальцію

$$Q_5 = 1000,0 \cdot 3,4 \cdot 135 = 459000,0 \text{ кДж},$$

де 135 – температура хімічно осадженого карбонату кальцію на виході з сушарки, °С.

б) З топковими газами

$$Q_6 = (2,6 \cdot X \cdot 0,849 + 0,034 \cdot X \cdot 1,04 + 13,3 \cdot X \cdot 1,04 + 0,19 \cdot X \cdot 0,92) \cdot 200 = 3220X \text{ кДж},$$

0,84; 1,04; 1,04; 0,9 – теплоємність CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> відповідно, кДж/(кг·°С);

200 – температура топкових газів на виході з сушарки, °С.

7) З водяною парою

$$Q_7 = 438,0 \cdot 1929 = 844902,0 \text{ кДж},$$

де 438,0 – кількість вологи, що видаляється під час сушки, кг;

1929 – теплота пароутворення при 200°С, кДж/кг.

									Арк
									59
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

8) З пилом хімічно осадженого карбонату кальцію

$$Q_8 = 10 \cdot 3,4 \cdot 200 = 6800,0 \text{ кДж.}$$

Витрата тепла складає

$$Q_{\text{вит}} = 459000,0 + 3220X + 844902,0 + 6800,0 = (1310702,0 + 3220X) \text{ кДж.}$$

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{вит.}}$$

$$12380 + 42918X = 1310702,0 + 3220X.$$

$$\text{Звідки } X = 30,0 \text{ кг або } \frac{30}{0,67} = 45 \text{ л}^3.$$

Таблиця 5.3 – Тепловий баланс стадії сушки хімічно осадженого карбонату кальцію

Прихід		Витрати	
Статті	кДж	Статті	кДж
З вологим осадом CaCO <sub>3</sub>	123080,0	З сухим осадом CaCO <sub>3</sub>	459000,0
З природним газом	1875,0	З топковими газами	99600,0
Теплота згоряння природного газу	1005600,0	З водяною парою	844902,0
З повітрям	280050,0	З пилом CaCO <sub>3</sub>	6800,0
Разом	1410605,0	Разом	1410302,0

Неув'язування балансу складає

$$\left( \frac{1410605,0 - 1410302,0}{1410605,0} \right) \cdot 100\% = 0,02\%.$$

#### 5.4 Опис, розрахунок і вибір основного обладнання

Реактор-осаджувач представляє собою вертикальний ємкісний апарат, що складається з корпусу (поз. 1), кришки (поз. 2), днища (поз. 3), теплообмінної сорочки (поз. 4), мішалки (поз. 5), приводу мішалки (поз. 6).

Встановлюється реактор-осаджувач на опори-лапи. Апарат виконаний з вуглецевої сталі Ст. 3.

Теплообмінна сорочка виконана в вигляді гладкої зовнішньої герметичної пластини, що повторює корпус ззовні. Між стінкою самого апарату і сорочкою циркулює теплоносієм – водяна пара.

В корпусі апарату передбачені штуцери, через які здійснюється подача вихідних реагентів і відведення продукту, технічне обслуговування і ремонт, а також подача теплоносія – водяної пари. В штуцери встановлюється обладнання для безпечної експлуатації апарату – запобіжний клапан, манометр, термометр.

На підставі виконаних матеріальних розрахунків для одержання хімічно осадженого карбонату кальцію вибирається реактор з наступними характеристиками: діаметр корпусу – 2200 мм, діаметр сорочки – 2400 мм, загальна висота апарату – 6130 мм, об'єм – 10 м<sup>3</sup>, поверхня теплообміну – 16,4 м<sup>2</sup>, тиск в апараті – 0,6 МПа, тиск в сорочці – 0,4 МПа, частота обертання мішалки – 500 об/хв, потужність приводу мішалки – 22 кВт [24].

#### 5.4.1 Механічний розрахунок реактора-осаджувача

Розрахуємо товщину обичайки корпусу [25]:

– на внутрішній тиск:

$$s = \frac{pD}{2[\sigma]\varphi - p} + c + c_1, \quad (34)$$

де  $p = 0,6$  – тиск в корпусі апарату, МПа;

$D = 2200$  – діаметр апарату, мм;

$[\sigma] = 134$  – допустиме напруження для сталі Ст. 3, МПа;

$\varphi = 0,95$  – коефіцієнт міцності зварного шва;

$c = 1$  – некорозійна прибавка на корозію, мм;

$c_1 = 0,8$  – додаткова прибавка, мм;

						Арк
						61
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.12.01.ПЗ	

– на зовнішній тиск [25]:

$$s = 0,47 \cdot \frac{D}{100} \cdot \left( \frac{p}{10^{-6} \cdot E} \cdot \frac{L}{D} \right)^{0,4} + c + c_1, \quad (35)$$

де  $E = 2,1 \cdot 10^5$  – модуль пружності для сталі Ст. 3, МПа;

$p = 0,4$  – тиск в сорочці, МПа;

$L = 1800$  – висота сорочки, мм.

$$s = \frac{0,6 \cdot 2200}{2 \cdot 134 \cdot 0,95 - 0,6} + 1,0 + 0,8 = 7,0 \text{ мм.}$$

$$s = 0,47 \cdot \frac{2200}{100} \cdot \left( \frac{0,4}{10^{-6} \cdot 2,1 \cdot 10^5} \cdot \frac{1800}{2200} \right)^{0,4} + 1,0 + 0,8 = 15,2 \text{ мм.}$$

Приймаємо найбільше значення товщини  $s = 15,2$  мм. Округляючи в сторону збільшення до найближчої стандартної товщини листа, отримуємо  $s = 16$  мм.

Допустимий тиск в обичайці апарату визначаємо за формулою [25]:

$$[\delta] = \frac{2[\sigma] \cdot \varphi_{\delta} \cdot (s - c)}{D + (s - c)}, \quad (36)$$

$$[p] = \frac{2 \cdot 134 \cdot 0,95 \cdot (16 - 1,8)}{2200 + (16 - 1,8)} = 1,63 \text{ МПа.}$$

Умова міцності

$$P = 0,6 \text{ МПа} < [P] = 1,63 \text{ МПа}$$

виконується.

Перевіряємо умову застосування розрахункових формул [25]:

$$\frac{S - C}{D} < 0,1 \quad (37)$$

$$\frac{S - C}{D} = \frac{16 - 1,8}{2200} = 0,006 < 0,1.$$

						ДР.12.01.ПЗ	Арк 62
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата			

Умова виконується.

Виконаємо розрахунок товщини днища корпусу на внутрішній тиск за формулою [25]:

$$s = \frac{pR}{2[\sigma]\phi - p} + c + c_1, \quad (38)$$

де  $R$  – радіус кривизни еліптичного днища, мм.

Для стандартних днищ  $R = D$ . Отже, товщина еліптичного днища складає

$$s = \frac{0,6 \cdot 2200}{2 \cdot 134 \cdot 0,95 - 0,6} + 1,0 + 0,8 = 7,0 \text{ мм.}$$

Розрахуємо товщину днища на зовнішній тиск за формулою [25]

$$s = \frac{k_a \cdot R}{300} \cdot \sqrt{\frac{p}{10^{-6} \cdot E}} + c + c_1, \quad (39)$$

На зовнішній тиск попередньо приймаємо  $R / (s - c) = 150$ ; для стандартного еліптичного днища  $H / D = 0,25$ . Для вказаних співвідношень коефіцієнт  $k_e = 0,94$ . Тоді товщина стінки

$$s = \frac{0,94 \cdot 2200}{300} \cdot \sqrt{\frac{0,4}{10^{-6} \cdot 2,1 \cdot 10^5}} + 1,0 + 0,8 = 11,5 \text{ мм.}$$

Приймаємо товщину днища  $s = 12$  мм.

Розрахуємо товщину сорочки обичайки:

$$s = \frac{0,4 \cdot 2400}{2 \cdot 134 \cdot 0,95 - 0,4} + 1,0 + 0,8 = 5,6 \text{ мм,}$$

де 2400 – діаметр сорочки, мм.

Оскільки  $R = D$ , то товщина днища сорочки також складає 5,6 мм.

Приймаємо  $s = 8$  мм.

						Арк
						63
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.12.01.ПЗ	

## 6 ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Охорона навколишнього природного середовища, раціональне використання природних ресурсів, забезпечення екологічної безпеки життєдіяльності людини – невід'ємна умова сталого економічного та соціального розвитку України.

З цією метою Україна здійснює на своїй території екологічну політику, спрямовану на збереження безпечного для існування живої і неживої природи навколишнього середовища, захисту життя і здоров'я населення від негативного впливу, зумовленого забрудненням навколишнього природного середовища, досягнення гармонійної взаємодії суспільства і природи, охорону, раціональне використання і відтворення природних ресурсів.

Відносини в галузі охорони навколишнього природного середовища в Україні регулюються Законом України 1264-ХІІ «Про охорону навколишнього природного середовища» (остання редакція від 14.07.2011 р.), а також розроблюваними відповідно до нього земельним, водним, лісовим законодавством, законодавством про надра, про охорону атмосферного повітря, про охорону і використання рослинного і тваринного світу та іншим спеціальним законодавством.

Згідно ст.3 закону України 1264-12 «Про охорону навколишнього природного середовища» основними принципами охорони навколишнього природного середовища є:

- пріоритетність вимог екологічної безпеки, обов'язковість додержання екологічних стандартів, нормативів та лімітів використання природних ресурсів при здійсненні господарської, управлінської та іншої діяльності;
- гарантування екологічно безпечного середовища для життя і здоров'я людей;

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Удодова</i>			<b>Екологія та охорона навколишнього середовища</b>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Золотарьова</i>					64	99
<i>Консультант</i>						<b>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</b>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав.каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						

- екологізація матеріального виробництва на основі комплексності рішень у питаннях охорони навколишнього природного середовища, використання та відтворення відновлюваних природних ресурсів, широкого впровадження новітніх технологій;
- збереження просторової та видової різноманітності і цілісності природних об'єктів і комплексів;
- науково обґрунтоване узгодження екологічних, економічних та соціальних інтересів суспільства на основі поєднання міждисциплінарних знань екологічних, соціальних, природничих і технічних наук та прогнозування стану навколишнього природного середовища;
- гласність і демократизм при прийнятті рішень, реалізація яких впливає на стан навколишнього природного середовища, формування у населення екологічного світогляду;
- науково обґрунтоване нормування впливу господарської та іншої діяльності на навколишнє природне середовище;
- безоплатність загального та платність спеціального використання природних ресурсів для господарської діяльності;
- компенсація шкоди, заподіяної порушенням законодавства про охорону навколишнього природного середовища;
- вирішення питань охорони навколишнього природного середовища та використання природних ресурсів з урахуванням ступеня антропогенної змінності територій, сукупної дії факторів, що негативно впливають на екологічну обстановку;
- поєднання заходів стимулювання і відповідальності у справі охорони навколишнього природного середовища;
- вирішення проблем охорони навколишнього природного середовища на основі широкого міждержавного співробітництва;
- встановлення екологічного податку, збору за спеціальне використання води, збору за спеціальне використання лісових ресурсів, плати за користування надрами відповідно до Податкового кодексу України.

						Арк
						65
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.12.01.ПЗ

Відповідно до ст.7 закону України «Про охорону навколишнього природного середовища» підвищення екологічної культури суспільства і професійна підготовка спеціалістів забезпечуються загальною обов'язковою комплексною освітою та вихованням в галузі охорони навколишнього природного середовища в системі загальної середньої, професійної та вищої освіти, підвищення кваліфікації та перепідготовки кадрів. Екологічні знання є обов'язковою кваліфікаційною вимогою для всіх посадових осіб, діяльність яких пов'язана з використанням природних ресурсів та призводить до впливу на стан навколишнього природного середовища.

Ст.9 цього закону забезпечує екологічні права громадян України:

- безпечне для його життя та здоров'я навколишнє природне середовище;
- участь в обговоренні та внесення пропозицій до проектів нормативно-правових актів, матеріалів щодо розміщення, будівництва і реконструкції об'єктів, які можуть негативно впливати на стан навколишнього природного середовища;
- участь в розробці та здійсненні заходів щодо охорони навколишнього природного середовища раціонального і комплексного використання природних ресурсів;
- здійснення загального і спеціального використання природних ресурсів;
- вільний доступ до інформації про стан навколишнього природного середовища та вільне отримання, використання, поширення та зберігання такої інформації, за винятком обмежень, встановлених законом;
- подання до суду позовів до державних органів, підприємств, установ, організацій і громадян про відшкодування шкоди, заподіяної їх здоров'ю та майну внаслідок негативного впливу на навколишнє природне середовище;
- оскарження у судовому порядку рішень, дій або бездіяльності органів державної влади, органів місцевого самоврядування, їх посадових осіб щодо порушення екологічних прав громадян у порядку, передбаченому законом.

						Арк
						66
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.12.01.ПЗ	



Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища» в ст. 12 передбачає і обов'язки громадян у галузі охорони навколишнього природного середовища:

- берегти природу, охороняти, раціонально використовувати її багатства відповідно до вимог законодавства про охорону навколишнього природного середовища;
- здійснювати діяльність з додержанням вимог екологічної безпеки, інших екологічних нормативів та лімітів використання природних ресурсів;
- не порушувати екологічні права і законні інтереси інших суб'єктів;
- вносити штрафи за екологічні правопорушення;
- компенсувати шкоду, заподіяну забрудненням та іншим негативним впливом на навколишнє природне середовище [26].

Практично на всіх стадіях виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію відповідно до запропонованого способу утворюються тверді, рідинні або газоподібні відходи. Повний опис стоків та газових викидів виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію з зазначенням місця утворення та рекомендацій щодо подальшої їх утилізації наведено у табл. 6.1.

Слід відзначити, що шлам, який утворюється на стадії відстою дистилерної рідини, не утилізується, а скидається в накопичувач содового виробництва.

Топкові гази сушарки після сухої очистки від дрібних частинок хімічно осадженого карбонату кальцію в циклонах з запиленням не більше  $20 \text{ мг/м}^3$  викидаються в атмосферу.

Хімічний склад шламу наступний, %мас.:

- рідинна фаза:  $\text{CaCl}_2$  – 12,90;  $\text{NaCl}$  – 6,01;  $\text{CaSO}_4$  – 0,50;  $\text{MgCl}_2$  – 0,21;  $\text{NH}_3$  – 0,0034;  $\text{H}_2\text{O}$  – 80,59;
- тверда фаза:  $\text{CaCO}_3$  – 59,58;  $\text{Ca(OH)}_2$  – 17,41;  $\text{CaSO}_4$  – 10,29;  $\text{MgO}$  – 5,50;  $\text{SiO}_2$  – 3,76;  $\text{R}_2\text{O}_3$  – 3,46.

						Арк
						67
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.12.01.ПЗ	

Накопичення шламу в відстійнику породжує проблему поглинання нових земельних ділянок, а скидання освітлених стоків в водні об'єкти, що розташовані неподалік від виробництва, призводить до їх мінералізації і суттєвої зміни біоценозу.

Таблиця 6.1 – Відходи виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію з дистилерної рідини та надлишкового маточного розчину содового виробництва

Місце утворення викидів	Назва потоку	Кількість відходу, кг/т хімічно осадженого карбонату кальцію	Рекомендований метод утилізації
Відстій дистилерної рідини	Шлам	1283,0	Не утилізується, направляється до шламонакопичувача
Осадження карбонату кальцію	Діоксид вуглецю	440,0	До виробництва кальцинованої соди
Фільтрація суспензії хімічно осадженого карбонату кальцію	Фільтрат	19663,0	Закачування на розсолопромисел
Сушка осаду хімічно осадженого карбонату кальцію	Відпрацьовані топкові гази	498	В атмосферу

## 7 ОХОРОНА ПРАЦІ

З метою забезпечення сприятливих для здоров'я умов праці, високого рівня працездатності, профілактики травматизму і професійних захворювань, отруєнь та відвернення іншої можливої шкоди для здоров'я на виробництві повинні встановлюватися єдині санітарно-гігієнічні вимоги до організації виробничих процесів, пов'язаних з діяльністю людей, а також до якості машин, обладнання, будівель та інших об'єктів, які можуть мати шкідливий вплив на здоров'я. Всі державні стандарти, технічні умови і промислові зразки обов'язково погоджуються з органами охорони здоров'я в порядку, встановленому законодавством. Власники і керівники промислових підприємств зобов'язані забезпечити в їхній діяльності виконання правил техніки безпеки, виробничої санітарії та інших вимог щодо охорони здоров'я, передбачених законодавством, не допускати шкідливого впливу на здоров'я людей (ст. 28 Основ законодавства України про охорону здоров'я) [27].

У відповідності зі СН 245-71 «Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий» виробництво хімічно осадженого карбонату кальцію відноситься до IV-го класу небезпеки з шириною санітарно-захисної зони – 100 м .

### 7.1 Характеристика застосовуваних і одержаних речовин

Основні фізико-хімічні властивості та характеристика токсичності хімічних речовин, які використовуються та одержують в процесі виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію, представлені в табл. 7.1, 7.3 [28].

В табл. 7.2 наведені характеристики пожежебезпеки використуваних та одержуваних речовин [29].

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	<i>Охорона праці</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Удодова</i>						69	99
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>					<i>СНУ ім. В. Даля</i>		
<i>Консультант</i>						<i>каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав.каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

Таблиця 7.1 – Основні фізико-хімічні властивості речовин

Назва речовини		Емпірична формула	Структурна формула	Агрегатний стан	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С
Раціональна номенклатура	Систематична номенклатура					
–	Дистилерна рідина	Водний розчин мінеральних солей, основними компонентами якого є CaCl <sub>2</sub> і NaCl	–	Рідина	–	–
–	Надлишковий маточний розчин	Водний розчин мінеральних солей, основними компонентами якого є NaHCO <sub>3</sub> і Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	–	Рідина	–	–
Кальцій карбонат	Хімічно осаджений карбонат кальцію	CaCO <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Ca} \end{array}$	Тверда речовина	825 (кальцит)  1339 (арагоніт)	–
Природний газ	Метан	CH <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Газ	-182,5	-161,6
Карбон (IV) оксид	Оксид вуглецю (IV)	CO <sub>2</sub>	O = C = O	Газ	–	–

Таблиця 7.2 – Показники вибухо- і пожеженобезпечності

Речовина	Температура спалаху °С	Температура самозапалення °С	Межі розповсюдження полум'я концентраційні				Межі спалахування температурні, °С	
			г/м <sup>3</sup>		% об.		нижня	верхня
			нижня	верхня	нижня	верхня		
Метан	87,8	537,8	16,6	102,6	5,28	14,1	5	15,0

Таблиця 7.3 – Характеристики застосовуваних і одержаних речовин

Речовина	Клас шкідливості	Характер дії на організм людини	Граничнодопустима концентрація				Засоби індивідуального захисту
			у повітрі, мг/м <sup>3</sup>		у воді, мг/л		
			робочої зони	населеного пункту			
1	2	3	4	5	6	7	8
Дистилерна рідина	4	При потраплянні на шкіру: почервоніння, свербіння, опіки. При потраплянні в очі: сльозотеча, біль	–	–	–	–	Бавовняний костюм або комбінезон, берет, захисні окуляри, гумові рукавички, шкіряні чоботи
Надлишковий маточний розчин	4	При потраплянні на шкіру: почервоніння, свербіння, опіки. При потраплянні в очі: сльозотеча, біль,	–	–	–	–	Бавовняний костюм або комбінезон, берет, захисні окуляри, гумові рукавички, шкіряні чоботи
Хімічно осаджений карбонат кальцію	4	При потраплянні в очі: викликає подразнення. При вдиханні: кашель.	6	–	–	–	Респіратор «Пелюстка-200», «Кама», У-2К. Бавовняний костюм або комбінезон, берет, захисні окуляри, гумові рукавички, шкіряні чоботи

Продовження табл. 7.3

1	2	3	4	5	6	7	8
Природний газ	4	Не чинить токсикологічної дії на організм людини, але при концентраціях, що знижують вміст кисню в атмосфері до 15-16%об, викликає задуху.	300	–	–	–	Бавовняний костюм або комбінезон, берет, захисні окуляри, гумові рукавички, шкіряні чоботи
Оксид вуглецю (IV)	4	Не токсичний. Небезпечний лише в дуже великих кількостях (чинить задушливу дію)	9000	–	–	–	Бавовняний костюм або комбінезон, берет, шкіряні чоботи

## 7.2 Небезпечні та шкідливі виробничі фактори в виробництві

В процесі виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію на працівників впливають згідно з класифікацією ГОСТ 12.0.003-74 "ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация", хімічні та фізичні небезпечні виробничі чинники, а саме:

- застосування токсичних, вибухонебезпечних і пожежонебезпечних речовин;
- наявність високих температур (петльова сушарка, реактор-осаджувач);
- наявність корозійно-небезпечного середовища (освітлена дистилерна рідина, надлишковий маточний розчин);
- застосування електричної енергії;
- шум і вібрація (насоси, вентилятори, димососи, дезінтегратор);
- застосування підйомно-транспортного обладнання, а також обладнання з рухомими і обертовими частинами (мостовий кран, кран-балка, приводи мішалок, конвеєрів, транспортери, елеватори).

## 7.3 Заходи запобігання шкідливим і небезпечним виробничим факторам

### 7.3.1 Вентиляція виробничих приміщень

Згідно норм у виробничих приміщеннях з об'ємом на одного працюючого більше 20 м<sup>3</sup>, подача зовнішнього повітря повинна становити не менш 20 м<sup>3</sup>/годину.

У побутовому приміщенні, у приміщеннях чистого та забрудненого одягу використовується подача зовнішнього повітря, а в душі – витяжна вентиляція, з компенсацією повітря, яке видаляється за рахунок надходження його з чистого відділу побутового приміщення.

В виробничому приміщенні передбачена змішана (природна та механічна) вентиляція [30].

Виконаємо розрахунок вентиляції для центрального пульту управління. Приміщення ЦПУ має габаритні розміри: довжина – 24 м, ширина – 12 м, висота – 3,5 м.

Кількість повітря, яку необхідно подати в приміщення, визначається за формулою [31]:

$$W = K \cdot V, \quad (40)$$

де  $K$  – кратність повітрообміну, година<sup>-1</sup>;

$V$  – об'єм приміщення, м<sup>3</sup>.

$$V = a \cdot b \cdot h, \quad (41)$$

де  $a$ ,  $b$ ,  $h$  – довжина, ширина і висота ЦПУ відповідно.

$$V = 24 \cdot 12 \cdot 3,5 = 1008 \text{ м}^3.$$

$$W = 5 \cdot 1008 = 5040 \text{ м}^3/\text{годину}.$$

Вибираємо вентилятор відцентровий типу В-Ц4-70 (1-го виконання) для продуктивності 5800 м<sup>3</sup>/годину. Технічна характеристика вентилятора:

– номер вентилятора – 5,00;

						Арк
						73
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.12.01.ПЗ	

- напір, мм.вод. ст. – 72;
- частота обертання, об/хв – 1500;
- електродвигун ТИП – 4А90L4;
- потужність, кВт – 2,2.

При перевищенні ГДК шкідливих компонентів включається аварійна вентиляція. Тип вентилятора В-Ц4-70 вибухобезпечного типу, продуктивність 2000 м<sup>3</sup>/годину, потужність – 1,5 кВт, електродвигун типу В63 У2, кількість вентиляторів 1 шт. Така вентиляція забезпечить достатній повітрообмін у приміщенні центрального пункту управління, в випадку аварійної ситуації на виробництві [31].

### 7.3.2 Опалення виробничих приміщень

Опалення центрального пункту керування здійснюється від пункту тепlopостачання. В якості опалювальних пристроїв використовуються радіатори. Кількість тепла, необхідна для обігріву приміщення, визначається за формулою [31]:

$$Q_0 = q \cdot F \cdot (1 + K), \quad (42)$$

де  $q = 152$  – укрупнений показник максимальної витрати на опалення 1 м<sup>2</sup> приміщення, Вт/м<sup>2</sup>;

$F$  – площа приміщення, м<sup>2</sup>;

$K = 0,34$  – коефіцієнт, що враховує витрати теплоти на опалення.

$$F = 24 \cdot 12 = 288 \text{ м}^2.$$

$$Q = 152 \cdot 288 \cdot (1 + 0,34) = 46439 \text{ Вт}.$$

Площу поверхні радіаторів визначимо за формулою [31]:

$$H = \frac{Q}{506}, \quad (43)$$

						Арк
						74
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		



де  $Q$  – кількість тепла, необхідна для обігріву приміщення, Вт.

$$\dot{I} = \frac{46439}{506} = 91,8 \text{ кВт}$$

По розрахунковій площі вибираємо радіатор марки М-140АТ із площею поверхні нагрівання однієї секції 0,35 екм (0,299 м<sup>2</sup>) і об'ємом 4,1 м<sup>3</sup>. Для забезпечення необхідної площі поверхні нагрівання встановлюємо 20 радіаторів по 14 секцій у кожному.

### 7.3.3 Освітлення виробничих приміщень

Виробничі приміщення можуть освітлюватися природним або штучним світлом. Центральний пульт управління за зоровими умовами відноситься до III розряду (точні роботи).

Розрахунок природного освітлення зводиться до визначення кількості віконних отворів.

Сумарна площа віконних отворів приблизно розраховується, як добуток площі приміщення на світловий коефіцієнт приміщення і визначається за формулою [31]:

$$S_{\text{вік}} = \left( \frac{1}{5} \div \frac{1}{6} \right) \cdot S_{\text{п}}, \quad (44)$$

де  $S_{\text{вік}}$  – загальна площа віконних отворів, м<sup>2</sup>;

$S_{\text{п}}$  – площа виробничого приміщення, м<sup>2</sup>;

$$S_{\text{п}} = a \cdot b = 24 \cdot 12 = 288 \text{ м}^2, \quad (45)$$

де  $a = 24$  – довжина приміщення ЦПУ, м;

$b = 12$  – ширина приміщення ЦПУ, м.

$1/6 \div 1/5$  – світловий коефіцієнт для приміщень хімічних виробництв.

$$S_{\text{вік}} = \frac{1}{5} \cdot 288 = 57,6 \text{ м}^2.$$

									Арк
									75
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.12.01.ПЗ				

Розмір одного вікна: висота – 3 м, ширина – 2 м. Кількість вікон – 10 шт.

Виконаємо розрахунок загального штучного освітлення.

Штучне освітлення передбачається в приміщеннях і на відкритій території при недостатності природного освітлення.

Число джерел світла, потрібне для освітлення приміщення, визначається за методом світлового потоку за формулою [31]:

$$n = \frac{E \cdot S \cdot \hat{E}}{F \cdot U \cdot Z}, \quad (46)$$

де  $E = 100$  – мінімальна допустима освітленість робочих поверхонь для розряду роботи III, лк.

$S = 288$  – площа приміщення, що освітлюється, м<sup>2</sup>;

$F = 2510$  – світловий потік лампи потужністю 200 Вт, лм;

$K = 1,3$  – коефіцієнт запасу;

$Z = 1,15$  – поправочний коефіцієнт, який залежить від конструкції світильника;

$U = 0,4$  – коефіцієнт використання освітлювальної установки, який залежить від конструкції світильника, коефіцієнта відбиття стелі і стін, а також показника приміщення.

Значення показника приміщення і визначається за формулою [31]:

$$i = \frac{a \cdot b}{h(a + b)}, \quad (47)$$

де  $a$  і  $b$  – довжина і ширина приміщення, м

$h$  – висота від рівня робочого місця до нижньої точки підвісу світильника, м.

$$h = H - 1,2 - 0,8 = 3,5 - 1,2 - 0,8 = 1,5 \text{ м.}$$

									Арк
									76
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

$$i = \frac{24 \cdot 12}{1,5(24 + 12)} = 5,33.$$

$$n = \frac{100 \cdot 288 \cdot 1,3}{2510 \cdot 0,4 \cdot 1,15} = 32.$$

Потужність електроосвітлювальної установки з урахуванням місцевого освітлення визначається по формулі [31]:

$$N = \frac{n \cdot W + (0,1 \div 0,2) \cdot n \cdot W}{1000}, \quad (48)$$

де  $n$  – розрахункова кількість ламп для освітлення даного приміщення, шт.

$W$  – потужність однієї лампи, Вт.

$(0,1 \div 0,2) \cdot W$  – додаткова потужність для ламп місцевого освітлення, Вт.

$$N = \frac{32 \cdot 200 + 0,15 \cdot 32 \cdot 200}{1000} = 7,36 \text{ Вт}.$$

Світильники розташовуються в 4 ряди по 8 світильників в кожному ряду. Відстань від стіни складає – 2,55 м, між рядами світильників – 2,7 м, між світильниками в ряду – 2,7 м.

Схема розміщення розрахункової кількості світильників показана на рис. 7.1.

В темний час доби або при недостатності природного освітлення на установці використовується штучне освітлення, призначене для освітлення робочих поверхонь. Зовнішнє освітлення установки здійснюють переважно за допомогою прожекторів потужністю 500-1500 Вт, розміщених на металевих опорах або конструктивних елементах будівлі на висоті не більше 6 м (так зване освітлення що заливає світлом). Крім того, використовуються лампи розжарювання потужністю не більше 200 Вт (так зване точкове освітлення) [31].

						ДР.12.01.ПЗ	Арк
							77
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата			

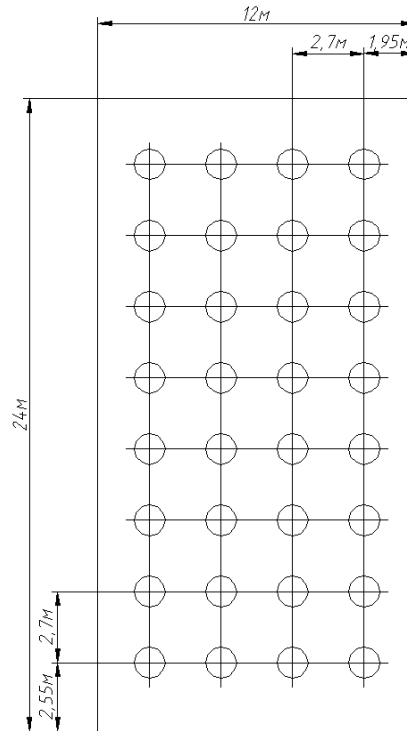


Рисунок 7.1 – Схема розміщення розрахункової кількості світильників

### 7.3.4 Заходи боротьби з шумом та вібрацією

Рекомендовано застосовувати як організаційні, так і технічні заходи:

- усунення або зменшення вібрації та шуму в джерелах їх утворення, а потім застосування заходів зменшення шуму на шляху його розповсюдження, а також засобів індивідуального захисту;
- жорстке кріплення віброуючих деталей та вузлів, усунення надлишкових зазорів в супряженнях машин і механізмів;
- амортизація та віброізоляція з допомогою сталених пружин (ресор) і пружних матеріалів (гума, повсть, деревина, пробка);
- балансування (врівноваження) рухомих і особливо обертових деталей і механізмів;
- збільшення загальної маси фундаменту і використання металічних масивних плит в фундаментних опорах;
- ізоляція фундаменту устаткування від ґрунту за допомогою повітряних розривів (акустичних швів);

- зміна числа обертів джерела вібрації для збільшення розриву між власною частотою коливань і резонансною частотою;
- застосування динамічних віброгасників;
- заповнення потенційних резонуючих порожнин демпфуючими матеріалами (гума, повсть, азбест, тощо);
- зниження рівню шуму, що утворюється за руху газів і повітря у трубопроводах, шляхом збільшення площі поперекового перетину газоходів тощо;
- заміна ударного устаткування безударним.

Працюючі в зонах з рівнем шуму вище 80 дБ повинні забезпечуватися і використовувати "беруши", протишумові навушники які закривають вушну раковину ззовні. Для захисту від вібрації передбачають віброізолююче взуття і рукавички [30].

### 7.3.5 Заходи захисту від статичної електрики

Іскри розрядів статичної електрики, що утворюються в результаті тертя двох діелектриків друг об друга або діелектриків об метали, часто є джерелами пожеж і вибухів. Для запобігання небезпек, пов'язаних з іскровими розрядами статичної електрики, проектом передбачений захист шляхом відводу в землю зарядів і вирівнювання потенціалів, що створюються на апаратах, трубопроводах і металевих конструкціях.

Система апаратів, трубопроводів і повітроводи у межах заводу заземлюються не менш, ніж у двох місцях приєднанням до магістралей захисного заземлення або до вогнищ заземлення.

Всі паралельно йдучи або перетинаючи трубопроводи, розташовані між собою на відстані 10 см і менш з'єднуються перемичками на відстані від 25 до 30 метрів кожна. Трубопроводи, що проходять на такій же відстані від металевих сходів і конструкцій будинків, з'єднані з ними перемичками.

						Арк
						79
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

Трубопроводи вентиляції й повітропроводи на всьому протязі повинні представляти безперервне електричне коло через фланцеві з'єднання.

Всі фланцеві з'єднання на трубопроводах природного й скидного газу забезпечуються токопровідними металевими перемичками.

Для відведення статичної електрики, що накопичується на людині передбачають: використання електропровідних підлог, заземлення ручок дверей, рукояток приладів і апаратів; забезпечення працівників струмопровідним взуттям [27].

### 7.3.6 Заходи електробезпеки

До таких заходів відносяться:

- забезпечення недоступності струмоведучих частин, що знаходяться під напругою;
- електричний розподіл мережі;
- усунення небезпеки поразки за з'явлення напруги на корпусах, кожухах та частинах електроустаткування, що досягається використанням малих напруг;
- застосуванням подвійної ізоляції, вирівнюванням потенціалу, захисним заземленням, зануленням, захисним відключенням; застосування спеціальних електрозахисних засобів – переносних приладів і пристроїв; організація безпечної експлуатації електроустановок тощо.

Для усунення переходу напруги на корпус і на неструмоведучі частини електричного і технологічного обладнання за замкнення на них одної з фаз застосовують захисне заземлення або занулення [32].

Розрахунок заземлюючого контуру здійснюють, виходячи з умови, що загальний опір заземлюючого контуру  $R_{ззп}$ , повинен бути меншим 4 Ом.

Загальний опір захисного заземлюючого пристрою визначається за формулою [31]:

									Арк
									80
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

$$R_{\text{зп}} = \frac{R_3 \cdot R_{\text{ш}}}{R_{\text{ш}} \cdot n \cdot \eta_3 + R_3 \cdot \eta_{\text{ш}}}, \quad (49)$$

де  $R_3$  – опір заземлювача, яким можуть бути стержні, труби, кутки, Ом;

$R_{\text{ш}}$  – опір штаби, що з'єднує заземлювачі, Ом;

$n$  – кількість заземлювачів;

$\eta_3 = 0,2-0,9$  – коефіцієнт екранування заземлювача; приймається в межах;

$\eta_{\text{ш}} = 0,1-0,7$  – коефіцієнт екранування з'єднуючої штаби.

Опір заземлювача визначається за формулою [31]:

$$R_3 = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot l} \cdot \left( \ln \frac{2 \cdot l}{d} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot t + l}{4 \cdot t - l} \right), \quad (50)$$

де  $\rho = 450$  – питомий опір ґрунту, Ом·м;

$l = 8$  – довжина заземлювача, м;

$d = 0,02$  – діаметр заземлювача, м;

$t = 4,5$  – відстань від середини забитого в ґрунту заземлювача до рівня землі, м.

$$R_{\xi} = \frac{450}{2 \cdot 3,14 \cdot 8} \cdot \left( \ln \frac{2 \cdot 8}{0,02} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot 4,5 + 8}{4 \cdot 4,5 - 8} \right) = 64,1 \hat{\text{н}} \cdot \text{н}.$$

Опір шваби, що з'єднує заземлювачі визначається за формулою [31]:

$$R_{\text{ш}} = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot L} \cdot \ln \frac{2 \cdot L^2}{b \cdot t'}, \quad (51)$$

де  $L = 410$  – довжина шваби, що з'єднує заземлювачі, м;

$b = 0,05$  – ширина шваби, м;

$t' = 0,5$  – глибина заземлення від рівня землі, м;

$$R_{\phi} = \frac{450}{2 \cdot 3,14 \cdot 410} \cdot \ln \frac{2 \cdot 500^2}{0,05 \cdot 0,5} = 2,94 \hat{\text{н}} \cdot \text{н}.$$

Кількість заземлювачів захисного заземлюючого пристрою визначається за формулою [31]:

						Арк
						81
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

$$n = \frac{2 \cdot R_3}{4 \cdot \eta_3}, \quad (52)$$

де 4 – припустимий загальний опір, Ом;

2 – коефіцієнт сезонності.

$$n = \frac{2 \cdot 64,1}{4 \cdot 0,5} = 64.$$

Тоді

$$R_{\text{ззп}} = \frac{64,1 \cdot 2,94}{2,94 \cdot 64 \cdot 0,5 + 64,1 \cdot 0,4} = 1,57 \hat{\Omega}.$$

Висновок: розроблений заземлюючий контур можна використовувати на проєктованому виробництві, оскільки його опір  $R_{\text{ззп}} < 4$  Ом, що відповідає вимогам ПУЕ.

### 7.3.7 Заходи пожежної безпеки на виробництві

Пожежі й вибухи можуть виникнути в результаті порушення технологічного режиму, несправності устаткування, порушення герметизації устаткування й комунікацій, порушення правил пожежної безпеки и т.п.

З метою попередження виникнення пожеж або вибухів необхідно дотримувати наступних правил:

1. Забороняється палити на робочому місці та виробничих приміщеннях. Палити дозволяється тільки в спеціально відведених місцях.
2. Засоби пожежогасіння (пісок, азбестова ковдра, вогнегасники) повинні знаходитися в легко доступних місцях та перебувати завжди в справному стані.
3. Обслуговуючий персонал повинен знати розташування протипожежного інвентарю та вміти ним користуватися. Застосовувати пожежний інвентар для господарських потреб строго забороняється.

						ДР.12.01.ПЗ	Арк
							82
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата			



4. Масло для змащення обертових частин устаткування повинне застосовуватися з температурою спалаху на 75°C вище, ніж припустима максимальна температура у вузлах тертя.
5. Не дозволяється розкидати промаслені ганчірки або класти їх на опалювальні прилади. Промаслена дрантя повинна вчасно та регулярно збиратися в спеціальний металевий ящик з кришкою, що щільно запирається.
6. Забороняється захаращувати проходи, сходові клітки, а також підходи до засобів пожежогасіння.
7. При виникненні пожежі треба негайно викликати пожежну охорону по телефонах 101 або пожежним сповіщувачем. Вжити заходів до обмеження и ліквідації пожежі силами зміни.
8. Гасіння вогнища пожежі на електроустаткуванні здійснюється після повного відключення його від живлення порошковими (ОП-5, ОП-9), вуглекислотними (ЕОУ-5,10) вогнегасниками, піском, азотом або азбестовою ковдрою [33].

### **7.3.8 Організаційні заходи щодо попередження виробничого травматизму**

Успішна профілактика виробничого травматизму та професійної захворюваності можлива лише за умови ретельного вивчення причин їх виникнення. Організаційними причинами виробничого травматизму та професійної захворюваності є:

- відсутність або неякісне проведення навчання з питань охорони праці;
- відсутність контролю;
- порушення вимог інструкцій, правил, норм, стандартів;
- невиконання заходів щодо охорони праці;

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>	Арк
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		83

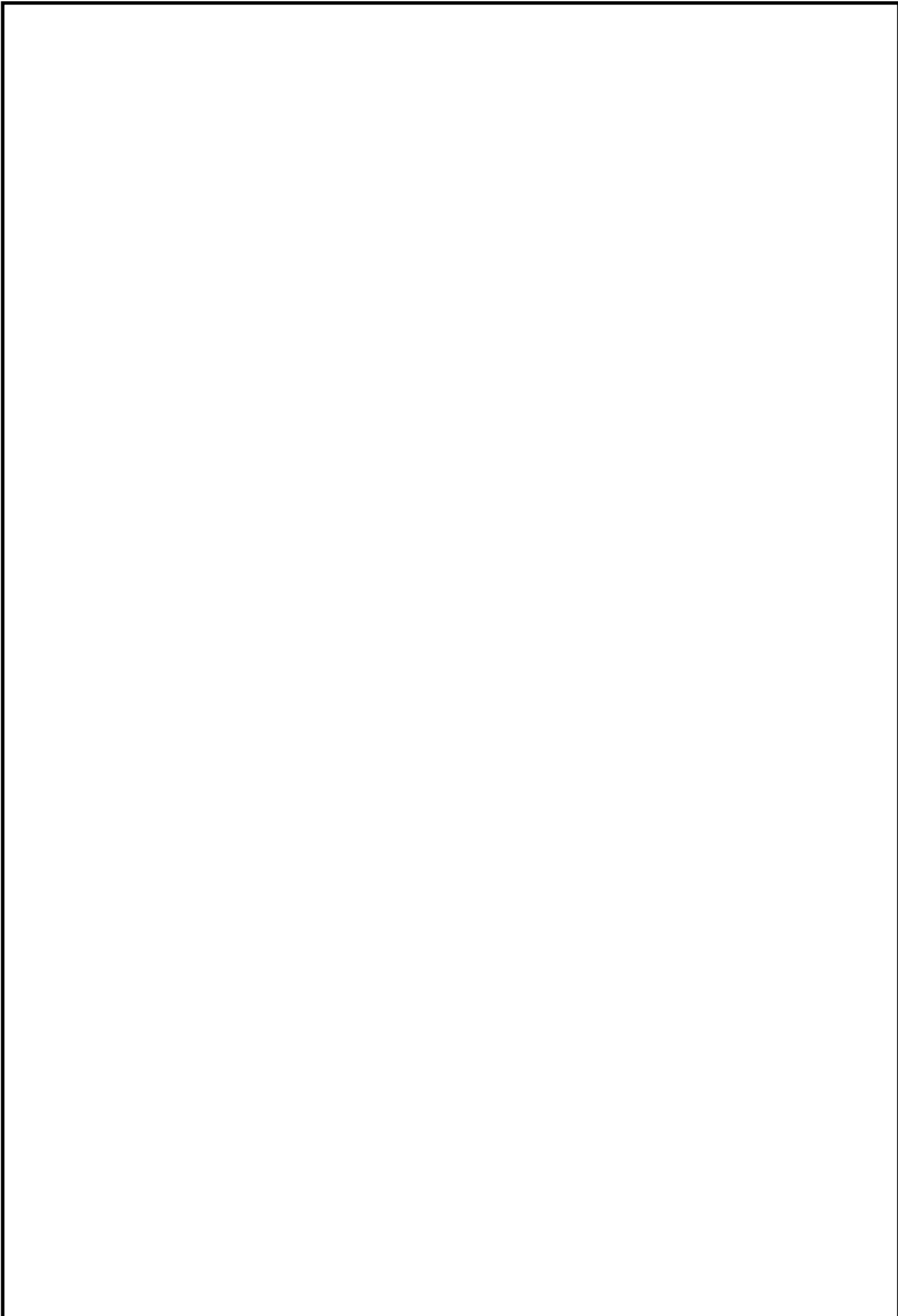
- порушення технологічних регламентів, правил експлуатації обладнання, транспортних засобів, інструменту;
- порушення норм і правил планово-попереджувального ремонту обладнання;
- недостатній технічний нагляд за небезпечними роботами; використання обладнання, механізмів та інструменту не за призначенням.

З метою попередження виробничого травматизму виконуються наступні організаційні заходи, що забезпечують безпеку праці:

- працівники проходять інструктаж, навчання та перевірку знань з охорони праці відповідно до вимог Типового положення про порядок проведення навчання і перевірки знань з питань охорони праці;
- працівники проходять інструктаж та спеціальне навчання з пожежної безпеки відповідно до вимог Типового положення про інструктажі, спеціальне навчання та перевірку знань з питань пожежної безпеки на підприємствах, в установах та організаціях України;
- працівники, які зайняті на роботах з підвищеною небезпекою, щороку проходять спеціальне навчання та перевірку знань з охорони праці;
- працівники забезпечуються спеціальним одягом, спеціальним взуттям та іншими засобами індивідуального захисту;
- працівники, зайняті на роботах з важкими та шкідливими умовами праці, забезпечуються безплатним лікувально-профілактичним харчуванням, молоком або рівноцінними харчовими продуктами відповідно до встановлених законодавством норм.

Періодичні медичні огляди проводяться для працівників, зайнятих на важких роботах, роботах із шкідливими чи небезпечними умовами праці або таких, де є потреба у професійному доборі, та щорічно для осіб віком до 21 року [27].

										Арк
										84
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата						



					ДР.12.01.ПЗ	Арк
						85
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

## 8 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

Завдання даної роботи полягало в обґрунтуванні можливості промислового виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію з відходів содового виробництва, а тому для проведення достовірної економічної оцінки технології, яка пропонується, необхідні більш глибокі дослідження окремих стадій процесу. Попередню оцінку можна зробити, використовуючи літературні дані та досвід роботи аналогічних діючих підприємств.

Для визначення економічної доцільності впровадження запропонованої технології було проведено порівняльний аналіз існуючого способу виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію шляхом карбонізації суспензії гідроксиду кальцію діоксидом вуглецю та способу одержання продукту з дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію.

Попередня економічна оцінка проводилася відповідно до витрат, пов'язаних з матеріальними та енергетичними ресурсами, для одержання 1 т готового продукту. Це було зроблено, враховуючи те, що апаратурне оформлення головних стадій вказаних технологічних схем, окрім стадії осадження, відрізняється незначно та впливати на ціну продукту практично не буде. При цьому, вихід хімічно осадженого карбонату кальцію відповідно до обох способів вважався однаковим.

Проведені розрахунки представлено у табл. 8.1, 8.2. Ціни на сировину, матеріали та енергоносії приймалися станом на 01.11.2020 р. відповідно до прейскурантів оптових цін.

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	<b>Економічна частина</b>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Удодова</i>						86	99
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>					<b>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-193м</b>		
<i>Консультант</i>								
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав.каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

Таблиця 8.1 – Матеріальні та енергетичні витрати на 1 т хімічно осадженого карбонату кальцію, одержаного вапняним способом

Статті витрат	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна, грн.	Вартість, грн./т
<b>Матеріальні витрати</b>				
1. Сировина:				
1.1. Вапно (у перерахунку на СаО 85% мас.)	т	0,83	2800	2324,00
1.2. Газ вапняно-випалювальних печей (відповідно 100% CO <sub>2</sub> )	т	0,41	б/ц	–
2. Допоміжні матеріали:				
2.1. Мішки паперові (25 кг)	шт.	40	8,5	340,00
<b>Всього</b>				<b>2664,00</b>
<b>Енергетичні витрати</b>				
1. Електроенергія	кВт · година	280,0	0,62965	176,30
2. Природний газ	м <sup>3</sup>	139,6	8,18863	1143,13
3. Водяна пара	Гкал	0,4	1433	573,20
4. Вода технічна	м <sup>3</sup>	5,0	20,32	101,60
5. Стиснене повітря	м <sup>3</sup>	166,5	0,164	27,31
<b>Всього</b>				<b>2021,54</b>
<b>Разом</b>				<b>4685,54</b>

Таблиця 8.2 – Матеріальні та енергетичні витрати на 1 т хімічно осадженого карбонату кальцію, одержаного з відходів содового виробництва

Статті витрат	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна, грн.	Вартість, грн./т
<b>Матеріальні витрати</b>				
1. Сировина:				
1.1. Дистилерна рідина	м <sup>3</sup>	7,8	б/ц	–
1.2. Надлишковий маточний розчин	м <sup>3</sup>	11,6	б/ц	–
2. Допоміжні матеріали:				
2.1. Мішки паперові (25 кг)	шт.	40	8,5	340,0
3. Відходи:				
3.1. Шлам (3 кл. небезпеки)	т	1,283	8,3	10,65
3.2. Газові викиди (СО <sub>2</sub> )	т	0,44	240,5	108,82
Всього				459,47
<b>Енергетичні витрати</b>				
1. Електроенергія	кВт · година	139,8	0,62965	80,03
2. Природний газ	м <sup>3</sup>	45,0	8,18863	368,49
3. Водяна пара	Гкал	0,174	1433	249,34
4. Вода технічна	м <sup>3</sup>	3,0	20,32	60,96
5. Стиснене повітря	м <sup>3</sup>	166,5	0,164	27,31
Всього				786,13
Разом				<b>1245,6</b>

Результати розрахунків вказують на те, що витрати за сировиною та енергоносіями для вапняного способу виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію в 3,8 рази перевищують цей показник порівняно з запропонованою технологією. Поясненням може бути, по-перше, використання безкоштовних відходів в якості сировини сировини, а, по-друге, заміна трьох стадій (випалу вапняку, гасіння вапна та карбонізації суспензії гідроксиду кальцію) однією – осадженням карбонату кальцію в реакторі-осаджувачі, обладнаному механічною мішалкою. Це зумовлено тим, що випал

природної крейди здійснюється за умов температур порядку 1100°C, на що витрачається велика кількість природного газу, приготування суспензії  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  потребує додаткових витрат технічної води, а робота двигунів обладнання цих трьох стадій вапняного способу вимагає більшого споживання електроенергії, ніж стадія осадження у запропонованій технології.

Таким чином, попередні техніко-економічні розрахунки виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію з відходів содового виробництва показали переваги цього методу порівняно з більш розповсюдженим вапняним способом.

					ДР.12.01.ПЗ	Арк
						89
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

## ВИСНОВКИ

При виконанні магістерської роботи на тему «Визначення кінетичних характеристик процесу кристалізації карбонату кальцію з рідких відходів содового виробництва» зроблені наступні висновки:

1. Існує можливість реалізації процесу осадження карбонату кальцію за умов діючого аміачного процесу одержання кальцинованої соди, використовуючи при цьому відходи содового виробництва. Це дозволить одночасно отримати товарний продукт високої якості та вирішити деякі екологічні проблеми заводів з виробництва содопродуктів.

2. Кінетику процесу кристалізації карбонату кальцію з розчинів вивчали шляхом встановлення залежності ступенів осадження іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  від часу за умов стехіометричного співвідношення реагуючих речовин при температурах 50, 70, 90°C. Результати досліджень показали, що підвищення температури призводить до зростання ступенів осадження відповідних іонів, що пояснюється зниженням розчинності  $\text{CaCO}_3$ .

3. Встановлено, що зниження розчинності хімічно осадженого карбонату кальцію в розчині хлориду натрію з ростом температури пояснюється тим, що  $\text{CaCO}_3$  відноситься до речовин, що мають зворотну розчинність. Хоча  $\text{NaCl}$  підвищує розчинність карбонату кальцію, але згідно рівнянню “сольового” ефекту визначено, що як у чистому розчиннику, так і у розчині хлориду натрію, розчинність  $\text{CaCO}_3$  знижується під час зростання температури.

4. Досліджено кінетичні характеристики процесу кристалізації карбонату кальцію (константа швидкості та порядок реакції). Шляхом обробки експериментальних даних, які стосуються ступеня осадження іонів кальцію, встановлено, що швидкість кристалізації  $\text{CaCO}_3$  описується кінетичним рівнянням другого порядку. Про це свідчить незмінність константи швидкості реакції протягом часу при певній температурі.

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>		
<i>Зм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>			
<i>Розробив</i>	<i>Удодова</i>				<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>					90	99
<i>Консультант</i>					<i>Висновки</i>  <i>СНУ ім. В. Даля</i> <i>каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>							
<i>Зав.каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>						



5. Розроблено кінетичну модель процесу кристалізації карбонату кальцію, що встановлює залежність ступеня осадження  $\text{CaCO}_3$  від температури, часу та абсолютного пересичення вихідного розчину.

6. На основі температурної залежності константи швидкості процесу відповідно до рівняння Ареніуса були встановлені значення передекспоненціального множника  $k_0 = 236,6060 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , енергія активації  $E = 22,824 \text{ кДж/моль}$  та константи швидкості  $k = 0,1059 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  при температурі  $383^\circ\text{C}$ . Значення енергії активації свідчить про те, що процес кристалізації карбонату кальцію за даних умов проходить у дифузійно-кінетичній (перехідній) області. Таким чином, швидкість процесу кристалізації визначатиметься пересиченням вихідного розчину, ступенем перемішування реакційного середовища, температурою та хімічним складом рідинної фази.

7. На основі теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано технологічну схему виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію з рідких відходів содового виробництва, доцільність якої доведено попередніми техніко-економічними розрахунками.

					ДР.12.01.ПЗ	Арк
						91
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Залесский, В. И. Тонкодисперсный технический мел: применение, шансы роста производства и потребления в Украине / В. И. Залесский, В. И. Миголь, Т. В. Ковеня // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 3. – С. 52-56.
2. Валиуллин А. К. Производство химически осажденного мела / А. К. Валиуллин. – М. : НИИТЭХИМ, 1984. – 73 с.
3. Михайлова Є. О. Одержання осажденного карбонату кальцію з відходів содового виробництва : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.01 : захищ. 09.11.06 : затв. 15.03.07 / Михайлова Євгенія Олександрівна. – Харків, 2006. – 139 с.
4. А. с. 617371 СССР, МКИ С01F11/18. Способ получения высокодисперсного химически осажденного мела / Г. Н. Самошин, Н. Н. Самишн, Л. П. Холпанов (СССР). – № 2169160/23-26 ; заявл. 02.09.75 ; опубл. 30.07.78, Бюл. № 28. – 2 с.
5. А. с. 538990 СССР, МКИ С01F11/18. Способ получения карбоната кальция / Гольдинов А.Л., Новоселов Ф.И., Абрамов О.Б., Бевзенко И.И., Терещенко Я.Ф., Тюрин Е.И., Логинов Н.Д., Афанасенко Б.П. (СССР). – № 2029236/26 ; заявл. 31.05.74 ; опубл. 15.12.76, Бюл. № 46. – 2 с.
6. А. с. 715471 СССР, МКИ С01F11/18. Способ получения карбоната кальция / А. Е Булат, А. Ф. Долкарт, В. П. Шапорев (СССР). – № 2650465/23-26 ; заявл. 31.07.78 ; опубл. 15.02.80, Бюл. № 6. – 2 с.
7. А. с. 1161468 СССР, МКИ С01F11/18. Способ получения химически осажденного мела / Е. П. Попляков, В. В. Деревянко, В. Ф. Соболев (СССР). – № 3618803/23-26 ; заявл. 15.04.83 ; опубл. 15.06.85, Бюл. № 22. – 2 с.

					<i>ДР.12.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Удодова</i>			<i>Література</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Золотарьова</i>					95	99
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-193м</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав.каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						

8. А. с. 1527162 СССР, МКИ С01F11/18. Способ получения карбоната кальция / Розвадоский Ю. М., Филиппов А. П., Ласкорин Б.Н., Федорчук В.Н., Логинов Н.Д., Сеземин В.А., Панкратов Ю.В. (СССР). – № 43093841/23-26 ; заявл. 30.07.87 ; опубл. 07.12.89, Бюл. № 45. – 4 с.
9. А. с. 1650589 СССР, МКИ С01F11/18. Способ получения химически осажденного мела / Валиуллин А.К., Расторгуева К.В., Зубашенко В.Т., Калашник Л.Н., Синельников В.И., Смирнов В.А., Ананьева Л.А. (СССР). – № 4649083/23-26 ; заявл. 12.01.83 ; опубл. 23.05.91, Бюл. № 19. – 2 с.
10. А. с. 1668304 СССР, МКИ С01F11/18. Способ получения химически осажденного карбоната кальция / А. К. Валиуллин, К. В. Расторгуева, В. Т. Зубашенко, Н. М. Яналин (СССР). – № 4635870/26 ; заявл. 12.01.89 ; опубл. 07.08.91, Бюл. № 29. – 3 с.
11. А. с. 1717541 СССР, МКИ С01F11/18. Способ получения химически осажденного мела / С. Г. Фрейдзон, А. И. Васильченко (СССР). – № 4793141/26 ; заявл. 05.12.89 ; опубл. 07.03.92, Бюл. № 9. – 3 с.
12. Пат. 2051101 Российская Федерация, МПК<sup>б</sup> С01F11/18. Способ получения химически осажденного мела / Тер-Аракелян К. А., Татевосян А. В., Финкельштейн Б. И. , Оганян Р. С. ; заявитель и патентообладатель Научный кооператив «Химик-технолог». – № 5059759/26 ; заявл. 17.02.92 ; опубл. 27.12.95, Бюл. № 36. – 7 с.
13. Пат. 2135414 Российская Федерация, МПК<sup>б</sup> С01F11/18. Способ получения карбоната кальция / Ульбашева Р.Д., Алакаева Л. А., Гаев Д. С., Асанова З. Х., Отаров Д. Т. ; заявитель и патентообладатель Кабардино-Балкарский государственный университет. – № 97121796/25; заявл. 24.12.97 ; опубл. 27.08.99, Бюл. № 24. – 3 с.
14. Пат. 2532189 Российская Федерация, МПК<sup>б</sup> С01F11/18. Способ получения чистого карбоната кальция / Г. Л. Мурский, О. М. Невинчан, Р. А. Санду;

- заявитель и патентообладатель Научный кооператив «Химик-технолог». – № 2013118394/05; заявл. 22.04.13 ; опубл. 27.10.14, Бюл. № 30. – 3 с.
15. Пат. 2146226 Российская Федерация, МПК<sup>б</sup> C01F11/18. Способ получения карбоната кальция / Дмитриевский Б.А., Треушченко Н.Н., Сукманов В.Е., Грошева Л.П., Таук М.В., Самсонов Ю. К., Сенниковский С.Н.; заявитель и патентообладатель ОАО «Акрон». – № 98113645/12; заявл. 17.07.98 ; опубл. 10.03.00, Бюл. № 7. – 1 с.
16. Пат. 2036147 Российская Федерация, МПК<sup>б</sup> C01F11/18. Способ получения карбоната кальция / Гольдинов А.Л., Денисов А.К., Новоселов Ф.И., Уткин В.В., Логинов Н.Д., Сеземин В.А., Абрамов О.Б., Захарова О.М.; заявитель и патентообладатель Кирово-Чепецкий химический комбинат. – № 5056969/26; заявл. 08.07.92 ; опубл. 27.05.95, Бюл. № 15. – 6 с.
17. А.с. 1361107 СССР, МКИ C01F11/18. Способ получения карбоната кальция / Посторонко А. И. (СССР). – № 4088739/3126 ; заявл. 11.07.86 ; опубл. 23.12.87, Бюл. № 47. – 3 с.
18. Пат. 2171227 Российская Федерация, МПК<sup>б</sup> C01F11/18. Способ получения химически осажденного мела Белкин А.В., Фальковский Н.Н., Илатовский И.Ю.; заявитель и патентообладатель ОАО «Березниковский содовый завод». – № 2000104793/13; заявл. 25.02.00 ; опубл. 27.07.01, Бюл. № 20. – 5 с.
19. Шокин И. Н. Технология соды: учеб. пособие / И. Н. Шокин, С. А. Крашенинников – М. : Химия, 1975. – 288 с.
20. Булах А. Г. Минералогия с основами кристаллографии : учеб. пособие / А. Г. Балах. – М. : Академия, 2008. – 146 с.
21. ГОСТ 8253-79. Мел химически осажденный. Технические условия. – Введ. 1980-07-01. – М. : Изд-во стандартов, 1980. – 29 с.

					ДР.12.01.ПЗ	Арк
						97
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		



- 31.Методичні вказівки до виконання і оформлення дипломної роботи для здобувачів вищої освіти за освітнім ступенем магістр спеціальності «Хімічні технології та інженерія» денної та заочної форм навчання / уклад. О. В. Суворін, І. В. Кравченко, М. А. Ожередова, Т. Е. Римар. – Сєвєродонецьк : СНУ ім. В. Даля, 2018. – 113 с.
- 32.Кораблев В. П. Электробезопасность на предприятиях химической промышленности: справ. Пособ. / В. П. Кораблев. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
- 33.Рожков, А. П. Пожежна безпека: навч. посіб. / А. П. Рожков. – Київ : Пожінформтехніка, 1999. – 256 с.

						Арк
						99
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.12.01.ПЗ