

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, спеціаліст, магістр)

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

на тему **Дослідження кінетики осадження іонів кальцію при одержанні хімічно осадженого карбонату кальцію**

Виконав: здобувач вищої освіти групи ТНР-16 дм

Мішина М.О.
(прізвище, та ініціали)

.....
(підпис)

Керівник Ожередова М.А.
(прізвище та ініціали)

.....
(підпис)

Завідувач кафедрою Суворін О.В.
(прізвище та ініціали)

.....
(підпис)

Рецензент Мілоцький В.В.
(прізвище та ініціали)

.....
(підпис)

Северодонецьк - 2018 р.

ВСТУП

Карбонат кальцію, або кальцієва сіль вугільної кислоти, зустрічається в природі у вигляді білих мінералів арагоніту і кальциту (у вапняку, черепашнику, крейді і мрамурі). Гірські породи на основі CaCO_3 з незначними домішками покривають приблизно 40 млн. км² поверхні Землі. За рахунок домішок, головним чином оксидів заліза, колір вапняків може відрізнятися від білого або світло-жовтого аж до темно-сірих, червонуватих або чорних тонів. У природі зустрічаються великі чисті і прозорі шматки карбонату кальцію, відомі як ісландський шпат. Вони застосовуються в оптиці завдяки вираженню ефекту подвійного заломлення [1].

Карбонат кальцію добувається переважно з корисних копалин та використовується в промисловості. Чистий карбонат кальцію (наприклад, для виробництва продуктів харчування або використання в фармацевтичних цілях), може бути виготовлений з чистого джерела (як правило, мрамур). Також CaCO_3 отримують різними способами з водних розчинів солей кальцію: осадженням карбонатами натрію й амонію, гідролізом за допомогою карбаміду, спільним осадженням крейди в присутності карбамідоформальдегідних полімерів, кальцинацією оксиду кальцію.

Осаджений карбонат кальцію є цінною сировиною. Завдяки низькій вартості, відсутності запаху, стабільності властивостей та білому кольору карбонат кальцію і продукти, що одержують з нього знаходять широке застосування в різних галузях народного господарства: в будівництві як компонент оздоблювальних матеріалів, для виробництва цементу, скла, керамічних виробів; в фармацевтиці - для виготовлення зубних паст, антацидних препаратів; в косметичі - для виготовлення кремів; в техніці очистки води - в якості

фільтруючого матеріалу; в паперовій промисловості - для виготовлення цигаркового, крейдованого паперу і кальки; у виготовленні пластмас, штучних шкір; тонкодисперсна порошкоподібна крейда служить наповнювачем або пігментом в кабельній, лакофарбовій, полімерній, гумотехнічній, нафтохімічній промисловостях і т.д. [1].

У всіх зазначених областях до карбонату кальцію висуваються різні вимоги до хімічного складу, насипної щільності, питомої поверхні, розмірам і формам кристалічних частинок CaCO_3 , від величини яких залежать фізико-хімічні властивості карбонату кальцію і області його застосування.

Існуючі технології карбонату кальцію поки не можуть забезпечити отримання кристалічного CaCO_3 із заданими властивостями: високою чистотою, певним розміром і формою частинок осаду. У зв'язку з цим виникла необхідність дослідження процесу одержання хімічного осаду карбонату кальцію. Тому метою даної роботи є дослідження процесу одержання хімічно осадженого карбонату кальцію.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

1.1 Існуючі методи одержання хімічного осаду карбонату кальцію

Карбонат кальцію існує у вигляді трьох типів кристалічних поліморфів: кальциту, арагоніту і ватериту. Кальцит, найбільш поширений кристалічний поліморф, вважається найбільш стабільною кристалічною формою карбонату кальцію. Менш поширеним є арагоніт, який має дискретну або згруповану голчасту орторомбічно - кристалічну структуру. Ватерит є найбільш рідкісним поліморфом карбонату кальцію і, в загальному вигляді, є нестабільним [2].

Серед цих трьох форм арагоніт є особливо придатним в ряді застосувань в якості неорганічного наповнювача або покриття паперу, завдяки його кристалічній структурі голчастої форми, яка надає паперу збільшену масу і непрозорість. У результаті потреба у карбонаті кальцію зі значним вмістом арагонітових кристалів значно збільшилася.

Існує кілька способів отримання хімічно осажденного карбонату кальцію. Всі вони засновані на переробці природної карбонатної сировини з отриманням розчинів або суспензій які містять іони кальцію. Які в подальшому взаємодіють з речовинами до складу яких входять відповідно карбонатні іони.

Сировиною для отримання карбонату кальцію можуть бути вапняк, мрамур, крейда або кальцієвмісні промислові відходи. Для цього вихідні матеріали піддають мокрому або сухому подрібненню, зазвичай у присутності органічного диспергатору [3]. Природний карбонат кальцію та промислові відходи піддають розкладанню нітратною кислотою з подальшим глибоким хімічним очищенням та виділенням крейди високої чистоти [4]. Ці методи широко розповсюджені для отримання крупнодисперсного карбонату кальцію.

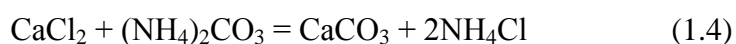
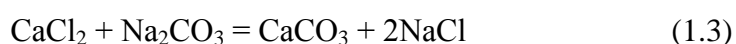
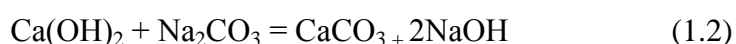
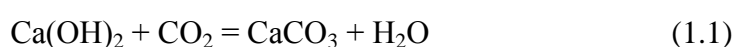
Найбільше поширення отримали наступні хімічні методи одержання карбонату кальцію :

- осадження карбонату кальцію при карбонізації суспензії гідроксиду кальцію;

- осадження карбонату кальцію з суспензії гідроксиду кальцію карбонатом натрію ;

- осадження карбонату кальцію з розчинів неорганічних солей кальцію карбонати натрію або амонію.

Ці процеси описуються наступними хімічними реакціями:



Одержання карбонату кальцію на основі реакції (1.1) отримав поширення в умовах содового виробництва, де є вихідна сировина – суспензія гідроксиду кальцію та вуглекислий газ. Осадження проводять у контактному апараті при перемішуванні. Вапняне молоко можна додатково диспергувати для поліпшення його якості [5]. В якості вихідної кальційвмісної речовини можна також застосовувати дистилерну рідину содового виробництва [6].

Осадження з розчинів неорганічних солей кальцію за реакціями (1.3 – 1.6) характеризується високою швидкістю процесу, утворенням високодисперсного карбонату кальцію з заданим фазовим складом і формою кристалів. В якості вихідних кальційвмісних розчинів використовують як чисті розчини хлориду, так і рідкі кальційвмісні відходи содового виробництва [7]. Їх обробляють розчинами карбонату натрію, амонію або маточним розчином содового виробництва. Температуру процесу підтримують 30 – 80 °С, кінцеве рН 7,2 – 7,5. При цьому отримують частинки

карбонату кальцію пластинчастої форми з розміром 10 – 12,5 мкм у вигляді суміші кальциту, арагоніту і ватерита [7].

Загалом, одним способом для виробництва карбонату кальцію в промисловості є кальцинування сирого карбонату кальцію з отриманням обпаленого вапна. Потім додають воду для отримання водяної суспензії гідроксиду кальцію ("вапняного молока"), і в цю суміш знову вводять діоксид вуглецю для осадження карбонату кальцію. Продукт цього процесу відомий як осаджений карбонат кальцію. Який утворює водяну суспензію карбонату кальцію, яку можна використовувати саму по собі чи обробляти далі (тобто, зневоднювати, подрібнювати і т. д.) для формування сухого продукту. Реакція осадження є здатною до утворення трьох поліморфів (кальциту, арагоніту і ватериту) в залежності від точних використовуваних умов реакції [7].

У способах отримання продукту з збільшеним вмістом кристалів арагоніту, загалом, робили ряд підходів. У першому підході розроблялися способи, в яких використовують добавки, такі як солі стронцію, для промотування утворення кристалів арагоніту під час карбонізації, що призводить до утворення осадженого карбонату кальцію. Наприклад, розкрито спосіб отримання обложеного продукту - арагонітового кристалічного карбонату кальцію шляхом додавання хлориду стронцію (SrCl_2) під час карбонізації для функціонування в якості засобу в утворенні кристалів арагоніту [7].

У другому підході у способах використовували затравочні кристали арагоніту для збільшення утворення кристалів арагоніту. Наприклад, наведено спосіб отримання арагонітового карбонату кальцію шляхом введення розчину карбонату натрію під час карбонізації. У посиланні передбачається, що додавання затравочних кристалів арагоніту в розкритому способі може прискорити отримання кристалів арагоніту [7].

Як було показано, способи отримання, що наведені вище, набагато збільшують загальний вміст арагонітових кристалів в продукті осадженого

карбонату кальцію. Однак, за цими способами, виявилося неможливо отримати осаджений карбонат кальцію, що має загальний арагонітовий вміст більш ніж 60%.

Відповідно, існує потреба в низьковитратному способі отримання осадженого карбонату кальцію, що містить збільшену кількість арагонітового поліморфу.

Також існують інші способи одержання осадженого карбонату кальцію з побічних продуктів виробництва.

В Україні діюче підприємство з виробництво хімічно осадженого карбонату кальцію працює за способом карбонізації суспензії гідроксиду кальцію газом вапняних печей [8]. Перевага його полягає в тому, що в якості вихідної сировини використовується поширений в природі вапняк, а також відсутні важко утилізуючі рідкі стоки. Даний спосіб характеризується високою енергоємністю (використовуються температура порядку 1000°C), малою інтенсивністю і підвищеними вимогами до якості сировини щодо небажаних домішок. При цьому в силу природних властивостей сировини і технологічних особливостей процесу карбонізації не завжди можливо отримати продукт з необхідними якісними характеристиками (особливо з високим ступенем дисперсності).

Широке використання хімічно осадженого карбонату кальцію в промисловості та постійне підвищення вимог до якості наповнювачей стимулює вдосконалення існуючих технологій, а також розробку і впровадження нових способів отримання високодисперсного CaCO_3 .

Отримати карбонату кальцію з необхідними властивостями можливо, якщо використовувати в якості сировини чисті розчини які містять добре розчинені солі кальцію. Значний інтерес представляє отримання карбонату кальцію за двома варіантами технології з природної крейди і розчину хлориду кальцію. Одержуваний осадженням карбонат кальцію з розчинів, що містить кальцій, або з природного карбонату кальцію, має незадовільний склад домішок важких металів, фторидів, хлоридів, сульфатів, що за

хімічним складом не відповідає міжнародним стандартам на продукт. Ступінь чистоти одержуваного продукту залежить від умов проведення процесу кристалізації і наступних допоміжних операцій (фільтрації, промивання), від характеру домішок, присутніх в розчині. Для підвищення чистоти кристалів використовують різні технологічні прийоми і методи [8].

Умовами отримання продукту CaCO_3 високої чистоти з природної сировини за методом хімічного осадження є наступна послідовність операцій: кислотне розчинення природної сировини, комплексне очищення отриманих розчинів шляхом хімічного осадження домішкових іонів, адсорбція домішок на тонкодисперсному колекторі CaCO_3 , спеціальний режим кристалізації, що забезпечує мінімальне захоплення домішок осадом CaCO_3 , десорбція домішок з осаду з використанням сполуки амонію в поєднанні з термічною обробкою.

Комплексне очищення розчинів. Необхідною стадією отримання карбонату кальцію високої чистоти є стадія очищення вихідних розчинів від домішок (головним чином заліза, іонів важких металів, від іонів SO_4^{2-} і т.д.), що надходять на синтез CaCO_3 . Одним з найпростіших методів розділення речовин є переведення домішок в осад. Це може бути досягнуто, якщо при дії відповідного реагенту на компонент суміші, що видаляється утворює малорозчинну сполуку.

Адсорбція домішок на тонкодисперсному колекторі CaCO_3 . Для більш повного очищення вихідних розчинів від домішок застосовується метод співосадження, перехід в осад домішок (мікрокомпонентів), супутніх осадженню основної речовини (макрокомпонентів) з розчину, що містить кілька речовин.

Спеціальний режим кристалізації. Виключає захоплення домішок осадом з розчину, тобто проведення процесу осадження карбонату кальцію в умовах, що забезпечують отримання продукту з максимальним розміром частинок. При високій швидкості зародкоутворення і агломераційного

зростання збільшується швидкість захоплення домішок, що тягне за собою забруднення продукту домішковими іонами, присутніми в розчині.

Десорбція домішок з осаду. Десорбцію домішок з осадів CaCO_3 проводять шляхом промивання кінцевого продукту. Велика частина маточного розчину з домішками, що містяться в ньому, зосереджена на поверхні отриманих кристалів. Тому для видалення маточного розчину з поверхні кристалів CaCO_3 десорбують домішки шляхом комплексного промивання продукту розчинами хлориду амонію і термічною обробкою осаду в дистильованій воді.

Для двох видів, що містять кальцій сировину: 1) дистилерної рідини (суміш вапняку з розчином NaCl і CaCl_2), 2) природної крейди – є два варіанти технології отримання карбонату кальцію високої чистоти [8]:

1. При використанні дистилерної рідини основні стадії технології включають очистку вихідної сировини різними реагентами, синтез карбонату кальцію, фільтрацію, промивання і сушіння продукту.

2. При отриманні карбонату кальцію з природної крейди стадії технології включали кислотне розчинення природної сировини, очищення вихідної сировини, синтез карбонату кальцію, фільтрацію, промивання і сушіння продукту.

Для цих стадій технології досліджують вплив ступеня хімічної очистки сировини різними реагентами на вміст домішок в кінцевому продукті, вплив розмірів одержуваних при синтезі частинок карбонату кальцію і умов десорбції домішок при промиванні осаду різними реагентами на ступінь очищення продукту.

На першій стадії очищення розчинів хлориду кальцію і кальцинованої соди осаджували сульфат-іони, переводячи їх в важкорозчинний сульфат барію.

Для цього використовують хімічне осадження за допомогою хлориду барію. На другому етапі здійснювали очищення розчинів від іонів металів: Al^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Mg^{2+} . Забруднюючі розчин іони металів осаджують у

вигляді гідроксидів. Третій етап очищення розчинів включає осадження іонів металів As^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} сульфідом натрію. Далі використовують метод співосадження на осадах $CaCO_3$ домішкових іонів, що залишилися в розчині. Для видалення сорбуючого на частинках осаду $CaCO_3$ іонів хлору і натрію осад піддають промиванню розчинами хлориду амонію і термічній обробці в дистильованій воді [9].

Для підвищення якості продукту рекомендується отримувати карбонат кальцію з максимальним розміром частинок.

Склад зразків карбонату кальцію наведено в таблиці 1.1 [10].

Таблиця 1.1 – Порівняння складу продуктів чистого карбонату кальцію, одержуваних з розчину хлориду кальцію і природної крейди з даними міжнародних стандартів на $CaCO_3$ (в перерахунку на сухий).

Аналізовані компоненти в продукті $CaCO_3$	Вимоги до складу $CaCO_3$ для фармакології		Вимоги до складу реактиву $CaCO_3$		Склад продукту, отриманого з розчину	Склад продукту, отриманого з природної
	Стандарт фірми «Aldrich»	Стандарт фірми «Fluka»	Стандарт фірми «Aldrich»	Стандарт фірми «Fluka»		
1	2	3	4	5	6	7
Карбонат кальцію	>99	>99	>99	>99	99,974*	99,957*
Залізо	0,002	0,003	0,005	0,005	0,000717	0,000812
Марганець	-	-	0,01	-	0,0000296	0,00228
Мідь	-	-	0,0005	0,005	0,0000252	0,0000515
Калій	0,01	0,01	0,005	0,01	0,004971	0,006409
Кадмій	-	-	0,0005	0,005	0,0000018	0,0000032
Літій	-	-	0,0005	-	0,0000343	0,0000603
Магній	0,01	0,02	0,1	-	0,000864	0,005121
Натрій	0,01	0,1	0,01	0,01	0,0052	0,004
Нікель	-	-	0,0005	0,005	0,0000381	0,0000608
Свинець	-	-	0,0005	0,005	0,0000125	0,0000125
Стронцій	0,1	0,1	0,05	-	0,0039	0,0108

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---

Хром	-	-	0,0005		0,0000086	0,00001325
Цинк	-	-	0,001	0,005	0,000145	0,00014
Фториди	0,0015	0,0015	-	-	0,0002	0,0002
Хлориди	0,001	0,001	0,01	0,03	0,001	0,001
Сульфати	0,005	0,01	0,01	0,05	0,002	0,008
Кобальт	-	-	0,0005	0,005	0,0000245	0,0000245
Вісмут	-	-	0,0005	-	0,0005	0,0005
Молибден	-	-	0,0005	-	0,0005	0,0005
Амоній	0,01	0,003	-	-	0,0006	0,0006
Миш'як	-	-	0,00001	-	0,00001	0,00001
Вода	-	-	0,5	-	0,5	0,5

Технологічна схема отримання карбонату кальцію наведена на рис. 1.1 [11].

Технологія складається з кількох стадій:

1. Очищення і фільтрація розчину хлориду кальцію.
2. Очищення і фільтрація содового розчину.
3. Хімічне осадження і фільтрація осаду карбонату кальцію.
4. Відділення осаду від розчину і десорбція домішок осаду карбонату кальцію.
5. Сушка осаду.

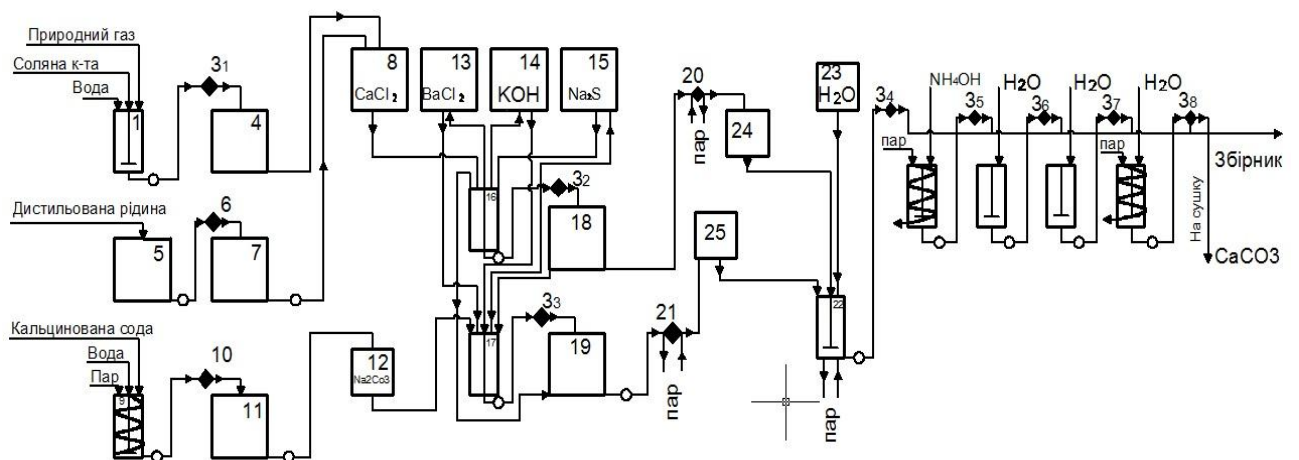


Рис. 1.1 Технологічна схема отримання карбонату кальцію

1 - реактор для приготування розчину хлориду кальцію; 3₁₋₈ - вакуум-фільтр; 4 - збірник розчину хлориду кальцію; 5 - приймальний бак; 6, 10 - рамний фільтр-прес; 7 - збірник дистилерної рідини; 8, 12-15-напірний бак; 9 - реактор для приготування содового розчину; 11 -збірник содового розчину; 16 - реактор для очищення розчину хлориду кальцію; 17 - реактор для очищення содового розчину; 18 - збірник чистого розчину хлориду кальцію; 19 - збірник чистого содового розчину; 20,21 -підігрівачі; 22 -реактори для отримання карбонату кальцію; 23 - напірний бак дистильованої води.

1.2 Вплив умов і параметрів на отримання карбонату кальцію

Різні швидкості подачі реагентів. При швидкому способі подачі реагентів процес протікає з більш високою швидкістю. Це свідчить про те, що швидкість взаємодії іонів в розчині і швидкість зародкоутворення частинок CaCO₃ не лімітує загальну швидкість утворення карбонату кальцію. З цього випливає, що загальна швидкість процесу утворення частинок карбонату кальцію лімітується швидкістю підведення іонів до зони реакції, тобто процес утворення частинок карбонату кальцію протікає в дифузійній області [8].

Температура. Вплив температури на швидкість процесу утворення частинок CaCO₃ при прямому і зворотному способі подачі реагентів. З підвищенням температури з 23°C до 80°C прискорюється процес утворення частинок CaCO₃. При підвищенні температури зростає швидкість взаємодії іонів за хімічною реакцією (за експоненціальним рівняння Арреніуса для константи швидкості хімічної реакції $k=k_0e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$), що призводить до зростання швидкості створення пересичення в розчині. Останній фактор сприяє підвищенню як швидкості нуклеації, так і швидкості росту частинок CaCO₃ [8].

Вплив домішки NaHCO₃ на швидкість процесу отримання CaCO₃. Нерозчинені ультрадисперсні частинки бікарбонату натрію прискорюють процес гетерогенного зародкоутворення. Розчинена ж частина бікарбонату натрію вступає в реакцію з хлоридом кальцію за наступною схемою:





За рахунок того, що гідрокарбонат натрію, перш ніж вступити в реакцію з хлоридом кальцію, повинен спочатку розкластися до карбонату натрію, швидкість процесу утворення CaCO_3 в технічних розчинах Na_2CO_3 (що містять домішки NaHCO_3) нижче, ніж в чистих розчинах соди [9].

Концентрація. Зміна концентрації реагентів, що подаються дозволяє регулювати розмір кристалітів CaCO_3 . При нестационарному режимі осадження зі збільшенням концентрації розчинів реагентів розмір кристалів зменшується. Оскільки швидкість подачі реагентів підтримувалася постійною, то збільшення концентрації реагентів призводить до зростання потоку речовин в реактор. Спостерігається великий розкид часу перебування частинок в реакторі і постійно змінюється співвідношення концентрацій іонів реагентів $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$, що веде до дисперсії розмірів і різноманіттю форм частинок карбонату кальцію. В умовах стаціонарного режиму при протіканні процесу в постійному надлишку іонів Ca^{2+} спостерігається збільшення середнього розміру часток. Присутність надлишку іонів Ca^{2+} призводить до збільшення пересичення в розчині, в результаті збільшується концентрація субмікрозародків і полегшується зрощування їх один з одним і зі зростаючими кристалами. При протіканні процесу в постійному надлишку іонів Ca^{2+} збільшується ймовірність блокового росту кристалів, і підвищується ступінь агрегованості продукту.

Вплив гідродинамічного режиму роботи кристалізатора. Інтенсивність перемішування значно впливає на розмір кристалів CaCO_3 . Зі збільшенням швидкості перемішування від 200 до 660 об/хв розмір кристалів зменшується майже в 2 рази. Причиною цього є збільшення швидкості первинного зародкоутворення і зростання швидкості руйнування утворених неміцних агломератів частинок CaCO_3 .

Вплив органічних модифікаторів. Органічні модифікатори (аліфатичні аміни катіонактивних поверхнево активних речовин (ПАР), граничні одноатомні спирти, жирні кислоти – аніонактивних ПАР) призводять до

зменшення розмірів частинок CaCO_3 . У присутності таких добавок можливо отримувати кристали карбонату кальцію <1 мкм, що викликане адсорбцією їх молекул на поверхні зародкових кристалів і блокуванням зростання кристалічних частинок [8].

Вплив неорганічних модифікаторів. K_2CO_3 , KOH , NH_4Cl , PbCl_2 сприяють збільшенню розмірів кристалів в 1,5-2 рази. Дія неорганічних модифікаторів на збільшення розмірів частинок карбонату кальцію обумовлено селективною адсорбцією іонів модифікаторів на гранях кристалів та зміною величини заряду на гранях кристалів.

Вплив сушіння на агрегацію частинок карбонату кальцію. Вплив сушіння на агрегацію частинок карбонату кальцію в умовах, близьких до промислових показують, що карбонат кальцію, отриманий з додаванням амінів або ноніловий спирту, агрегації при сушінні не піддається. Цей факт має практичне значення для технології ультрадисперсних однорідних частинок CaCO_3 .

Вплив співвідношення концентрацій іонів $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ на форму частинок CaCO_3 . Пов'язано зі знаком і величиною зарядів надлишкових іонів, сорбуючих на поверхні осаджених частинок CaCO_3 . При великому надлишку негативних іонів CO_3^{2-} утворюються пластинчасті кристалічні частинки трикутної, шестикутної і круглої форм. При цьому первинною формою є трикутна, а шестикутна і кругла форми є вторинним продуктом руйнування і стирання трикутних пластинок CaCO_3 , що відбувається в результаті зіткнення частинок один з одним, мішалкою і зі стінками реактора. При зменшенні надлишку негативних іонів CO_3^{2-} і наближенні до стехіометричного співвідношенню концентрацій іонів $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ спостерігається тенденція переходу від пластинчастої до об'ємної, більш компактною, формі частинок CaCO_3 кубічної і шарообразної) (рис.1.2) [10].



Рис. 1.2. Види габітусу кристалів

1 - кулеподібна форма; 2 - круглі пластинки; 3 - голки; 4 - кубічна форма; 5 - гексагональна форма; 6 - прямокутні пластинки; 7 - тре-вугільні пластинки; 8 - ромбічні пластинки.

Зміна температури осадження відображається на формі одержуваних часток карбонату кальцію. При низьких температурах утворюються частинки переважно об'ємних форм, а при високих температурах (понад 90°C) частинки CaCO_3 набувають голковидну форму, що свідчить про непропорційно прискоренні зростання окремих граней частинок CaCO_3 .

Адсорбція ПАР на активних центрах кристалів може змінювати швидкості зростання різних граней кристалів по різному, що призводить до зміни габітусу кристалів. З неорганічних модифікаторів, які сприяють різноманітності числа форм частинок CaCO_3 – виходять круглі, довгасті, квадратні, багатокутні форми [11].

1.3 Умови отримання карбонату кальцію з різною кристалічною структурою

Умови отримання кальциту. Карбонат кальцію з фазовим складом кальцит можна отримати при безперервному хімічному осадженні з розчинів, що містять іони кальцію і натрію, в присутності добавок: NH_4Cl , карбаміду, солянокислого аміну. В залежності від застосовуваної добавки кристали кальциту мають різну конфігурацію: ромби - з добавкою NH_4Cl , куби - з добавкою карбаміду, овальна форма – з добавкою аміну, квадратна форма - в присутності ПАР [8].

Умови отримання ватеріта. Кристали ватеріту у вигляді сферолітів, пластинок можна отримати при безперервному хімічному осадженні з

розчинів, що містять іони калію і натрію, при $t = 60^{\circ}\text{C}$ з концентрацією вихідних розчинів відповідно 116 г/л і 180 г/л. Кристали CaCO_3 в даному випадку набувають форму пластин.

Умови отримання арагониту. Карбонат кальцію з фазовим складом арагонит можна отримати при безперервному хімічному осадженні з розчинів, що містять іони кальцію і натрію, при $t = 20^{\circ}\text{C}$ з концентрацією вихідних розчинів відповідно 116 г/л і 230 г/л в присутності невеликої кількості сахарози [8].

Вплив промивання на розмір і форму частинок карбонату кальцію. Вплив промивки на розмір і форму частинок осадів карбонату кальцію. За даними таблиці 1.2 видно, що промивка надає різний вплив на зміну розмірів і форми кристалів карбонату кальцію. Така зміна розмірів і форми частинок в результаті багатостадійного промивання пояснюється протіканням в суспензії явища Оствальдського дозрівання з одночасною механічною деформацією кристалів і їх подрібненням в результаті перемішування, що призводить до зниження однорідності частинок, а габітус кристалів набуває характерну форму з округленими кутами і ребрами [8].

Таблиця 1.2 - Дані за умовами отримання CaCO_3 і характеристикам промитих осадів

Умови отримання CaCO_3			Осадження	1-ша промивка		2-га промивка		3-тя промивка	
№	Модиф. кількість, % мас.	$d_{\text{ср}}$, мкм	Форма кристалів	$d_{\text{ср}}$, мкм	Форма кристалів	$d_{\text{ср}}$, мкм	Форма кристалів	$d_{\text{ср}}$, мкм	Форма кристалів
1	-	5	різні	5	різні	3	різні	3	різні
2	NH_4Cl , 10%	15	гексагні	10	гексагні	8	гексагні	10	гексагні
3	Мило, 2,5%	4	квадратні	3	прямокутні	3	прямокутні	3	квадратні
4	Параф, 10%	4	багатокутні	6	квадратні	4	багатокутні	5	квадратні
5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $12 \times 10^{-3}\%$	5	продовгуваті	4	різні	3	різні	3	різні
6	ПАА, $2 \times 10^{-5}\%$	4	круглі	3	круглі	4	круглі	4	продовгуваті

7	Аміни, $3 \times 10^{-3}\%$	3	круглі	5	круглі	4	різні	4	різні
---	--------------------------------	---	--------	---	--------	---	-------	---	-------

Було виконано огляд патентної літератури з теми дослідження, основні результати якого наведено в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 - Огляд патентної літератури

Країни, за якими проведено пошук	Індекси патентної класифікації	Вид використаних джерел	Найменування і коротка характеристика винаходу
1	2	3	4
Росія.	C01F11/18	http://www.findpatent.ru	Патент № 2083496 від 10.07.1997. C01F11/18 Філіпов А.П., Дежов Н.А., Попляков Е.П. Отримання хімічно осадженого карбонату кальцію. Для отримання хімічно осадженої крейди з низькою густиною (до 0,25 г/см ³), маслоємністю (до 30%) і підвищенням білизни (навіть в разі, коли для його виробництва використовується низькосортна сировина) в вапняне або крейдове молоко вводять добавку гідросульфїту натрію в кількості 0,1-2,1% до маси кінцевого продукту і процес ведуть при 20° С.
Великобританія	C09C3/12, C01F11/18, C08K3/269/06, C09C1/02	http://www.freepatentsonline.com/	Патент № 2355453А від 20.10.1999. C09C3/12, C09C1/02 Ендрю Халлетт, Брайан Томас. Частки карбонату кальцію з середнім розміром 0,3+0,1мкм. або 0,6+0,4мкм отримують шляхом карбонізації водної суспензії гідроксиду кальцію з диспергуючим агентом (а) Поліакрилати натрію і (б) натрієвої сіллю сополімера акрилової і малеїнової кислот, подальшим сушінням і розпиленням часток легкого карбонату кальцію.
Японія	C01F11/18 (IPC1-7): C01F11/18	http://www.freepatentsonline.com/	Патент № 2083496 від 07.12.2001. C01F11/18 (IPC1-7):C01F11/18 Івасіта Тетсуши; Чжо Чжо; Сасахара Йошихіто. Процес створення веретеноподібного вуглекислого кальцію. Розроблено спосіб отримання СаСО ₃ , із змінною структурою і морфологією шляхом проведення реакції між іонами кальцію і карбонат іонами в неводному середовищі в присутності комплексоутворюючого реагенту, типу краун-ефіру або іншого циклічного або нециклічного багатозубчатого хеліруючого агента, який утворює хелатні комплекси з однією із реагуючих солей.

Продовження таблиці 1.3

1	2	3	4
Великобританія	C01F11/18	http://www.freepatentsonline.com/	<p>Патент № 10/340765 від 09.25.2003. C01F11/18 Айзек Янів. Осадження карбонату кальцію (арагониту).</p> <p>Для отримання гідрофобного карбонату кальцію проводять поверхневу обробку карбонату кальцію, агентом, що містить циклічний Si-H-сілоксан або водною емульсією, що містить Si-H-сілоксан. Агент для обробки поверхні переважно містить тетраметилтетраводень тетрацикросілоксан. Гідрофобний карбонат кальцію, отриманий таким чином, може застосовуватися в якості наповнювача в натуральних і синтетичних еластомеру або полімерних покриттях.</p>
Росія	C01F11/18, C09C1/02, C08K3/26	http://www.freepatent.ru	<p>Патент № 2520437 від 27.06.2014. C01F11/18, C09C1/02, C08K3/26 Поль Михаель, Райнер Крістіан, Примош Гернот.</p> <p>Спосіб отримання осадженого продукту карбонату кальцію включає стадії (а) формування водної суспензії осаджених зерен карбонату кальцію шляхом карбонізації суспензії Ca(OH)₂ в присутності 0,005-0,03 моль Sr в формі Sr(OH)₂ на моль Ca(OH)₂ і (b) формування водної суспензії осадженого продукту карбонату кальцію шляхом карбонізації кашки Ca(OH)₂ в присутності 0,5-5% від сухої маси осаджених зерен карбонату кальцію. Осаджені зерна карбонату кальцію мають D50, який є меншим, ніж D50 осадженого продукту карбонату кальцію. Винахід дозволяє підвищити вміст арагонитової поліморфи в осадженому карбонаті кальцію.</p>

Широке використання хімічноосадженого карбонату кальцію в промисловості і постійне підвищення вимог до якості наповнювачів, стимулює вдосконалення існуючих технологій, а також розроблення і впровадження нових способів одержання високодисперсного CaCO₃. Необхідність одержання продукту певного фазового складу з частками заданої форми та розміру обумовлює одержання хімічно осадженого карбонату кальцію у присутності різних речовин, що впливають на морфологію та властивості продукту.

Таким чином, аналіз літературних даних з методів одержання карбонату кальцію та його використання в якості наповнювача свідчить про те що основними показниками якості карбонату кальцію є його висока дисперсність, форма часток. Одержання карбонату кальцію необхідної якості є тільки хімічне осадження з розчинів неорганічних солей кальцію. Найбільш дешевим, простим та ефективним осаджувачами карбонату кальцію є карбонат натрію. До його недоліків можна віднести високу реакційну здатність, що призводить до швидкого утворення твердої фази, що ускладнює контролювання фазового та дисперсного складу осаду, що утворюється. Тому пошук оптимальних умов осадження є досить актуальною задачею.

2 ОБГРУНТУВАННЯ ОБРАНОГО НАПРЯМКУ РОБОТИ

Карбонат кальцію є одним з найбільш розповсюджених наповнювачів, що використовується у різних галузях промисловості: паперовій, гумовотехнічній, виробництві лаків та красок, переробці полімерів та ін. [12]. Основними його перевагами в порівнянні з іншими неорганічними наповнювачами є сталість його характеристик при зберіганні, відносна простота отримання з необхідною дисперсністю, дешевизна, не токсичність.

Необхідність отримання продукту заданого фазового складу з частинками певної форми і розмірів обумовлює отримання хімічноосадженого карбонату кальцію в присутності різних речовин, що впливають на властивості продукту.

Одночасно проблема зниження негативної дії на довкілля відходів виробництва кальцинованої соди є актуальною в усіх країнах. Існуючі технології утилізації і використання дистилерної суспензії вирішують проблему тільки частково, враховуючі велику кількість відходів, що утворюються [6]. Внаслідок цього, в основному, відбувається накопичення відходів у шламонакопичувачах (ставках-відстійниках) або здійснюється їх скидання до водойм, які розташовані поблизу діючих виробництв. В даний час на території України в шламонакопичувачах міститься не менше 25 млрд. т твердих і дисперсних промислових відходів.

Таким чином, дослідження направлені на розробку оптимальних технологічних параметрів отримання хімічно осадженого карбонату кальцію є перспективним напрямом в отриманні цінної сировини.

3 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

3.1 Фізико – хімічні властивості речовин, що застосовуються у роботі

Фізико-хімічна характеристика основних, проміжних і кінцевих продуктів, що використовуються та отримуються у роботі наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Характеристика матеріалів і напівпродуктів

Найменування сировини, матеріалів, напівпродуктів	Формула	Властивості					
		Молярна маса, г/моль	Густина, г/см ³	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	Кислотність (pKa)	Розчинність у воді при 20-25 °C, мл
1	2	3	4	5	6	7	8
Карбонат натрію, натрієва сіль вугільної кислоти	Na ₂ CO ₃	105,99	2,53 г/см ³	852	1600	10,33	21,8 г/100 мл
Хлорид кальцію, кальцієва сіль соляної кислоти	CaCl ₂	111,08	2,15	772	1935	8-9	74,5 г/100 мл
Карбонат кальцію	CaCO ₃	100,086 9	Кальцит -2.74 Арагоні т -2.83	Кальцит т - 825 Арагоні т - 1339	900–1000	9,0	0.0015 г/100 мл
Хлорид натрію, хлористий натрій	NaCl	58,4427 7	2,165	800,8	1465	-	35,9 г/100 мл

3.2 Термодинамічний аналіз процесу

Розрахунок енергії Гіббса і рівноважного ступеня перетворення, а також поправки, що враховує відхилення властивостей реальних електролітів від ідеальних, проведено за методом А. Б. Здановского за спеціальною програмою [14].

В основу методики розрахунку покладено рівняння:

$$\Delta G_{T,P,C} = \Delta G_T^0 + RT \ln K_a + RT \ln K_f \quad (3.1)$$

де ΔG_T^0 - енергія Гіббса при стандартній температурі;

$\Delta G_{T,P,C}$ - енергія Гіббса реакції в умовах нестандартних T, P, C;

K_a - поправка, що враховує відхилення властивостей реальних електролітів від ідеальних;

$$K_a = \frac{\Pi_K}{\Pi_H} \left(\frac{C_{M.B.K.} \gamma_K^* C_{M.B.K.}^*}{\sum_{j=1}^n \nu_j (C_{M.B.K.})_j} \right)^{d_K} \left(\frac{\sum_{j=1}^d \nu_j (C_{M.B.H.})_j}{C_{M.B.K.} \gamma_K^* C_{M.B.K.}^*} \right)^{d_H} \quad (3.2)$$

d – кількість електролітів в багатокомпонентному розчині;

$C_{M.B.}^*$ - концентрація бінарних розчинів изопиестических;

γ_i^* - коефіцієнти активності при концентрації бінарних розчинів $C_{M.B.}^*$;

K_f – поправка, що враховує відхилення властивостей реальних газів від ідеальних;

$$K_f = \left(\frac{P}{\sum N} \right)^{\Delta n} \frac{\Pi_K N_K^{n_K}}{\Pi_H N_H^{n_H}} \frac{\Pi_K \gamma_K^{n_K}}{\Pi_H \gamma_H^{n_H}} \quad (3.3)$$

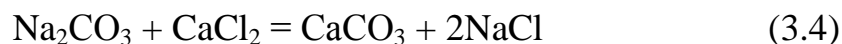
P – тиск;

N – сума фактичних числа молей;

γ_i – активність реального газу;

Δn – різниця суми стехіометричних коефіцієнтів.

Для реакції



знайдемо зміну енергії Гіббса при $T = 293, 323, 353\text{K}$ і порівняємо її значення з розрахованим без урахування теплового ефекту і зміни ентропії.

Знайдемо значення теплового ефекту, зміни ентропії і температурних коефіцієнтів:

Таблиця 3.2 - Стандартні значення термодинамічних величин

	ΔH°_f , (кДж/моль)	S°_f , (Дж/моль·К)	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	-1206,83	91,71	104,52	21,92	-25,94
Na ₂ CO ₃	-1129	136,0	70,63	135,6	-
CaCl ₂	-785,8	113,8	71,88	12,72	-2,5
NaCl	410,9	72,36	45,94	16,32	-

$$\Delta H^\circ_{298} = (-1206,83 + (-410,9 \cdot 2)) - (1129 + (-785,8)) = -168,83 \text{ кДж/моль} = -168830 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S^\circ_{298} = (91,71 + 2 \cdot 72,36) - (136 + 113,8) = -13,37 \text{ Дж/моль·К};$$

$$\Delta a = (104,52 + 2 \cdot 45,94) - (70,63 + 71,88) = 53,89;$$

$$\Delta b = (21,92 + 2 \cdot 16,32) - (135,6 + 12,72) \cdot 10^{-3} = -93,76 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = -25,94 - (-2,5) \cdot 10^5 = -23,44 \cdot 10^5.$$

Для даної реакції отримаємо:

$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T \cdot \Delta S^\circ_{298} - T \cdot (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c')$, де M_0, M_1, M_2 - довідкові коефіцієнти.

Значення величин M_n оформлено у вигляді таблиці 3.2.

Таблиця 3.3 - Значення величин M_n при $T = 293, 323, 353\text{K}$.

T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^5$
293	0,0008	0,0002	0,0009
323	0,0032	0,0010	0,0034
353	0,0153	0,0049	0,0150

$$\Delta G^\circ_{293} = -168830 - 293 \cdot (-13,37) - 293 \cdot (0,0008 \cdot 53,89 + 0,0002 \cdot 10^3 \cdot (-93,76 \cdot 10^{-3}) + 0,0009 \cdot 10^5 \cdot (-23,44 \cdot 10^5)) = -164913,5 \text{ Дж} = -164,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^{\circ}_{323} = -168830 - 323 \cdot (-13,37) - 323 \cdot (0,0032 \cdot 53,89 + 0,0010 \cdot 10^3 \cdot (-93,76 \cdot 10^{-3}) + 0,0034 \cdot 10^{-5} \cdot (-23,44 \cdot 10^5)) = -164511,16 \text{ Дж} = -164,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^{\circ}_{353} = -168830 - 353 \cdot (-13,37) - 353 \cdot (0,0153 \cdot 53,89 + 0,0049 \cdot 10^3 \cdot (-93,76 \cdot 10^{-3}) + 0,0150 \cdot 10^{-5} \cdot (-23,44 \cdot 10^5)) = -164115,15 \text{ Дж} = -164,1 \text{ кДж/моль}.$$

На рис 3.1 представлена залежність енергії Гібса (ΔG) від температури для реакції 3.4

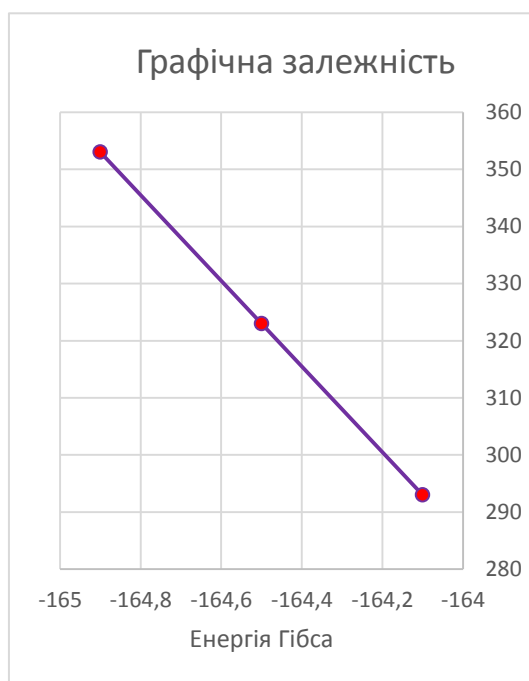


Рис. 3.1 – Залежність енергії Гібса (ΔG) від температури для реакції 3.4

Також було розраховано значення величини K_a - поправки, що враховує відхилення властивостей реальних електролітів від ідеальних в залежності від температури. Результати розрахунків наведено на рис. 3.2.

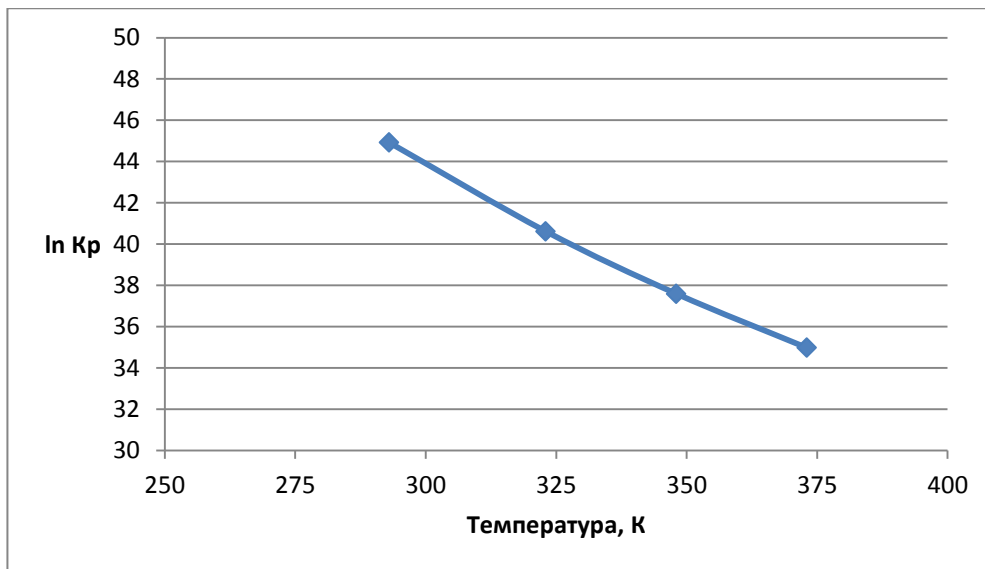


Рис 3.2 - Залежність $\ln K_p$ від температури

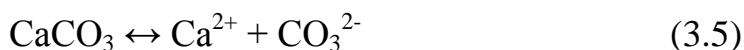
Аналіз наведених залежностей свідчить, що підвищення температури добре сприяє підвищенню ступеня осадження іонів Ca^{2+} , але збільшення температури вище 50°C призводить до збільшення вологості одержуваного карбонату кальцію і подорожчання процесу, тому оптимальна температура для даного процесу становить 20°C .

3.3 Кінетика процесу

Згідно з уявленнями Веймарна [15], процес утворення осадів протікає в дві стадії: 1) утворення в розчині кристалізаційних центрів у вигляді комплексів або агрегатів молекул; 2) зростання зародків. Виходячи з цього, кінетику процесу осадження прийнято характеризувати двома величинами: швидкістю утворення в розчині зародків і швидкістю їх росту.

Хімічна реакція утворення карбонату кальцію належить до швидких, практично незворотних реакцій. Тому більша частина хлориду кальцію (93-98%) перетворюється у карбонат кальцію за досить короткий час (5 - 10 с), в подальшому, процес перетворення, що спостерігається, пов'язано з рівноважними процесами утворення твердої фази та гідролізу карбонату кальцію, що утворився.

Карбонат кальцію є малорозчинної сіллю слабкої двоосновної кислоти, на розчинність якої впливає концентрація іонів водню (рН), йонна сила розчину, гідроліз аніону та катіону. В насиченому розчині карбонату кальцію, який знаходиться в дотику з твердою фазою, відбувається реакція:



Перехід йонів в розчин та зворотній процес – впровадження йонів у кристалічну структуру твердої речовини – відбувається лише на поверхні. Кількість карбонату кальцію, що дисоціювала, обумовлена добутком розчинності (ДР), який для малорозчинної речовини є величиною постійною і рівною відбутку концентрації, в даному випадку йонів Ca^{2+} та CO_3^{2-} . Згідно довідковим даним для карбонату кальцію ДР = $3,8 \cdot 10^{-9}$ [16].

Рівновага реакції (3.5) зміщується при зміні концентрації йонів за рахунок їх гідролізу та дисоціації карбонатної кислоти та гідроксиду кальцію, що утворилися. Рівновага цих процесів залежить від рН середовища, вплив, якого на процес буде розглянуто далі.

Існує декілька кінетичних рівнянь, що описують процес хімічного осадження з розчинів [17, 18, 19]. Проведений аналіз рівнянь, які пропонуються для опису процесів зародкоутворення і росту кристалів показав, що найбільш прийнятним з практичної точки зору для опису кінетики хімічного осадження з розчинів, є рівняння виду $\frac{dC}{d\tau} = W = k_1(C'/C_0)^m$, запропоноване [17] для опису процесу кристалізації і в лабільної і в метастабільної областях, а також кінетики росту кристалів, при варіюванні параметрів рівняння в досить широких межах. Крім того, воно наглядно відображає залежність швидкості утворення твердої фази від основного фактору - пересичення розчину.

4 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

4.1 Мета експерименту

Мета даної роботи - розробка фізико-хімічних основ технології отримання осажденного карбонату кальцію з певними розмірами і формою частинок. Для досягнення цієї мети були визначені наступні завдання: вивчити кінетику процесу осадження і властивості одержаного карбонату кальцію при осадженні з розчинів хлориду кальцію і карбонату натрію при різних способах подачі реагентів, надлишку іонів осаджувача на швидкості створення пересичення, температурному і гідродинамічному режимах, дослідити кінетику взаємодії хлориду кальцію з продуктами гідролізу карбаміду.

4.2 Опис експериментальної установки

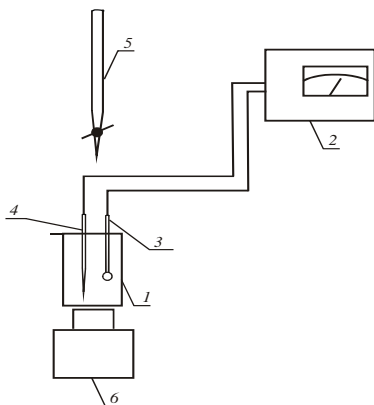


Рис. 4.1 - Схема експериментальної установки

1 – термостатований стакан з досліджуванним розчином; 2 – рН-метр; 3 – індикаторний скляний електрод; 4 – електрод порівняння; 5 – бюретка з розчином осаджувача; 6 – магнітна

В термостатований стакан поз 1 з бюретки 5 дозували розчин осаджувача. Перемішування здійснювалось за допомогою магнітної мішалки поз. 6. У процесі осадження контролювали зміну рН розчину рН-метром 2 з електродами 3 і 4. В якості осаджувача використовували карбонат натрію (концентрація 1 моль/л карбонат іонів).

4.3 Методика експерименту

У експериментальних дослідженнях застосовували наступні реактиви: кальцію (II) хлорид - CaCl_2 , натрію (I) карбонат – Na_2CO_3 , карбамід.

В якості вхідних розчинів використовували розчини хлориду кальцію з концентрацією (15-40 г/л) за іонами кальцію. В якості осаджувача використовували розчини карбонату натрію (концентрація 1 моль/л за карбонат-іонами). Дослідження проводилися при температурі 20 – 90 °С, при тривалості осадження 60 - 240 с, мольне співвідношення карбонат - іона до іонів кальцію 1: 1,0 - 1,3.

Концентрація хлориду кальцію визначалася трилонометричним методом.

4.4 Методика аналізів

Титрування

Визначення вмісту розчинних у воді карбонатів лужних металів (наприклад, в соді) ґрунтується на титруванні розчинів соди стандартним розчином соляної кислоти.

Аналізуючи кристалічний продукт можна виконувати титрування і методом піпетування, методом окремих наважок. Як індикатор застосовують метиловий оранжевий або змішаний індикатор (1 г метилового оранжевого і 2,5 г індигокарміна дистильованої води) [20].

Коли беруть кристалічний (твердий) продукт, то спочатку розраховують відповідну наважку. При роботі за методом окремих наважок розраховану наважку переносять в конічну колбу, додають дистильованої води і титрують хлористоводневою кислотою. При роботі за методом піпетування розраховану наважку переносять в мірну колбу, розчиняють в дистильованої воді і доводять об'єм розчину до мітки. Вміст мірної колби ретельно перемішують, за допомогою піпетки відбирають для титрування приготовленого розчину в конічну колбу і додають 1-2 краплі індикатора.

Титрування ведуть до переходу забарвлення із жовтого на помаранчеве (при користуванні метиловим оранжевим) або із зеленого спочатку в сірий, а потім - від наступної краплі - в фіолетовий (при користуванні змішаним індикатором).

Залежно від того, як проводилося титрування, для обчислення вмісту речовини, що визначається, користуються різними формулами.

Визначення нерозчинних у воді карбонатів прямим титруванням стандартним розчином кислоти представляє певні труднощі:

1) внаслідок нерозчинності у воді аналізованого карбонату процес прямого титрування його наважки протікає повільно;

2) багато нерозчинні у воді карбонати містять домішки, що заважають прямому титруванню;

3) виділяється при титруванні вугільна кислота яка заважає визначенню в присутності індикаторів, що міняють своє забарвлення в лужному середовищі (наприклад, в присутності фенолфталеїну).

Тому для визначення нерозчинних у воді карбонатів найбільш раціональним є метод зворотного титрування, заснований на розчиненні наважки аналізованого карбонату в розчині і подальшому титруванні надлишку кислоти стандартним розчином лугу.

Розраховану і зважену спочатку на технічних, а потім на аналітичних вагах наважку переносять в конічну колбу, додають дистильованої води і стандартного розчину хлористоводневої кислоти.

Щоб уникнути розбризкування суміші і втрат аналізованого розчину внаслідок виділення колбу ставлять похило. Для остаточного завершення розчинення карбонату і видалення двоокису вуглецю вміст колби кип'ятять. При охолодженні колби надлишок кислоти відтитровують стандартним розчином їдкого натру в присутності метилового оранжевого.

Індикатором хром темно-синій

Для титрування кальцію в виробничому контролі найбільш широко застосовується індикатор хром темно-синій [21]. Встановлено, що точність визначення кальцію і магнію з цим індикатором залежить від співвідношення вмісту кальцію і магнію в продукті. Найкращі результати виходять при визначенні великих кількостей кальцію і магнію. У продуктах з великим вмістом кальцію і малим вмістом магнію (в хімічно осадженій крейді, вапняках, вапна, вапняному молоці і ін.). Точність визначення кальцію знаходиться в межах допустимих помилок, точність визначення магнію недостатня. Результати визначення магнію з індикатором хромом темно-синім після визначення кальцію в тій же аліквотній частині розчину завищені на 10-40%. У речовинах, що містять невеликі кількості кальцію і значні кількості магнію (магнезія палена), похибка визначення кальцію з індикатором хромом темно-синім становить 20- 40%.

Встановлено, що найбільш чіткий перехід забарвлення при титруванні кальцію в зазначених речовинах досягається в присутності суміші індикаторів флуорексон і тімолфталексона в співвідношенні 1:1.

Метод визначення кальцію зі змішаним індикатором застосовується при визначенні кальцію в хімічно обложеної крейді. Перехід забарвлення індикатора із зеленого в рожевий помітний не тільки при природному, а й при штучному освітленні, що дуже важливо для проведення виробничого хімічного контролю в нічні зміни.

Результати визначення загального і активного окису кальцію в вапна, вапняному молоці, вапняку зі змішаним індикатором знаходяться в межах допустимих помилок. У порівнянні з ваговим методом відносна похибка не перевищує (%): 0,2-0,3 при утриманні Са -50% і 3 при вмісті його 0,5-2%. Похибка визначення магнію не перевищує 3,5% при концентрації Mg 1-2%.

Визначення: 1 г продукту зважують з точністю до 0,0002 г, поміщають в стакан місткістю 300- 400 мл, доливають 50 мл води, додають соляну кислоту (щільність 1,19) до повного розчинення наважки і кип'ятять дві-три

хвилини. Отриманий розчин переводять в мірну колбу місткістю 250 мл, розбавляють до мітки водою, перемішують. 10 мл розчину за допомогою піпетки переносять в конічну колбу місткістю 500 мл, додають 100 мл води, 5 мл 5М розчину їдкого калію, на кінчику шпателя змішаний індикатор (0,1 г флуорексон і 0,1 г тімолфталексона розтирають у ступці з 15 г KCl) і титрують 0,1 н. розчином трилону Б до переходу забарвлення з зеленого в рожевий. За обсягом розчину трилону Б, витраченого на титрування, обчислюють вміст CaO.

10 мл розчину за допомогою піпетки поміщають в конічну колбу місткістю 500 мл, нейтралізують за метиловом червоним, розбавляють до 200 мл водою, доливають 5 мл буферного розчину (67 г NH₄Cl розчиняють в 300-400 мл води, добавляють 570 мл 25% -вого NH₄OH и 25 мл 22% -ного (NH₄)₂S, розбавляють водою до 1 л і повільно титрують 0,1 н. розчином трилону Б до переходу забарвлення з винно-червоного в синій .

Дана методика рекомендована для хімічного контролю сировини і продуктів у виробництвах хімічно осадженої крейди, вапна та ін. [22].

При проведенні лабораторних досліджень виявлено, що утворення частинок CaCO₃ відбувається протягом 100-200 с і перемішування реакційного середовища прискорює стадію конвективної дифузії іонів Ca²⁺ і CO₃²⁻ до зони реакції, що підвищує швидкість створення пересичення в розчині і збільшує швидкість утворення і зростання зародків CaCO₃.

4.5 Результати експерименту та їх обговорення

Вплив надлишку осаджувача на швидкість процесу утворення частинок CaCO₃.

Мольне співвідношення реагентів підтримували в діапазоні Ca²⁺ : CO₃²⁻ = 1: (1 ÷ 1,3). Осадження проводили при 20°C.

Залежність ступеня перетворення CaCl₂ від тривалості осадження при різному надлишку осаджувача представлена на рис. 4.2.

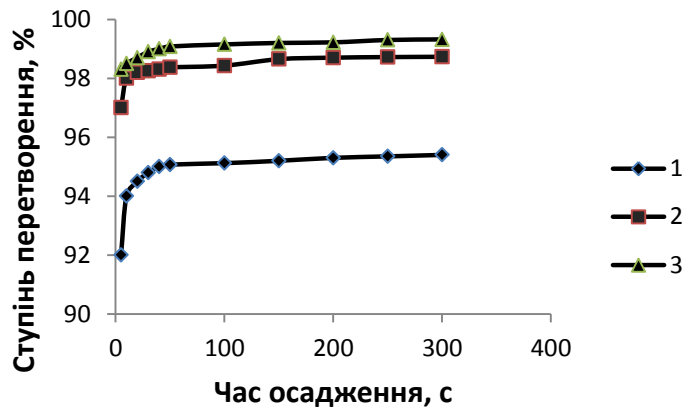


Рис. 4.2 - Залежність ступеня перетворення CaCl_2 від тривалості осадження карбонатом натрію при різному надлишку осаджувача: 1 – 1:1; 2 – 1:1,1; 3 – 1:1,3

Процес утворення карбонату кальцію відноситься до швидких, практично незворотних хімічних реакцій. Тому велика частина хлориду кальцію (близько 94 – 98 %) перетворюється в карбонат кальцію за короткий проміжок часу (до 5 – 10 с), процес перетворення, пов'язаний з рівноважними процесами утворення твердої фази і гідролізу карбонату кальцію.

З аналізу наведених залежностей випливає, що при стехіометричному співвідношенні реагентів максимальний ступінь перетворення становить 95,4 %. При 30% надлишку осаджувача максимальний ступінь перетворення підвищується відповідно до 99,3%.

Вплив способу подачі реагентів на швидкість процесу утворення частинок CaCO_3 .

Швидкість і повнота протікання процесу хімічного осадження, а також властивості і склад одержуваного осаду істотно залежать від ступеня пересичення, який можна контролювати шляхом зміни порядку змішування реагентів. Процес проводили прямим осадженням (до розчину хлориду кальцію додавали розчин осаджувача) і зворотнім осадженням (до розчину осаджувача додавали розчин хлориду кальцію). Для досліджень

використовували водні розчини хлориду кальцію з концентрацією 40 г/л. У якості осаджувачів застосовували водний розчин карбонату натрію з концентрацією CO_3^{2-} 1 моль/л (60 г/л). Мольне співвідношення реагентів підтримували $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1$. Осадження проводили при 20 °С.

Результати дослідження впливу реагентів на ступінь осадження іонів Ca^{2+} представлені на рис. 4.3.

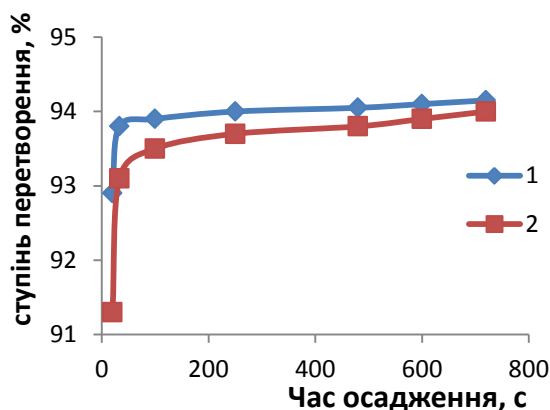


Рис. 4.3 - Залежність ступеня перетворення CaCl_2 від тривалості осадження карбонатом натрію при різному порядку змішування реагентів:
1 - пряме осадження; 2 - зворотне осадження

При подачі в реактор, заповнений першим реагентом, другого реагенту, процес утворення частинок карбонату кальцію протікає в надлишку першого реагенту. При цьому в міру заповнення реактора другим реагентом надлишок першого реагенту поступово знижується. Більший ступінь перетворення хлориду кальцію спостерігається при прямому осадженні. Також виявлено, що при прямій подачі розчину хлориду кальцію в розчин карбонату натрію швидкість процесу нижче, ніж при зворотній подачі розчину соди в розчин хлориду кальцію. Така закономірність спостерігається як для повільної подачі реагентів, так і для швидкого (миттєвого) змішування реагентів. Це пояснюється тим, що зростання частинок малорозчинних речовин при масовій кристалізації протікає переважно за мікроблочним механізмом. Агломерати частинок CaCO_3 , що осаджені в надлишку іонів Ca^{2+} утворюють позитивно заряджені комплекси, а агломерати частинок CaCO_3 , що осаджені

в надлишку іонів CO_3^{2-} утворюють негативно заряджені комплекси. При надлишку іонів Ca^{2+} - (зворотна подача) утворюються переважно тонкодисперсні частинки карбонату кальцію, а при надлишку іонів CO_3^{2-} - (пряма подача) крупнодисперсні частки. В умовах надлишку негативних іонів CO_3^{2-} зростає розчинність карбонату кальцію (як наслідок утворення розчинних комплексів, типу $[\text{Ca}_x(\text{CO}_3)_y]$, що знижує величину пересичення і відповідно швидкість первинної нуклеації.

Зі зростанням часу осадження вплив цих процесів на ступінь перетворення хлориду кальцію повинен зменшуватись, оскільки пересичені розчини є нестійкими, а дрібно дисперсним осадом відбувається процес перекристалізації з утворенням більш крупних та менш розчинних кристалів.

Для зменшення пересичення, необхідного для початку кристалізації з розчину та збільшення швидкості утворення зародків кристалізації необхідно збільшувати температуру кристалізації.

Вплив температури на процес осадження.

Зменшити пересичення, яке необхідно для початку кристалізації з розчину або збільшити швидкість утворення зародків кристалоутворення можна шляхом підвищення температури кристалізації.

Дослідження впливу температури на ступінь осадження проводили з водних розчинів хлориду кальцію з концентрацією 40 г/л, мольному співвідношенні реагентів 1: 1, при температурах 20, 50, 90°C.

Результати досліджень представлені на рис. 4.4

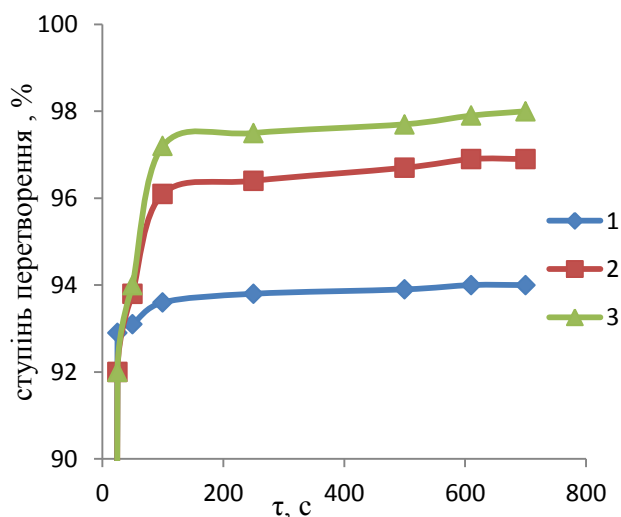


Рис. 4.4 - Залежність ступеня перетворення CaCl_2 від тривалості осадження карбонатом натрію від температури: 1 – 20°C ; 2 – 50°C ; 3 – 90°C

З підвищенням температури з 20°C до 90°C прискорюється процес утворення частинок CaCO_3 . При підвищенні температури зростає швидкість взаємодії іонів за хімічною реакцією (за експоненціальним рівнянням Арреніуса для константи швидкості хімічної реакції $k=k_0e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$), що призводить до зростання швидкості створення пересичення в розчині. Останній фактор сприяє підвищенню як швидкості нуклеації, так і швидкості росту частинок CaCO_3 .

Збільшення ступеню перетворення при підвищенні температури процесу та незалежність часу процесу від температури підтверджує припущення, про яке говорилося раніше, що реакція утворення карбонату кальцію має високу швидкість, в результаті чого утворюється пересичений розчин, що містить дрібнодисперсний осад карбонату кальцію, швидкість перекристалізації якого збільшується з підвищенням температури.

Таким чином, процес осадження при стехіометричному співвідношенні реагентів та температурі 20°C протікає до ступеню перетворення хлориду кальцію 93-94 % за 70-150 с. Подальше збільшення часу осадження призводить до незначного (до 0,5%) підвищення ступеню перетворення. Збільшити ступінь перетворення до 99 % дозволяє використання більш

концентрованого розчину хлориду кальцію, надлишок осаджувача (до 30 %), підвищення температури до 80 °С, або введення кристалів для затравлення.

Підвищення температури більш 50°С при швидкому осадженні карбонату кальцію призводить до погіршення його якості (підвищується вологість, осад стає менш білим). Використання надлишку осаджувача та збільшення концентрації вихідного розчину хлориду кальцію підвищує ціну продукту та кількість відходів. Тому слід проводити осадження при температурі 20-25 °С у присутності кристалів для затравлення, які повинні мати найбільш стійку аллотропну модифікацію (наприклад, кальцит), що зменшує стійкість метастабільних розчинів [18].

Досить ефективним методом отримання таких кристалів визначеного фазового складу є осадження продуктами гідролізу карбаміду [18].

Тому наступною метою дослідження було визначення кінетичних характеристик процесу утворення карбонату кальцію при його осадженні продуктами гідролізу карбаміду в розчині хлориду кальцію.

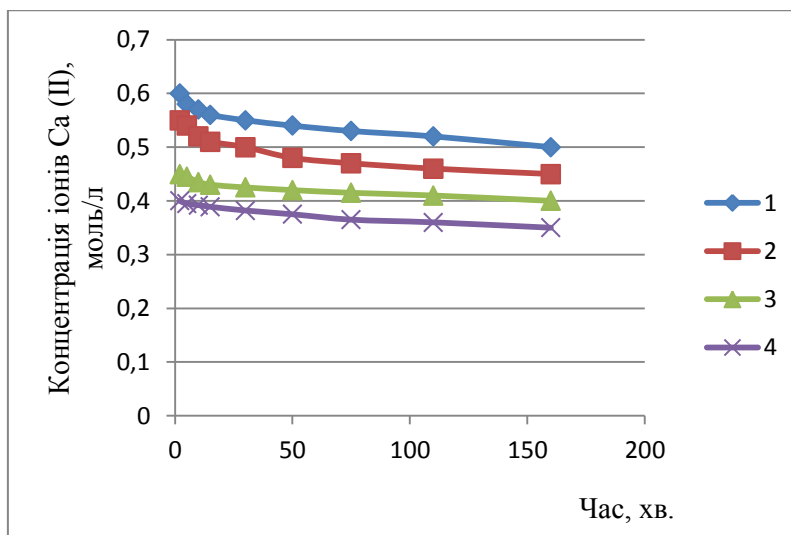
Відомо [23], що при температурі вище 60 °С карбамід гідролізується. Продуктами гідролізу є аміак та вуглекислий газ, які далі реагують з хлоридом кальцію з утворенням карбонату кальцію за реакцією:



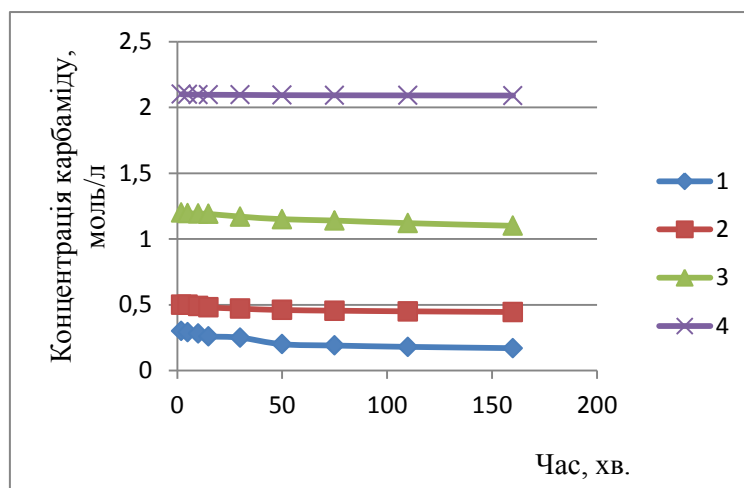
Дослідження проводили за наступних умов:

- температура 60-90 °С;
- мольне співвідношення кальцію до карбаміду 1 : (0,5-3);
- концентрація Ca^{2+} - 5, 15, 25 г/л.

Результати дослідження представлені на рис. 4.5.



а)



б)

Рис. 4.5. Залежність концентрації кальцію (II) хлориду (а) та карбаміду (б) від часу гідролізу карбаміду при температурі 90°C :
 1 – $\nu \text{Ca}^{2+} : \nu_{\text{K}} = 1:0,5$; 2 – $\nu \text{Ca}^{2+} : \nu_{\text{K}} = 1:1$; 3 – $\nu \text{Ca}^{2+} : \nu_{\text{K}} = 1:2$; 4 – $\nu \text{Ca}^{2+} : \nu_{\text{K}} = 1:3$.

Для визначення порядку та швидкості реакції отриманні дані були оброблені в різних координатах. Результати обробки наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Константи швидкості реакції осадження кальцію (II) карбонату продуктами гідролізу карбаміду

Ca ²⁺ , г/л	ν Ca ²⁺ : ν _к	C - τ		1/C - τ		1/C ² - τ		lnC - τ	
		k	R ²	k	R ²	k	R ²	k	R ²
5	1:0,5	5,9·10 ⁻⁵	90,5	0,0106	98,2	0,0452	98,2	4,1·10 ⁻⁴	98,0
	1:1	4,7·10 ⁻⁵	87,3	0,0025	96,5	0,0019	97,3	4,11·10 ⁻⁴	98,3
	1:2	2,4·10 ⁻⁵	93,2	0,0003	97,3	0,0023	98,4	4,12·10 ⁻⁴	98,2
	1:3	1,6·10 ⁻⁵	97,1	0,0001	95,6	0,0003	98,7	4,1·10 ⁻⁴	98,3
15	1:0,5	1,4·10 ⁻⁴	92,3	0,0178	92,1	0,21	91,2	4,0·10 ⁻⁴	98,7
	1:1	1,3·10 ⁻⁴	97,4	0,0041	98,1	0,0432	97,0	4,11·10 ⁻⁴	99,3
	1:2	1,2·10 ⁻⁴	92,4	0,0005	94,7	0,0027	95,3	4,0·10 ⁻⁴	98,6
	1:3	1,09·10 ⁻⁴	98,3	0,0001	98,3	0,0003	98,2	3,9·10 ⁻⁴	98,9
25	1:0,5	0,001	86,6	0,0211	96,1	0,056	91,2	4,0·10 ⁻⁴	98,5
	1:1	0,0009	91,1	0,0042	95,0	0,0218	93,9	4,11·10 ⁻⁴	98,1
	1:2	0,0008	93,3	0,0004	95,3	0,0011	94,6	3,9·10 ⁻⁴	99,2
	1:3	0,0005	87,8	0,0001	88,2	0,001	93,1	4,0·10 ⁻⁴	98,3

З аналізу даних, що наведені в таблиці 4.1 можна зробити висновок, що реакція утворення карбонату кальцію при одночасному гідролізі карбаміду описується кінетичним рівнянням першого порядку:

$$W = k \cdot C_k = 0,0004 \cdot C_k \quad (4.2)$$

де k – константа швидкості реакції, хв.⁻¹;

C_к – концентрація карбаміду.

Для визначення енергії активації та предекспоненціального множника були отримані залежності концентрації хлориду кальцію та карбаміду від часу реакції за наступних умов: температура 60 – 90 °С; C (Ca²⁺) = 40 г/л; ν Ca²⁺ : ν_к = 1:3. На підставі отриманих даних були розраховані константи швидкості реакції (4.1), залежність яких від температури наведена на рис. 4.6, 4.7.

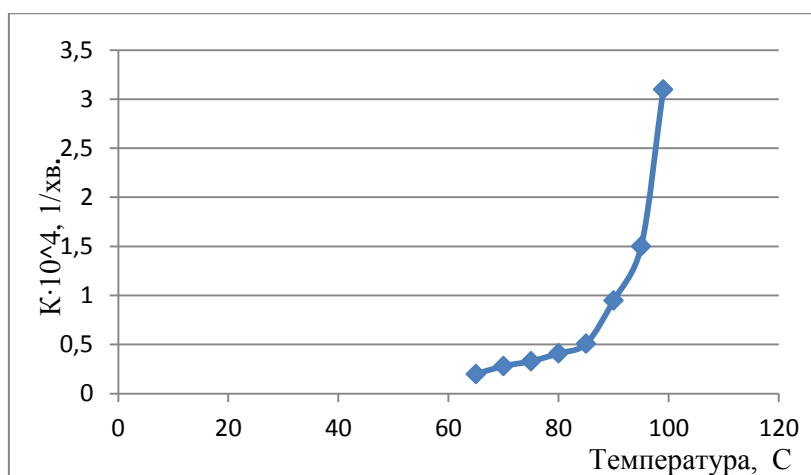


Рис. 4.6. Залежність констант швидкості реакції (4.1) від температури

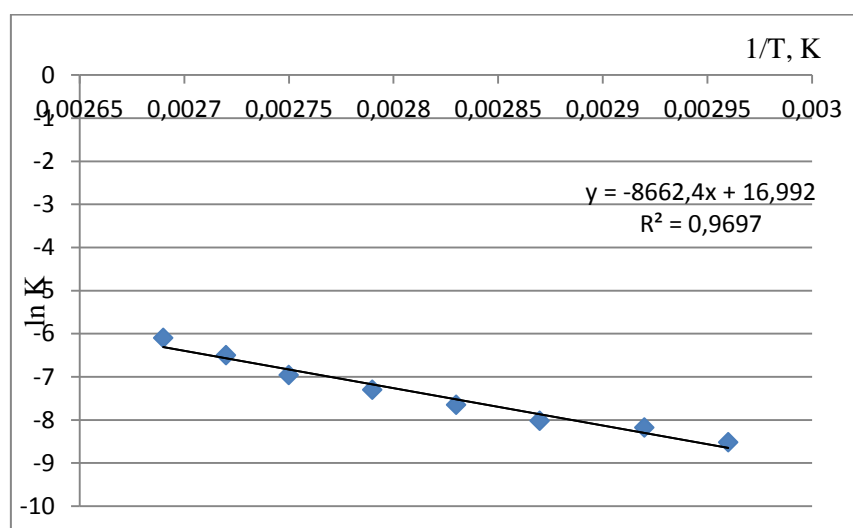


Рис. 4.7. Залежність логарифму констант швидкості реакції (4.1) від температури

Обробкою графічної залежності, що наведена на рис. 4.7 були визначені енергія активації та передекспоненціальний множник: $E = 82,52$ кДж/моль, $k_0 = 0,0027$ хв⁻¹. Таким чином, рівняння Арреніуса для реакції взаємодії хлориду кальцію з карбамідом має вигляд:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-8662.4}{T}} \quad (4.3)$$

З аналізу раніше отриманих даних випливає, що досягнення визначеного виходу карбонату кальцію залежить від співвідношення реагентів та температури. Збільшити температуру процесу можливо за рахунок підвищення тиску над розчином, або збільшенням концентрації розчину.

Підвищений тиск призводить до ускладнення технологічного обладнання та зростанню вартості його обслуговування, тоді як збільшення концентрації хлориду кальцію в розчині дозволить не тільки підвищити температуру кипіння, але й зменшити об'єми обладнання та вартість підігріву реакційної суміші. Згідно з даними [23] температура кипіння розчину хлориду кальцію концентрацією 290 г/л складає 105⁰С, тому процес зародкоутворення варто вести з розчину саме такої концентрації.

Співвідношення кальцію до карбаміду обмежується кількістю карбаміду, яка може бути використана на наступних стадіях одержання карбонату кальцію та підвищенням часу процесу.

Аналіз отриманих даних свідчить, що суттєве підвищення часу реакції 4.1 відбувається при співвідношенні $\nu \text{Ca}^{2+} : \nu_{\text{к}} > 1:3$. Підвищення температури до 105⁰С прискорює процес гідролізу карбаміду майже в 2 рази, тому приймаємо наступні умови одержання кристалів для затравлення – $C_{\text{Ca}} = 290$ г/л; $\nu \text{Ca}^{2+} : \nu_{\text{к}} = 1:3$. Додавання такої суспензії в розчин хлориду кальцію в кількості 3% (мас.) при осадженні карбонату кальцію з 10%-вим надлишком карбонат – іонів дозволяє досягти ступеню перетворення хлориду кальцію 99 %.

4.6 Висновки з експериментальної частини

1. Встановлено, що з підвищенням температури з 20⁰С до 90⁰С процес утворення частинок CaCO_3 прискорюється, зростає швидкість взаємодії іонів за хімічною реакцією, що призводить до зростання швидкості створення пересичення в розчині і швидкості росту частинок CaCO_3 .

2. Аналізуючи час осадження та ступінь перетворення впливає, що при стехіометричному співвідношенні реагентів максимальний ступінь перетворення становить 95,4 % CaCl_2 . При 30% надлишку осаджувача максимальний ступінь перетворення підвищується до 99,3%.

3. Швидкість і повнота протікання процесу хімічного осадження, а також властивості і склад одержуваного осаду істотно залежать від ступеня пересичення, який можна контролювати шляхом зміни порядку змішування реагентів.

4. Процес утворення карбонату кальцію відноситься до швидких, практично незворотних хімічних реакцій. Тому велика частина хлориду кальцію (близько 94 – 98 %) перетворюється в карбонат кальцію за короткий проміжок часу (до 5 – 10 с), процес перетворення пов'язаний з рівноважними процесами утворення твердої фази і гідролізу карбонату кальцію. Рекомендовані умови осадження: початкова концентрація хлориду кальцію 40 г/л; температура 20-25 °С, надлишок осаджувача 10% від стехіометричної кількості; кількість кристалів для затравлення 3 % (мас.).

5. Досліджено процес осадження карбонату кальцію продуктами гідролізу карбаміду: реакція осадження має перший порядок з енергією активації $E = 82,52$ кДж/моль та передекспоненціальним множником $k_0 = 0,0027$ хв⁻¹.

5 ПРИКЛАДНА ЧАСТИНА

5.1 Рекомендації з промислової реалізації результатів експерименту

Процес утворення карбонату кальцію відноситься до швидких, практично незворотних хімічних реакцій. Тому велика частина хлориду кальцію (близько 94 – 98 %) перетворюється в карбонат кальцію за короткий проміжок часу (до 5 – 10 с), процес перетворення пов'язаний з рівноважними процесами утворення твердої фази і гідролізу карбонату кальцію. Рекомендовані умови осадження: початкова концентрація хлориду кальцію 40 г/л; температура 20-25 °С, надлишок осаджувача 10% від стехіометричної кількості; кількість кристалів для затравлення 3 % (мас.).

На підставі проведених теоретичних та експериментальних досліджень була розроблена принципова технологічна схема одержання карбонату кальцію, яка передбачає його осадження карбонатом натрію з розчину хлориду кальцію.

5.2 Опис рекомендованої технологічної схеми процесу (стадії)

Хлорид кальцію з бункеру поз. 2 періодично подається в реактор з мішалкою поз. 9, в який також подається вода з температурою 20 °С для його розчинення и приготування розчину з вмістом Ca^{2+} 40 г/л.

Карбонат натрію з бункеру поз. 3 періодично подається в апарат з мішалкою та обігрівом поз. 4. В цей же апарат подається фільтрат зі збірника поз. 7, в результаті чого утворюється розчин з вмістом CO_3^{2-} 60 г/л.

В реактор з мішалкою поз. 10 подається вода та хлорид кальцію з бункеру поз. 2. До отриманого розчину хлориду кальцію з вмістом Ca^{2+} 250 г/л додається необхідна кількість карбаміду з бункеру поз. 11. Процес одержання

кристалів для затравлення проводять при температурі 100 °С протягом 1 год.

Отримані розчини хлориду кальцію, карбонату натрію та кристалів для затравлення подають в реактор-осаджувач поз. 1 для одержання карбонату кальцію.

Суспензію з реактора поз. 1 направляють на фільтрацію та промивання у фільтр поз. 5. Фільтрат збирається в збірник поз. 7, відкля насосом поз. 8 подається в реактор для приготування розчину осаджувача. Промивні води прямують в виробничу каналізацію.

Відфільтрований карбонат кальцію відправляється на сушіння повітрям в сушарку поз. 6 і далі готовий продукт надходить на склад.

У стандартній конфігурації МСКУ-М задіяні наступні блоки [24]:

РГ1 і РГ2 - блоки вхідних і вихідних гальванічних розв'язок. Основне призначення цих блоків полягає в захисті мікропроцесорного контролера від коротких замикань у схемах харчування датчиків і виконавчих механізмів.

АЦП і ЦАП - блоки аналого-цифрового й цифро-аналогового перетворення сигналів.

ЦИП - блок цифро-імпульсного перетворення сигналів.

ЦДП і ДЦП - блоки цифро-дискретного й дискретно-цифрового перетворення сигналів.

АЛГО - блок алгоритмічного перетворення сигналів.

МСКУ-М працює з уніфікованими струмовими сигналами.

Прилади й засоби автоматизації наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Відомість приладів

№ поз.	Технологічний параметр	Найменування й тип приладу	Технічна характеристика
1	2	3	4
1a	Тиск: - пари на підігрів розчину в реакторі-осаджувачі поз.1	Перетворювач надмірного тиску «Сапфір 22 ДИ»	Клас точності 0,5 Шкала 0-100 кПа 0-4 кПа, 0-2,5 МПа

1б		Вторинний прилад А-542	Клас точності 0,5 Шкала 0-100%
5а, 6а, 11а 7а 5б, 6б, 7б, 11б	Витрата: - розчинів сульфату нікелю, хлориду нікелю і карбонату натрію на осадження; - суспензії ГКН; - пари на осадження.	Діафрагма камерна типа ДКП Діфманометр «Сапфір 22 ДД»	Клас точності 1 Клас точності 0,5 ΔР = 63 кПа ΔР = 40 кПа Р _{надл} = 10 атм
2а, 2б	Концентрація: - рН в реакторі – осаджувачі поз. 1	Промисловий вимірювач рН ЭСПР-14Д-10	Клас точності 0,1 Діапазон 0 - 14
3а 3б 3в	Температура: - температура в рубашці реакторі-осаджувачі.	Термоелектричний перетворювач ТХК-0515 нормуючий перетворювач Ш-78 Вторинний прилад А-542 із пристроєм сигналізації	Клас точності 3, діапазон вимірювання 0-100 °С, інерційність не більше 45 с Клас точності 0,5, вихідний сигнал 4 - 20мА Клас точності 0,5, шкала 0-100 °С

5.3 Матеріальний і тепловий баланси

Матеріальний розрахунок



Вихідні дані:

- потужність - 1000 кг/рік;
- концентрація Ca^{2+} - 40 г/л;
- концентрація CO_3^{2-} - 60 г/л;
- надлишок осаджувача – 10 % від стехіометричної кількості.

Розрахунок матеріального балансу було виконано на комп'ютері в програмі Microsoft Office Excel, результати розрахунку наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Матеріальний баланс

Прихід			Витрата				
	потік	кг	% (мас.)	потік	кг	% (мас.)	
1	Р-н CaCl_2 , в т. ч.			1	CaCO_3	1000,0	8,94
	CaCl_2	1113,0	9,95		NaCl	1176,0	10,51
	вода	4452,0	39,78		вода	8906,0	79,6

2	Р-н Na ₂ CO ₃ , в т.ч.			CaCl ₂	3,0	0,03
	Na ₂ CO ₃	1080,0	9,65	Na ₂ CO ₃	105,0	0,94
	вода	4320,0	38,61			
3	Карбамід	225,0	2,01			
	Разом	11190,0	100,0	Разом	11190,0	100,0

Тепловий розрахунок

Термодинамічні властивості речовин наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 - Термодинамічні властивості речовин

Речовина	Теплоємність, С, Дж/моль ⁰ С	Ентальпія, Δ Н, кДж/моль
NaCl	50,79	-410,9
H ₂ O	75,31	-285,84
Na ₂ CO ₃	110	-1129
CaCl ₂	72,61	-785,8
CaCO ₃	81,85	-1206
(NH ₂) ₂ CO	321	-333,3

Розрахунок теплового балансу виконано на комп'ютері в програмі Microsoft Office Excel, результати розрахунку теплового балансу наведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 - Тепловий баланс реактору

Прихід	МДж	Витрата	МДж
Q _{реак.}	24428	Q _{прод.}	24722
Q _{р-ції}	1130	Q _{від}	836
Разом	25558	Разом	25558

5.4 Вибір та розрахунок основного апарату

5.4.1 Технологічний розрахунок

Згідно практичним даним для більш повного осадження CaCO₃ приймаємо наступні вихідні данні:

Кількість розчину CaCl₂, що завантажується у реактор (G₁) 5,5 т/т;

Кількість розчину Na₂CO₃, що завантажується у реактор (G₂) 5,4 т/т;

Коефіцієнт заповнення апарату φ 0,8;

Час перебування реакційної маси у реакторі, τ_1	1 год.;
Час підготовки реакційної суміші до осадження, τ_2	4 год.;
Густина розчину CaCl_2	1,09
г/м ³ ;	
Густина розчину Na_2CO_3	1,11
г/м ³ ;	

Об'єм реактора ,виходячи з цих даних, розраховується за рівнянням:

$$V_{\text{реакц}} = m_{\text{реак}} / \rho = 5,565/1,09 + 5,4/1,11 = 10 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{ап}} = V_{\text{реакц}} \cdot \tau \cdot \alpha / 24 \cdot \varphi = 10 \cdot 5 \cdot 1,1 / 24 \cdot 0,8 = 2,86 \text{ м}^3$$

Приймаємо $V = 3,2 \text{ м}^3$.

Вибираємо [26] зварений вертикальний циліндричний апарат з еліптичним відборттованим днищем і кришкою.

Номінальна ємність апарата	$V_{\text{ап}} = 3,2 \text{ м}^3$
Внутрішній діаметр	$D_{\text{в}} = 1400 \text{ мм}$
Повна висота апарата	$H_{\text{в}} = 2175 \text{ мм}$
Висота циліндричної частини	$h = 1800 \text{ мм}$

Висота рівня середовища, що перемішується в апараті:

$$H_p = 0,75 H_e \quad (5.2)$$

$$H_p = 0,75 \cdot 2175 = 1,6 \text{ м.}$$

З таблиці [24] вибираємо якірний пристрій, який забезпечує інтенсивне перемішування за висотою апарату.

Діаметр мішалки:

$$d_{\text{м}} = D_{\text{в}} - 2H_{\text{м}} = 0,7 \cdot 100 = 700 \text{ мм}$$

$H_{\text{м}}$ приймаємо в інтервалі $25 \div 140 \text{ мм}$

$$b = 0,07 \cdot d_{\text{м}} = 0,07 \cdot 700 = 49 \text{ мм}$$

$$h_{\text{м}} = 0,56 \cdot H_{\text{в}} = 0,56 \cdot 2175 = 1218 \text{ мм}$$

5.4.2 Механічний розрахунок

Розрахунковий тиск - тиск середовища у апараті, на який проводиться розрахунок апарату на міцність і стійкість.

Робочий тиск - тиск середовища у апараті, що виникає при нормальному або форсованому технологічному процесі [27]:

$$P_{\text{вн}} = P_c + P_p \quad (5.3)$$

де $P_c = 0,101$ МПа;

P_p – гідростатичний тиск стовпа рідини

$$P_p = q \cdot \rho_p \cdot H_p, \quad (5.4)$$

де ρ_p - густина рідини, кг/м³;

H_p – висота стовпа рідини, м.

$$P_p = 9,8 \cdot 1248 \cdot 1,6 = 19569 \text{ Н/м} = 19,56 \text{ кПа}$$

$$P_{\text{вн}} = 0,101 + 0,0196 = 0,12 \text{ МПа}$$

Розрахункова температура стінки або іншої внутрішньої деталі апарату при температурі середовища у апараті не менше 25 °С приймається рівною максимально можливій (в умовах роботи) температурі середовища. Розрахункову температуру визначаємо з умови:

$$t_{\text{розр}} = \max \{ t_{\text{см}}; 20^\circ\text{C} \} \quad (5.5)$$

Приймаємо $t_{\text{розр}} = 50^\circ\text{C}$.

Напруга, що допускається, для розрахунку апарату за граничним навантаженням при розрахунковій температурі визначаємо за формулою:

$$[\sigma] = \min \left\{ \frac{\sigma_T}{n_T}; \frac{\sigma_B}{n_B} \right\}, \quad (5.6)$$

де σ_T - межа текучості матеріалу при розрахунковій температурі, МПа;

σ_B - умовна межа міцності матеріалу при розрахунковій температурі, МПа;

$n_T = 1,5$ - коефіцієнт запасу міцності за межею текучості;

$n_B = 2,4$ - коефіцієнт запасу міцності за умовною межею міцності.

З [27] для матеріалу сталі 12Х18Н10 при розрахунковій температурі $\sigma_B = 550$ МПа, $\sigma_T = 200$ МПа.

Тоді $[\sigma] = \min \left\{ \frac{200}{1,5}; \frac{550}{2,4} \right\} = \min \{133; 229\}$. Приймаємо $[\sigma] = 133$ МПа.

Напруга, що допускається, для умов випробування:

$$[\sigma]_{20} = \frac{\sigma_T^{20}}{n_T}, \quad (5.7)$$

де $n_T = 1,1$ - коефіцієнт запасу міцності для умов випробування.

$$[\sigma]_{20} = \frac{240}{1,1} = 218 \text{ МПа}$$

Для легованої сталі при стиковому односторонньому шві коефіцієнт міцності зварного шву $\varphi_{ш} = 0,8$ [26].

Величина надбавки С визначається за формулою:

$$C = C_1 + C_2 + C_3, \quad (5.8)$$

де C_1 - надбавка на корозію, виходячи з умов роз'їдання матеріалу стінки середовищем і терміну служби апарату, м;

C_2 - надбавка на ерозію, якщо така має місце при роботі апарату, м;

C_3 - надбавка на мінусовий допуск за товщиною листа, з якого виготовляється обичайка, м.

Приймаємо $C_1 = 1$, $C_2 = 0$, $C_3 = 2$ мм.

Розрахунок обичайки, навантаженої внутрішнім тиском проводиться за ГОСТ 14249-89.

Розрахункову товщину стінки визначають за формулою:

$$S_R = \frac{P_{вн} \cdot D}{2 * [\sigma] \cdot \varphi_{ш} - P_{вн}}, \quad (5.9)$$

$$S_R = \frac{0,12 \cdot 1,4}{2 \cdot 133 \cdot 0,8 - 0,12} = 0,0008 \text{ м}$$

Виконавча товщина стінки:

$$S \geq S_R + C \quad (5.10)$$

$$S \geq 0,8 + 3 = 3,8 \text{ мм}$$

Виконавча товщина стінки 4 мм згідно стандартному типорозмірному ряду товщин.

Внутрішній надмірний тиск, що допускається, розраховують за формулою:

$$[P] = \frac{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_p \cdot (S - C)}{D + (S - C)} \quad (5.11)$$

Формули (5.9) і (5.11) застосовні, якщо $\frac{S - C}{D} \leq 0,1$ для обичайок і труб

$D \geq 200$ мм $\frac{4 - 1}{1400} = 0,002 < 0,1$ — умова виконується.

$$[P] = \frac{2 \cdot 133 \cdot 0,8 \cdot (4 - 3)}{1400 + (4 - 3)} = 0,15 \text{ МПа}$$

$$[P] \geq P$$

$0,15 > 0,12$ МПа — умова задовольняється.

Розрахункова товщина стінки днищ:

$$S_R = \frac{P \cdot R}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_p - 0,5 \cdot P}, \quad (5.12)$$

де $\varphi_p = 0,8$ — оскільки днище виготовлене з цілісної заготовки;

R - радіус кривизни у вершині еліптичного днища, мм.

$$H_D = 0,25 \cdot D \quad (5.13)$$

$$R = \frac{1400^2}{4 \cdot 0,25 \cdot 1400} = 1400 \text{ мм},$$

$$S_R = \frac{0,12 \cdot 1,4}{2 \cdot 133 \cdot 0,8 - 0,5 \cdot 0,12} = 0,0008 \text{ м}$$

Виконавча товщина стінки:

$$S \geq 0,8 + 3 = 3,8 \text{ мм}$$

Виконавча товщина стінки $S = 4$ мм згідно стандартному типорозмірному ряду товщин.

6 ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

6.1 Значення екології на сучасному етапі розвитку

В Україні охорона навколишнього середовища і раціонального використання природних ресурсів завжди належала до найважливіших політичних, економічних і соціальних завдань. Особлива відповідальність у справі охорони навколишнього середовища покладена на сучасні інженерно-технічні кадри. Вони повинні використовувати сучасну техніку і нову технологію виробництва з урахуванням збереження навколишнього середовища, повного комплексного використання неживої природи та забезпечення розширення відтворення ресурсів живої природи.

Можна виділити наступні основні напрямки в здійсненні екологічно чистих технологічних процесів [28]:

- комплексне використання та глибока переробка сировини;
- оптимальне використання енергії і палива;
- створення принципово нових маловідходних технологічних процесів;
- створення і впровадження замкнених систем водокористування;
- забезпечення високої експлуатаційної надійності, герметичності і довговічності функціонування устаткування і всіх систем виробництва; зведення до мінімуму або виключення вірогідності аварій, вибухів, пожеж і викидів отрутих речовин в навколишнє середовище; розробка автоматизованих систем забезпечення екологічної безпеки виробництв і комплексів;
- забезпечення високої якості цільових продуктів, що використовуються у народному господарстві; екологічно чистими повинні бути не тільки самі технологічні процеси, але і товарні продукти, що випускаються в них.

Вивчення проблеми раціональної взаємодії виробництва з природним середовищем вимагає не тільки інженерних знань, але й екологічних, що призвело до розвитку наукового напрямку на грані технічних, природних і соціальних наук, що називається інженерною екологією [29].

Інженерна екологія вивчає вплив промисловості на природу й природні умови. На відміну від всіх інших наукових напрямків, які вивчають взаємодію суспільства й природи, інженерна екологія базується на повному й глибокому знанні технології виробництва. Вона використовує якісні й кількісні параметри технологічних процесів для оцінки їхнього впливу на навколишнє середовище. Наслідком інженерно-екологічного аналізу є установка взаємозв'язку між параметрами технологічних процесів і змінами навколишнього середовища. Їхньою визначальною рисою є прикладний характер, оскільки результати такого аналізу - це вихідні дані для розробки конкретних природоохоронних заходів для певного виробництва [28].

6.2 Токсикологічна характеристика відходів, що утворюються на базовому об'єкті

6.2.1 Відходи, що утворюються на базовому об'єкті

Технологією виробництва хімічно очищеного карбонату кальцію передбачено утворення твердих, газоподібних відходів та промивних та стічних вод.

Тверді відходи - відпрацьована тара після використання сировини; шлам після чищення апаратів; відпрацьована фільтрувальна тканина. Пил, що утворюється при очищенні повітря в системі пилогазочистки, а також відходи, утворені в процесі прибирання виробничих приміщень, вивозяться в накопичувач.

Прибирання виробничих приміщень здійснюється вологою тирсою, яка вивозиться в накопичувач твердих відходів.

Рідкі відходи, що утворюються на стадії промивання одержаного карбонату кальцію.

6.2.2 Дія промислових викидів на атмосферу, літосферу, рослинний і тваринний світ

Кальцій хлористий - безбарвні кристали або кристалічні зростки без запаху, гірко-солоного смаку. В організмі кальцій знаходиться у формі неонізуючих сполук, головним чином в скелетній тканині (до 99 %), в іонізованому стані у крові та тканинній рідині. Кальцій є складовою частиною міжклітинної сполукою речовини, він підтримує ритм і тонус серцевих м'язів, протидіє впливу іонів натрію і калію на серце, необхідний для виборчої проникненості клітин. При нестачі кальцію у тварин порушується апетит, з'являється тремтіння кінцівок, часте переступлення, у важких випадках настає посмикування м'язів з подальшим падінням тону м'язів, особливо зв'язкового апарату, порушенням координації руху, ослабленням рефлексів, загоєнням [30].

Карбонат натрію - хімічна сполука, натрієва сіль вугільної кислоти. У більшості країн світу зареєстрована як добавка E500 дозволена для використання у харчовій промисловості. В нашій країні вона входить до складу продуктів з какао і шоколаду, сухого молока, продуктів прикорму для дітей з народження і деяких інших продуктів відповідно. У всіх цих продуктах добавка регулює кислотність, розпушує і перешкоджає злежуванню та грудкуванню. При надмірному вживанні карбонату натрію можливі обов'язкові наступні явища: утруднення дихання, непритомність, різка шлункова біль. Добавка E500 негативно впливає на печінку, може стати причиною появи висипки на лобі, руках і голові [30].

Хлорид натрію (столова сіль) - сіль життєво необхідна для життєдіяльності людини, так само як усіх інших живих істот. Недолік солі організм заповнює руйнуванням кісткової і м'язової тканин. Недолік солі

може привести до депресій, нервових і психічних захворювань, порушень травлення і серцево-судинної діяльності, спазмів гладкої мускулатури [30].

Основними забруднюючими речовинами, що скидаються в атмосферу на базовому і проєктованому виробництві є двоокис вуглецю.

Діоксид вуглецю викликає гостре отруєння: вдихання 0,25 – 1% CO₂ змінює функції подиху й кровообігу, 2,5 – 5% CO₂ викликає головний біль, підвищення кров'яного тиску, подразнення верхніх дихальних шляхів, 7% CO₂ – викликає пітливість, шум у вухах, запаморочення, блювоту, зниження температури тіла, порушення зору, поразку головного й спинного мозку. При вдиханні високих концентрацій CO₂ може настати смерть від зупинки подиху.

Хронічне отруєння відрізняє лише головні болі й утруднення дихання, а в цілому можливість його не доведена. При дії на шкіру з'являється почервоніння, поколювання, відділення поту (при високих концентраціях).

Двоокис вуглецю суттєво впливає на клімат, тому CO₂ потрібно розглядати як один із антропогенних забруднювачів атмосфери. Технологічні викиди CO₂ в останні десятиліття становлять 5 – 10 млрд. т/рік, що становить 10% його природних надходжень. Водяна пара й CO₂ утворюють так званий парниковий ефект, підвищення температури приземного повітря, пропускаючи більшу частину енергії сонячних променів і поглинаючи інфрачервоне теплове випромінювання. Підвищення загального вмісту CO₂ в атмосфері на 13% викликає середнє підвищення температури на Землі на 0,5 – 1⁰С.

6.3 Екологічне нормування шкідливих речовин в навколишньому природному середовищі

Вихідні дані: об'єм технологічного викиду газоповітряної суміші $V = 3,38 \text{ м}^3/\text{с}$; висота димової труби $H = 15 \text{ м}$, діаметр отвору джерела викиду $D = 0,4 \text{ м}$; коефіцієнт температурної стратифікації $A = 160$; коефіцієнт, що

враховує вплив рельєфу на розсіювання газоповітряної суміші $\eta = 1$, для пилу карбонату натрію $ГДК_{м.р.} = 0,5 \text{ мг/м}^3$; фонові концентрація пилу $C_\phi = 0,05 \text{ мг/м}^3$; різниця між температурою пилу, що викидається та навколишнього повітря $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Розрахунок ГДВ здійснюється за формулами, окремо для нагрітих і холодних викидів в залежності від фактора f , який визначається за формулою [29]:

$$f = \frac{10^3 \cdot W_0^2 \cdot D}{H^2 \cdot \Delta T}, \quad (6.1)$$

де W_0 – середня швидкість виходу газоповітряної суміші з отвору джерела викиду, м/с ;

D – діаметр отвору джерела викиду, м ;

H – висота джерела викиду над рівнем землі, м ;

ΔT – різниця між температурою газоповітряної суміші T_s , що викидається, та температурою навколишнього повітря T_n , $^\circ\text{C}$.

Викиди для яких $f \geq 100$ належать до холодних, при $f < 100$ викиди відносять до нагрітих.

Значення гранично допустимих викидів (ГДВ), г/с , холодної газоповітряної суміші з поодинокого джерела з круглим отвором або групи близько розташованих одиничних джерел у випадках, коли фонові концентрація суміші C_ϕ , встановлена як незалежна від швидкості та напрямку вітру і постійна на території району, що розглядається, визначається за формулою [29]:

$$ГДВ = \frac{(ГДК_{м.р.} - C_\phi) \cdot H^{4/3}}{A \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta} \cdot 8V \quad (6.2)$$

де $ГДК_{м.р.}$ – максимально разова гранично допустима концентрація шкідливої речовини, мг/м^3 ;

C_ϕ – фонові концентрація шкідливої речовини, мг/м^3 ;

A – коефіцієнт температурної стратифікації атмосфери;

F – безрозмірний коефіцієнт, що враховує швидкість осідання шкідливих речовин в атмосфері.

m, n – коефіцієнти, що враховують умови виходу газоповітряної суміші з отвору джерела викиду, в частинах одиниці;

η – безрозмірний коефіцієнт, що враховує вплив рельєфу місцевості на розсіювання домішок шкідливої речовини;

V – об'єм газоповітряної суміші, який викидається з джерела, m^3/c .

Коефіцієнт m визначається в залежності від параметру f за формулою:

$$m = \frac{1}{0,67 + 0,1\sqrt{f} + 0,34\sqrt[3]{f}} \quad (6.3)$$

Коефіцієнт n визначається в залежності від значення параметру V_{max} .

$$\text{при } V_{max} \leq 0,3 \quad n = 3 \quad (6.4)$$

$$\text{при } 0,3 < V_{max} \leq 2 \quad n = 3 - \sqrt{((V_{max} - 0,3) \cdot (4,36 - V_{max}))} \quad (6.5)$$

$$\text{при } V_{max} > 2 \quad n = 1 \quad (6.6)$$

Значення V_{max} розраховуються за формулою:

$$V_{max} = 1,3 \cdot \frac{W_0 \cdot D}{H} \quad (6.7)$$

Значення максимальної приземної концентрації шкідливих речовин від поодинокого джерела з круглим отвором на відстані X_{max} від джерела викиду визначається за формулою [29]:

$$C_{max} = \frac{A \cdot M \cdot F \cdot n \cdot \eta}{H \cdot \sqrt[3]{H}} \cdot \frac{D}{8 \cdot V}, \text{ мг/м}^3 \quad (6.8)$$

Необхідно виконання співвідношення: $C_{max} \leq (\Gamma ДК_{м.р.} - C_{\phi})$

де M – кількість шкідливої речовини, яка викидається в атмосферу у одиницю часу (при визначенні тимчасово погоджених викидів $M = \text{ТПВ}$), г/с.

Відстань X_{max} від джерела, на якій досягається максимальна концентрація C_{max} , визначається:

$$\text{при } F < 2 \quad X_{max} = d \cdot H \quad (6.9)$$

$$\text{при } F > 2 \quad X_{\max} = \frac{5-F}{4} \cdot dH \quad (6.10)$$

Безрозмірний коефіцієнт d визначається за наступними виразами:

- для холодної газоповітряної суміші:

$$\text{при } V_{\max} \leq 2 \quad d = 11,4 \cdot V_{\max} \quad (6.11)$$

$$\text{при } V_{\max} > 2 \quad d = 16,1 \sqrt{V_{\max}} \quad (6.12)$$

Знаходимо фактор f :

$$f = 10^3 \cdot \frac{W_0^2 \cdot D}{H^2 \cdot \Delta T} = 10^3 \cdot \frac{26,83^2 \cdot 0,4}{15^2 \cdot 10} = 127,96$$

Оскільки значення $f = 127,96 > 100$ викиди відносять до холодних. Для визначення коефіцієнта n розрахуємо V_{\max} .

$$V_{\max} = 1,3 \cdot \frac{W_0 \cdot D}{H} = 1,3 \cdot \frac{26,83 \cdot 0,4}{15} = 0,93 \text{ м/с}$$

Швидкість виходу газоповітряної суміші з отвору джерела дорівнює:

$$W_0 = \frac{4 \cdot V}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot 3,38}{3,14 \cdot 0,4^2} = 26,83 \text{ м/с}$$

При значенні $0,3 < V_{\max} \leq 2$

$$n = 3 - \sqrt{(V_{\max} - 0,3) \cdot (4,36 - V_{\max})} = 3 - \sqrt{(0,93 - 0,3) \cdot (4,36 - 0,93)} = 1,53$$

Далі розраховуємо ГДВ:

$$ГДВ = \frac{(\Gamma ДК_{м.р.} - C_{\phi}) \cdot H^{3/4}}{A \cdot F \cdot n \cdot \eta} \cdot \frac{8 \cdot V}{D} = \frac{(0,5 - 0,05) \cdot 15^{3/4}}{160 \cdot 3 \cdot 1,53 \cdot 1} \cdot \frac{8 \cdot 3,38}{0,4} = 0,32 \text{ г/с}$$

Значення максимальної приземної концентрації пилу визначається за формулою:

$$C_{\max} = \frac{A \cdot M \cdot F \cdot n \cdot \eta}{H \cdot \sqrt[3]{H}} \cdot \frac{D}{8 \cdot V} = \frac{160 \cdot 0,32 \cdot 3 \cdot 1,53 \cdot 1}{15^{3/4}} \cdot \frac{0,4}{8 \cdot 3,38} = 0,456 \text{ мг/м}^3$$

$$\text{При } F < 2 \quad X_{\max} = d \cdot H$$

$$\text{де } d = 11,4 \cdot V_{\max} = 11,4 \cdot 0,93 = 10,6$$

$$X_{\max} = d \cdot H = 10,6 \cdot 15 = 160 \text{ м}$$

Зону впливу підприємства знаходимо з виразу:

$$L = 10 \cdot X_{\max} = 10 \cdot 160 = 1600 \text{ м}$$

Внаслідок виконаних розрахунків отримані наступні дані:

$\Gamma_{\text{ДВ}} = 0,32 \text{ г/с}$; $C_{\text{max}} = 0,456 \text{ мг/м}^3$; $X_{\text{max}} = 160 \text{ м}$; $L = 1600 \text{ м}$.

При цьому повинна дотримуватися умова:

$$C_M < \Gamma_{\text{ДК}}, \quad (6.13)$$

$$0,456 < 0,5 \text{ (мг/м}^3\text{)}$$

Умова виконується. Проведений розрахунок показав, що дотримання вказаних вище величин граничнодопустимих викидів ($\Gamma_{\text{ДВ}}$) при проектуванні виробництва карбонату кальцію, не призведе до забруднення атмосфери.

7 ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ, ПРОТИПОЖЕЖНА ТЕХНІКА, ОХОРОНА ПРАЦІ

Система керування охороною праці - це сукупність взаємозалежних соціально-економічних, науково-технічних, організаційно-правових заходів, методів і засобів, спрямованих на забезпечення безпеки, збереження здоров'я й працездатності працюючих під час їхньої праці.

Основні положення з охорони праці і здоров'я, осіб що працюють викладені в трудовому законодавстві. Окрім цього розроблені і введені в дію численні правила техніки безпеки, промисловій санітарії, норми і правила, дотримання яких забезпечує безпека праці.

Завданнями системи є:

- забезпечення безпеки на стадії проектування;
- створення санітарно-гігієнічних умов (шум, освітлення, вентиляція);
- санітарно-побутові умови (шафи, хлорний режим);
- навчання робітників;
- професійний огляд й професійний відбір;
- забезпечення засобами індивідуального захисту (спецодяг, спецвзуття, спецхарчування);
- забезпечення режиму праці й відпочинку (своєчасна відпустка, відпочинок у вихідні й святкові дні, недопущення понаднормових навантажень).

Контроль за ефективністю роботи цієї служби здійснюється з боку держави: Держнагляд охорони праці, Держпожежнагляд, Держсаннагляд і вищий нагляд України, який здійснюється генеральним прокурором [31].

7.1 Основні фізико – хімічні властивості, токсичність, вибухо- і пожежонебезпечність речовин, що використовуються та одержуються у виробництві, що проектується

Характеристика основних фізико-хімічних властивостей, токсичності, вибухо- та пожежонебезпечності речовин наведено в таблицях 7.1, 7.2, 7.3.

Таблиця 7.1 Основні фізико-хімічні властивості речовин

Назва сполуки		Емпірична формула	Структурна формула	Агрегатний стан	Термічні властивості, °C	
Раціональна номенклатура	Систематична номенклатура				Т _{кип}	Т _{пл}
1. Хлористий кальцій	Кальцію хлорид (II)	CaCl ₂	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Ca} \\ \text{Cl} \end{array}$	кристали	T _{кип} = 1935	T _{пл} = 680
2. Кальцінована сода	Натрію карбонат (I)	Na ₂ CO ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{Na} \text{ C } \text{Na} \\ \text{O} \text{ O} \end{array}$	кристали	T _{кип.} = 1600	T _{пл} = 852
3. Вуглекислий кальцій	Кальцію карбонат (II)	CaCO ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{Ca} \text{ C} \\ \text{O} \text{ O} \end{array}$	кристали	T _{плав} = 825	T _{разл} = 900
4. Карбамід	Диамід вугільної кислоти	CO(NH ₂) ₂	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{O} = \text{C} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	тверде	133	-

Таблиця 7.2 - Характеристика токсичності

Найменування речовини	Клас небезпеки	Характер дії на організм людини	Гранично допустима концентрація			Засоби індивідуального захисту
			У повітрі, мг/м ³			
			Робоча зона	Населеного пункту		
максим. разова	середн.ьо добова					
Оксид вуглецю (IV)	4	Надає наркотичну дію у великих концентраціях, при нестачі кисню викликає задуху	30000	-	-	Протигази марки «СО» або «М»
Оксид вуглецю (II)	4	Високотоксичний, володіє загальноотруйною дією. Вражає	20	3	5	Протигази марки «СО» або «М»

		центральну нервову систему				
Карбамід	4	Викликає подразнення шкіри	10	0,5		Протигази марки "М" або "КД"

Продовження таблиці 7.2

1	2	3	4	5	6	7
Карбонат натрію	4	Не токсичний, може виявляти алергічну й подразнюючу дію на шкірні покриви	6,0	-	0,04	Протипиловий респіратор, бавовняний спецодяг, спецвзуття

Таблиця 7.3 - Показники вибухо- і пожеженобезпечності

№ п/п	Сполука	Температура займання, °С	Температура самозапалення, °С	Межі розповсюдження полум'я концентраційні				Температурні межі займання	
				г/м ³		% об.		нижній	верхній
				нижній	верхній	нижній	верхній		
1	Оксид вуглецю (II)	-	605	-	-	12,5	74	-	-
2	Карбамід	182	715					182	220

7.2 Небезпечні та шкідливі виробничі фактори на виробництві хімічно осадженого карбонату кальцію

Основними факторами виробничого процесу, які несуть небезпеку для здоров'я персоналу на виробництві, є:

- рухомі та обертові деталі машин та механізмів (насоси, газодувки, вакуум-фільтри, вентилятори, конвеєри);
- підвищена температура (від 45 до 200 °С) у сушарках;
- використання парового конденсату та пари з температурою до 150 °С;
- можливість запиленості та загазованості виробничих приміщень шкідливими речовинами;
- присутність обладнання, яке регенерує шум;
- використання електрообладнання, яке працює під напругою 220 та 380В

Електричний струм, у залежності від сили струму можливо отримати як загальне ураження людини так і місцеві ураження тіла та очей (при виникненні електричної дуги). Струм з силою 0,05 А є небезпечним для людини, а 0,1 А - призводить до смерті.

Наведені небезпечні фактори у виробництві можуть привести до отруєнь, термічних та хімічних уражень тіла, механічним ушкодженням, падінню з висоти, ураженню електричним струмом при порушенні діючих норм та правил.

7.3 Класифікація і категорія виробництва

На виробництво хімічно осадженого карбонату кальцію розповсюджуються загальні правила безпеки, що діють в промисловості. Класифікація виробництва з пожежної безпеки, ПУЕ, ступеню вогнестійкості і санітарній характеристиці приведена в табл. 7.4.

Таблиця 7.4 – Класифікація і категорія виробництва

Найменування цеху, відділення	Категорія приміщень за пожеже- та вибухобезпечкою за ОНТП 24-86	Категорія технологічних блоків (стадій) за рівнем вибухобезпеки (ОПВ-88)	Класифікація приміщень та зовнішніх установок за електробезпечкою (ПУЕ-86)		Група виробничого процесу за санітарною характеристикою СНіП 2.09.04-87
			Клас приміщення	Категорія та група	
Відділення отримання карбонату натрію, хлориду кальцію, кристалів для затравлення	Г	III	Не класифікуються	II А-Т1	36
Склад готового продукту	Д	Не категоруються	Не класифікуються	-	36

Клас за санітарною характеристикою - II

Ширина захисної смуги – 500 м

За ступенем небезпеки поразки електричним струмом залежно від стану навколишнього середовища (ПУЕ-2009) відноситься до класу “з підвищеною небезпекою”.

Нормальні метеорологічні умови у виробничих приміщеннях визначаються категорією робіт за енерговитратами організму, температурою повітря, тиском, відносною вологістю, швидкістю руху повітря.

Роботи які виконуються на ділянці за енерговитратами організму (витрата енергії при виконанні роботи) відносяться до категорії середньої тяжкості, що пов'язана з ходьбою і перенесенням вантажів до 10 кг. Відповідно до Держстандарту 12.1.005-88 вибираємо оптимальні й припустимі параметри мікроклімату, що наведені в таблиці 7.5.

Таблиця 7.5 - Припустимі й оптимальні значення параметрів метеорологічних умов

Категорія робіт	Період року	Температура, °С		Відносна вологість		Швидкість руху повітря в приміщенні, м/с	
		оптимальна	припустима	оптимальна	припустима	оптимальна	припустима
Середньої важкості	холодний	18-20	17-23	60-110	75 при 26°С	0,2	0,3
Середньої важкості	теплий	21-23	19-25	60-110	75 при 26°С	0,2	0,2

Об'єм виробничого приміщення на одне робоче місце згідно зі СНІП 2.09.02-85 повинен складати не менше 15 м³, площа приміщення 4,5м². Висота – не менше 3,2м, ширина проходів не менше 1,5м.

Мікроклімат – це умови середовища приміщень, які визначаються поєднанням температури, відносною вологістю, швидкості руху повітря, а також тепловипромінюванням від нагрітих поверхонь.

Нормалізація параметрів мікроклімату здійснюється за допомогою удосконалення технологічних процесів, раціонального розміщення

технологічного устаткування, раціональної вентиляції, опалення, кондиціонування, засобів індивідуального захисту.

7.4 Заходи запобігання шкідливих і небезпечних виробничих факторів

Вентиляція

Вентиляція необхідна для забезпечення нормальних метеорологічних умов і чистоти повітря на робочих місцях [32].

Оскільки обладнання виробництва знаходиться на відкритому майданчику, то розрахунок проводиться для хімічної лабораторії.

У хімічних лабораторіях передбачається приточно - витяжна вентиляція з механічним спонуканням.

Кількість повітря, яку необхідно подати в приміщення :

$$W = k \cdot V, \quad (7.1)$$

де k - кратність повітряобміну, год^{-1} , приймаємо 6 год^{-1} ;

V - об'єм приміщення, м^3 , $V = 216 \text{ м}^3$.

$$W = 6 \cdot 216 = 1296 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Тип вентилятора підбирається за даними [32]. Вентилятор відцентровий вибухобезпечного типу В-Ц4-70 №3,15: тиск 25 мм вод. ст., частота обертання 1400 об/хв., продуктивність 1350 $\text{м}^3/\text{год}$. Електродвигун: тип В63А4, потужність 0,25 кВт.

Звичайно хімічну лабораторію обладнають витяжними шафами. Кількість витяжних шаф устанавлюється залежно від штатного розкладу співробітників - 2шт.

Кількість повітря, що вилучається від кожної витяжної шафи:

$$W = F \cdot V_{\text{ш}} \cdot 3600, \quad (7.2)$$

де $F = 0,78 \text{ м}^2$ - площа робочого отвору,

$V = 0,15 \text{ м/с}$ - швидкість руху повітря (тому що $\text{ГДК} > 10 \text{ мг/м}^3$)

$$W = 0,78 \cdot 0,15 \cdot 3600 = 412,2 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Продуктивність вентилятора для витяжної шафи:

$$L = W_{in} \cdot \kappa, \quad (7.3)$$

де $\kappa = 1,15$ - коефіцієнт підсмоктування повітря через нещільності,

$$L = 421,2 \cdot 1,15 = 484,4 \text{ м}^3 / \text{год.}$$

$$L = 484,4 \cdot 2 = 968,8 \text{ м}^3 / \text{год.}$$

Тип вентилятора підбирається за даними [32]. Вентилятор відцентровий високого тиску №6,30: тиск 120 мм вод. ст., частота обертання 1500 об/хв., продуктивність 11500 м³/год. Електродвигун: тип 4А132S4, потужність 7,5 кВт.

Опалення

Розрахункова витрата тепла опалення хімічної лабораторії

$$Q_0 = q \cdot F \cdot (1 + \kappa), \quad (7.4)$$

де q – укрупнений показник максимальної витрати тепла на опалення 1 м³ площі приміщення, $q = 152 \text{ Вт/м}^2$;

F – площа приміщення, $F = 60 \text{ м}^2$;

κ - коефіцієнт, що враховує витрату тепла, на опалення, $\kappa = 0,34$.

$$Q_0 = 152 \cdot 60 \cdot (1 + 0,34) = 12220,8 \text{ Вт}$$

$$H = \frac{12220,8}{506} = 24,15 \text{ м}^2$$

Тип радіатора підбирається за даними [32]. Марка М - 140АО: площа нагрівання однієї секції – 0,299 м², кількість секцій – 80 шт., об'єм – 4,1 м³.

Аварійна вентиляція

У цеху передбачена витяжна аварійна вентиляція, що вмикається у виробничому приміщенні у випадку перевищення ГДК пилу карбонату кальцію, карбонату натрію та хлориду кальцію в повітрі робочої зони. Кратність повітряобміну не менш 8 - 10 год⁻¹.

Тип відцентрового вентилятора В-ЦП 7-40, №8 (6-го виконання): продуктивність 5 тис. м³/год; № 5; тиск 300 мм вод. ст; частота обертання 1755 об/хв. Електродвигун типу 4А132S6: потужність 7,5 кВт, частота обертання 1455 об/хв.

Освітлення приміщень

У цеху й лабораторії передбачається штучне й природне освітлення. Виробничі будівлі в денний час освітлюються природним світлом. Природне сонячне світло характеризується великою інтенсивністю й рівномірністю освітлення, невисокою середньою яскравістю на одиницю площі, зміною освітленості протягом доби. Природне освітлення може бути бічним, верхнім і комбінованим.

Світло впливає на діяльність організму в цілому, призводить до професійних захворювань(при поганому освітленні). Лабораторне та виробниче освітлення повинно створювати на робочій поверхні освітленість, що відповідає характеру зорової роботи і не є нижчою за встановлені норми. Виробничі приміщення освітлюються природним та штучним освітленням.

Освітленість робочої поверхні, яка створена світильником загального освітлення в системі комбінованого, повинна складати не менше 10% нормованої для комбінованого освітлення, однак у всіх випадках не менше 150лк для газорозрядних ламп, 50лк – для ламп розжарювання. Один раз на рік перевіряється рівень освітлення.

Таблиця 7.3 – Нормативи мінімальних рівній освітлення у приміщеннях

Найменування об'єкту вимірювання	Розряд зорових робіт	КПО,% природного освітлення	КПО,% комбінованого	Місьеве освітлення в системі загального освітлення, лк	
				люмінесцентні лампи	лампи розжарювання
Насосна складу готової продукції	8 «а»	0,44	-	-	50
Звукоізолююча кабіна апаратника	5 «г»	-	0,6	-	50
Щитова складу готової продукції	4 «г»	1,0	0,6	-	100

Приміщення хімічних лабораторій відносять до III розряду зорової роботи (точні роботи). Напруга в мережі 220 В, потужність лампи 220 Вт, тип - світильник розсіяного світла. Висота підвісу світильника 1,2 м.

Для будівель хімічних виробництв світловий коефіцієнт приймається рівним $1/6-1/5$.

Площа віконних отворів:

$$S_{\text{вік}} = \left(\frac{1}{5} \div \frac{1}{6} \right) \cdot S_n \quad (7.5)$$

де S_n – площа приміщення, м^2

$$S_n = 10 \cdot 6 = 60 \text{ м}^2$$

$$S_{\text{вік}} = 1/5 \cdot 60 = 12 \text{ м}^2$$

При площі вікон $4,2 \text{ м}^2$ ($2 \times 2,1 \text{ м}$) встановлюємо 3 вікна із загальною площею освітлення $12,6 \text{ м}^2$.

Виконаємо розрахунок штучного освітлення.

Число джерел світла, необхідних для освітлення приміщення обчислюється методом світлового потоку:

$$n = \frac{E \cdot S \cdot k}{F \cdot u \cdot z}, \quad (7.6)$$

де E - мінімально припустима освітленість робочих приміщень, $E = 50 \text{ лк}$ [36],

F - світловий потік лампи, $F = 1710 \text{ м}$ [32],

k - коефіцієнт запасу, $k = 1,3$ [32],

z - поправочний коефіцієнт, $z = 1,03$ [32],

u - коефіцієнт використання освітлювальної установки, що залежить від показника освітлення i :

$$i = \frac{a \cdot \vartheta}{h \cdot (a \cdot \vartheta)}, \quad (7.7)$$

де h - висота підвісу світильника:

$$h = H - h' - h'', \quad (7.8)$$

де H - висота приміщення, $H=3,6 \text{ м}$;

h' – відстань від світильника до стелі, $h' = 1,2 \text{ м}$;

h'' – рівень робочого місця над підлогою, $h'' = 0,8 \text{ м}$

$$h = 3,6 - 1,2 - 0,8 = 1,6 \text{ м}$$

$$i = \frac{10 \cdot 6}{1,6 \cdot (10 \cdot 6)} = 2,34$$

Приймаємо коефіцієнт $u = 0,27$ [36].

Число світильників:

$$n = \frac{50 \cdot (10 \cdot 6) \cdot 1,2}{1710 \cdot 0,27 \cdot 1,03} = 7,58$$

Приймаємо 8 світильників.

Потужність електроосвітлювального пристрою з урахуванням місцевого освітлення:

$$N = \frac{n \cdot W + (0,1 \div 0,2) \cdot n \cdot W}{1000}, \quad (7.9)$$

де n - число ламп, $n = 8$;

W - потужність однієї лампи, $W = 150$ Вт

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

Потужність електроосвітлювального пристрою:

$$N = \frac{8 \cdot 150 + 0,1 \cdot 8 \cdot 150}{1000} = 1,32 \text{ кВт}$$

Для освітлення приміщення застосовуємо 8 світильників типу «куля молочного скла», розміщаємо по 4 штуки в 2 ряди. Розміри приміщення 6x10 м, світильники встановлюємо на відстані 2 м від стін і за довжиною і за шириною. Відстань між світильниками теж - 2 м (рис 7.1).

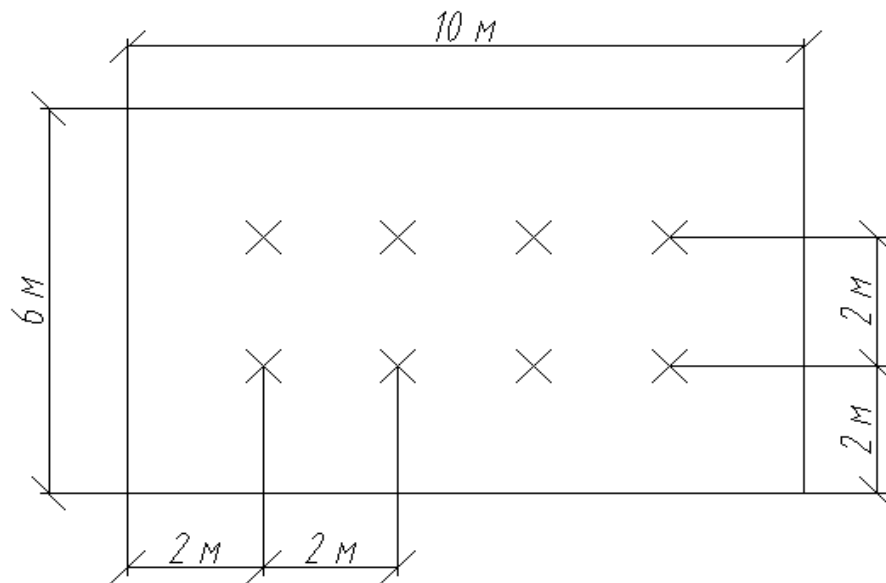


Рис. 7.1 Розташування світильників

Методи боротьби із шумом і вібрацією

Джерелом шуму й вібрації у виробництві карбонату кальцію які виникають при роботі машин, які мають неврівноважені частини, що обертаються чи здійснюють зворотно-наступальний рух є: вентилятори, компресори і насоси; також джерелом шуму є: ручний ударний інструмент, системи, що транспортують, течія рідини по трубопроводах.

Шум впливає на весь організм, викликає швидку стомлюваність, зниження працездатності, слабкість, дратівливість.

Для зниження шуму гучні механізми огорожують звукоізолюючими кожухами, екранами й перетинами із гладкого матеріалу, що відбиває звук, облицьовують стелю й стіни приміщень матеріалами, що вбирають звук.

Методи захисту від вібрації

I. Зниження вібрації в джерелі виникнення:

- Вибір раціональних технологічних та кінематичних схем;
- Зрівноваження та балансування, зменшення зазорів;
- Раціональний вибір маси та апаратності коливальної системи.

II. Зменшення на шляхах поширення вібрації:

- Дистанційне керування, контроль, сигналізація;

- Вібропоглинання – покриття поверхонь гумою, пружно-в'язкими мастилами;
- Віброгасіння – встановлення апарату на масивному фундаменті, застосування пружних елементів.

III. Засоби індивідуального захисту (рукавиці, прокладки, спец. взуття, килимки, нагрудники, пояси).

Таблиця 7.4 – Вимоги до рівня вібрації на робочих місцях

Середньо геометричні частоти, Гц	Допустимі рівні вібрації, дБ в середньо геометричних частотах, Гц						Скорегований рівень вібрації, дБ
	2	4	8	18	31	36	
Гранично допустимий рівень на робочому місці	92	92	92	92	92	92	92

Індивідуальні засоби захисту від шуму: заглушки (антифони), які вкладаються в зовнішній слуховий прохід; протишумні навушники й шоломи, які закривають вушну раковину.

Для захисту від вібрації передбачають рукавиці і взуття, що ізолюють.

Заходи електробезпеки

Для забезпечення електробезпеки застосовують окремо або в сполученні один з іншим наступні технічні способи і засоби [32]: захисне заземлення; занулення; захисне відхилення; вирівнювання потенціалів; малу напругу; ізоляція струмоведучих частин; електричний поділ мереж; огорожувальні устрої; блокування; попереджувальну сигналізацію; знаки безпеки; попереджувальні плакати; електрозахисні засоби.

Визначаємо опір захисного заземлення [32]:

$$R_{ззн} = \frac{R_3 \cdot R_c}{R_n \cdot n \cdot \eta_c + R_3 \cdot \eta_c} \leq 4 \text{ ом}, \quad (7.10)$$

де R_3 – опір заземлюючого пристрою,

R_c – опір смуг заземлення,

η_3 – коефіцієнт екранування заземлення, $\eta_3 = 0,5$;

$\eta_c = 0$, – коефіцієнт екранування смуги, $\eta_c = 0,6$;

n - кількість заземлень.

Опір заземлюючого пристрою:

$$R_3 = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot l} \cdot \left(\ln \frac{2 \cdot l}{d} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot t + l}{4 \cdot t - l} \right) \quad (7.11)$$

де ρ – питома щільність ґрунту, $\rho = 200$ Ом·м;

l - довжина заземлюючого пристрою, $l = 6$ м;

d - діаметр пристрою, що заземляє, $d = 0,01$ м;

t - відстань від середини забитого пристрою в ґрунт до рівня землі, $t = 6/2 + 0,5 = 3,5$ м.

$$R_3 = \frac{200}{2 \cdot 3,14 \cdot 6} \cdot \left(\ln \frac{2 \cdot 6}{0,01} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot 3,5 + 6}{4 \cdot 3,5 - 6} \right) = 40,5 \text{ Ом}$$

Опір смуги, що з'єднує заземлюючі пристрої:

$$R_n = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot L} \cdot \ln \frac{2 \cdot L^2}{b \cdot t'} \quad (7.12)$$

де L – довжина смуги, $L = 100$ м;

b - ширина смуги, $b = 0,03$ м;

t' – глибина заземлення, $t' = 0,5$ м

$$R_n = \frac{200}{2 \cdot 3,14 \cdot 100} \cdot \ln \frac{2 \cdot 100^2}{0,03 \cdot 0,5} = 4,49 \text{ Ом}$$

Кількість пристроїв, що заземляють:

$$n = \frac{2 \cdot R_3}{4 \cdot \eta_3} \quad (7.13)$$

$$n = \frac{2 \cdot 40,5}{4 \cdot 0,5} = 40,5 \text{ шт}$$

Приймаємо 41 пристрій.

Опір захисного заземлення:

$$R_{3zn} = \frac{40,5 \cdot 4,49}{4,49 \cdot 40,5 \cdot 0,5 + 40,5 \cdot 0,6} = 1,55 \text{ Ом}$$

В зв'язку з тим, що загальний опір пристрою, що заземляє, менше 4 Ом, розраховане заземлення придатне до експлуатації для захисту виробничої будівлі від поразки електричним струмом.

7.5 Основи пожежної безпеки

Для забезпечення швидкого припинення пожежі приймаються наступні заходи [32]:

- централізоване розгалуження господарсько-протипожежного водопроводу;
- вогнегасники вуглекислотні ОУ-2, ОУ-5, ОУ-25;
- вогнегасники порошкові ОП-10, ОП-10Ф.

При виникненні пожежі необхідно відключити подачу сировини у місце пожежі. На кожному робочому місці знаходиться ящик з піском, совком та азбестовим полотном.

Заходи пожежної безпеки об'єкту

I. Система запобігання пожежі досягається:

- запобіганням утворення горючого середовища, правильним розміщенням пожежовибухонебезпечних речовин, ізоляцією горючого та вибухонебезпечного середовища, організацією контролю за складом повітря, застосуванням аварійної вентиляції, використанням домішок, які роблять середовище негорючим;

- запобігання виникнення джерела запалювання досягається використанням електроустаткування, що відповідає за виконанням класу пожежовибухонебезпеки приміщень та зон. Використанням устаткування, що задовольняє вимогам електростатичної іскробезпеки, улаштуванням блискавки захисту, використанням заземлення устаткування, інструментів без іскроутворення, ліквідацією умов щодо самозаймання речовин та матеріалів.

II. Система протипожежного захисту включає:

- встановлення протипожежних перешкод у будівлях, в системах вентиляції, комунікаціях, обмеження витікання легкозаймистих рідин у разі пожежі, аварійне стравлювання горючих рідин;

- забезпечення безпечної евакуації людей та майна включає застосування будівельних конструкцій відповідних ступенів вогнестійкості, застосування аварійного вимкнення устаткування, улаштування шляхів евакуації;

- створення умов для гасіння пожежі: забезпечення приміщень нормованою кількістю первинних засобів пожежогасіння, встановлення пожежної автоматики, улаштування гідрантів, пожежних водоймищ, використання автоматизованих систем пожежогасіння, використання вогнегасників ОУ-2, ОП-5, ВПП-10.

III. Система організаційно-технічних заходів: перевірка стану пожежної безпеки, заборона куріння та застосування відкритого вогню в недозволених місцях регламентом пожежної безпеки при проведенні вогневих робіт.

8 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

8.1 Витрати на захід, що впроваджується

При проведенні економічного обґрунтування виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію приймаємо витрати, що наведені в таблиці 8.1.

Таблиця 8.1 – Витрати на виробництво 1т карбонату кальцію

Найменування статей	Од. вим.	Витрата на 1 т	Ціна, грн.	Сума, грн.
1 Сировина і основні матеріали				
1.1 Хлорид кальцію	т	1,113	4900	5453,7
1.2 Карбонат натрію	т	1,08	3900	4212
1.3 Карбамід	т	0,225	7700	1732,5
Разом за статтю 1				11401,2
2 Допоміжні матеріали				
2.1 Бак сталевий 60 л	шт.	4	300	1200
2.2 Фільтр	шт.	1	525	525
Разом за статтю 2				1725
3 Енергетичних витрат				
3.1 Електроенергія	кВт·год.	2,7	840,101	2268,27
3.2 Вода оборотна	тис. м ³	0,1	650,0	65
3.3 Вода глибокознесолена	м ³	29,998	15,80	473,97
3.4 Повітря технологічне	тис. м ³	2,501	210,0	525,21
Разом за статтю 3				3330
Собівартість				16456,2

Річна виробнича потужність – 1000 т/рік;

Ціна 1 т карбонату кальцію – 22255 грн.;

Вартість основних фондів – 7894321 грн.;

Вартість будівель і споруд – 5894320 грн.;

Чисельність персоналу – 16 осіб.

зокрема основні робітники 12 осіб;

Кількість однотипних апаратів – 2;

8.2 Розрахунок техніко – економічних показників

Ефективність пропонованого технічного процесу визначається шляхом розрахунку основних ТЕП виробництва.

1. Річний випуск :

а) у натуральному виразі карбонату кальцію:

$$Q = 1000 \text{ т}$$

б) у вартісному виразі:

$$Q_c = Q \cdot Ц \quad (9.1)$$

де Q – річний випуск карбонату кальцію в натуральному виразі;

$Ц$ – випускна ціна карбонату кальцію

$$Q_c = Q \cdot Ц = 1000 \cdot 22255 = 22255000 \text{ грн}$$

2. Чисельність персоналу:

$$N = 16 \text{ особи.}$$

в т.ч. основних робітників: $N_{oc} = 12 \text{ осіб}$

3. Продуктивність праці основних робітників:

$$P_T = \frac{Q}{N} \quad (9.2)$$

$$P_T = \frac{1000}{12} = 83,4 \text{ т/осіб.}$$

4. Трудомісткість виробництва одиниці продукції:

$$T = \frac{N \cdot T_{ef}}{Q} \quad (9.3)$$

$$T = \frac{12 \cdot 1710}{1000} = 20,52 \text{ (осіб·год.)/т}$$

5. Вартість устаткування:

$$S = 5894321 \text{ грн.}$$

6. Вартість основних фондів:

$$\Phi_{ocн} = S + S_{cn} \quad (9.4)$$

$$\Phi_{осн} = 5894321 + 3894320 = 9788641 \text{ грн.}$$

Вищенаведені розрахунки зведені в таблицю 9.2

Таблиця 9.2 – Основні техніко-економічні показники

Показники	Од. вим.	Проектоване виробництво
1. Річний об'єм виробництва продукції		
а) у натуральному виразі	т	1000
б) у вартісному виразі	тис. грн.	22255
2. Чисельність основних робочих	осіб.	12
3. Продуктивність праці	т/осіб.	83,4
4. Трудомісткість виробництва одиниці продукції	(осіб·год.)/т	20,52
5. Вартість устаткування	тис. грн.	7894321
6. Вартість основних фондів	тис. грн.	13788641
7. Собівартість продукції	грн./т	16456,2

Висновок: собівартість продукції складає 16456,2 грн./т., а ціна на одиницю продукції становить 22255 грн./т.

ВИСНОВОК

В дипломній роботі було виконано дослідження процесу одержання хімічно осадженого карбонату кальцію.

Встановлено, що з підвищенням температури з 20°C до 90°C процес утворення частинок CaCO₃ прискорюється, зростає швидкість взаємодії іонів за хімічною реакцією взаємодії розчинів хлориду кальцію та карбонату натрію, що призводить до зростання швидкості створення пересичення в розчині і швидкості росту частинок CaCO₃. При стехіометричному співвідношенні реагентів максимальний ступінь перетворення CaCl₂ становить 95,4 %. При 30% надлишку осаджувача максимальний ступінь перетворення підвищується до 99,3%.

Швидкість і повнота протікання процесу хімічного осадження, а також властивості і склад одержуваного осаду істотно залежать від ступеня пересичення, який можна контролювати шляхом зміни порядку змішування реагентів.

Досліджено процес осадження карбонату кальцію продуктами гідролізу карбаміду: реакція осадження має перший порядок з енергією активації $E = 82,52$ кДж/моль та передекспоненціальним множником $k_0 = 0,0027$ хв⁻¹.

Рекомендовані умови осадження: початкова концентрація хлориду кальцію 40 г/л; температура 20-25 °С, надлишок осаджувача 10% від стехіометричної кількості; кількість кристалів для затравлення 3 % (мас.).

ЛІТЕРАТУРА

1. Краснов А. А. Карбонат кальция - переработка и применение / А. А. Краснов. - СПб.: Новые технологии инжиниринг, 2006. - 27 с.
2. Валиуллин А. К. Производство химически осажденного мела / А. К. Валиуллин. – М.: НИИТЭИМ, 1984. – 73 с.
3. Hu Xiao-bo. Современное состояние проблемы получения и применения тяжелого карбоната кальция / Hu Xiao-bo, Liu Bao-shu, Hu Qing-fu // China Powder Sci and Technol. – 2001. -№ 1. – С. 24 – 28.
4. Филиппов А.П. Технология получения супербелого химически осажденного мела / А.П. Филиппов // Международная научно-практическая конференция «Проблемы производства и использования мела в промышленности и сельском хозяйстве», Белгород, 2001: Сборник докладов. – С. 101 – 102.
5. Заявка 99128093/12 Россия, МПК⁷ С 01 F 11/18. Способ получения осажденного карбоната кальция / Кинчев А., Дилленбург Х., Шиннингер К., Новер К. - № 99128093/12; заявл. 29.02.99; опубл. 20.09.01.
6. Лебедев А.Т. Возможность получения карбоната кальция реактивной квалификации из предварительно аммонизированной дисталлерной жидкости содового производства / А.Т. Лебедев, В.Е. Конопенко // Наук. Праці Донец. Держав. Техн. ун-ту. – 2001. - № 33.С. 78 – 85.
7. Пат. 2229443 Россия, МПК⁷ С 01 F 11/18. Способ получения химически осажденного карбоната кальция / Титов В.М., Воронин А.В., Шатов А.А., Гареев А.Т.; заявитель и патентообладатель ОАО «Сода». - № 2002120166/15; заяв. 24.07.02; опубл. 27.05.04.
8. Пойлов В.З. Исследование кинетики образования карбоната кальция / В.З. Пойлов, А.Р. Кобелева, Ю.В. Фишер. // Проблемы и перспективы развития химических производств на Западном Урале: Сб. научн. трудов Пермского гос. техн. ун-та. - Пермь: ПГТУ, 2006. - С.153 - 160.

9. Schwein R. Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions // Eur Phys JE. – 2001. - №5 - P. 117- 126.

10. Иванов Н. С. Производство и потребление мела / Н. С. Иванов, Н. Ф. Мясников. - Белгород: Полиграф - Интер, 2000. - 263 с.

11. 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.

12. Лугинина И. Г. Химическая технология неорганических вяжущих материалов: в 2 ч. / И. Г. Лугинина. - Белгород: БГТУ им. В. Г. Шухова, 2004.- ч. 1. - 240 с.

13. Nagata K. Влияние межфазной структуры между частицами CaCO_3 и матричным полимером на механические свойства композиционных материалов / Nagata Kazuya, Nigo Hideyuki, Hikasa Shigeki, Itoh Ryoji. Nippon setchaku gakkaiishi – J. Adhes. Sioc. Jap. – 2002. – 38, № 1. – С. 2 – 8.

14. Суворин А.В. Программная реализация термодинамических расчетов в химической технологии / А.В. Суворин, А.М. Ларгина, О.П. Михайлина, М.А. Ожередова // Системы контроля и управления технологическими процессами: сб научных статей: – Луганск, 2006. – С. 434 - 436.

15. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.

16. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некрач. – К.: Изд-во АН УССР, 1962. – 460 с.

17. Позин М.Е. Физико–химические основы неорганической технологии / М.Е. Позин, Р.Ю. Зинюк. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.

18. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. – М.: Химия, 1968. – 304 с.

19. Мелихов И.В. Сокристаллизация / И.В. Мелихов, М.С. Меркулова. – М.: Химия, 1975. – 280 с.
20. Попадич И.А. Аналитическая химия: учебное пособие для техникумов / И. А. Попадич, С. Е. Траубенбер, Н. В. Осташенкова, Ф.А. Лысюк. – М.: Химия, 1989. – 240с.
21. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1970. - 456 с.
22. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ // под ред. В.М. Торочешникова. – М.: Высшая школа, 1976. – 344 с.
23. Справочник азотчика / под ред. М.М. Караваева. – М.: Химия, 1987.– 455 с.
24. Шувалов В.В., Огаджанов Г.А., Голубятников В.А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / В.В. Шувалов, Г.А. Огаджанов, В.А. Голубятников. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
25. Целіщев О.Б., Лорія М.Г. Методичні вказівки до виконання розділу «Контроль та керування хіміко-технологічними процесами» для студентів-дипломників денної та заочної форм навчання хімічного факультету. – Сєверодонецьк.: СТІ, 2004. – 22 с.
26. Лащинский А.А., Толчинский А.Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры: Справочник. — Л.: Машиностроение, 1970. — 752 с.
27. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии/ Ю.И. Дытнерский. Пособие по проектированию. - М.: Химия, 1991. — 496 с.
28. Юрченко Л.І. Екологія / Л.І. Юрченко. Навч. посібник. – К.: Професіонал, 2009. – 304 с.
29. Джигирей В.С. Основи екології та охорона навколишнього природного середовища / В.С. Джигирей, В.М. Сторожук, Р.А. Яцюк. - Львів, Афіша, 2001. - 272с.

30. Вредные вещества. Справочник / Под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1989 –392 с.

31. Медведев В.С. Охрана труда и противопожарная защита в химической промышленности / В.С. Медведев. – М.: Химия, 1989 – 288 с.

32. Методичні вказівки до виконання розділу дипломних проектів (робіт) «Охорона праці та безпека у надзвичайних ситуаціях» для студентів V курсу денної та заочної форми навчання спеціальностей: 7.04010601, 7(8).05130101, 7(8).05130102, 7(8).05130105, 7(8).05130107 7(8).05020201 / Укладачі: Т.Е. Римар, Г.В. Попенко, О.П. Шарун – Сєвєродонецьк: ТІ СНУ ім. В. Даля. 2012 - 108 с.

33. Методичні вказівки до виконання економічної частини дипломних проектів (для студентів, які навчаються за спеціальностями які навчаються за спеціальностями 7.091601 "Хімічна технологія органічних речовин", 7.091604 "Хімічна технологія палива та вуглецевих матеріалів", 7.091612 "Технологія переробки полімерів", 7.091602 " Хімічна технологія неорганічних речовин ")/ Укл. О.В.Маслош, Д.О. Попов – Сєвєродонецьк, 2007. – 40 с.

34. Методические указания к выполнению научно-исследовательской работы магистра студентами дневной формы обучения специальности 8.091602 "Химическая технология неорганических веществ"/ Сост.: Суворин А.В., Тюльпинов А.Д., Дышловой В.И. – Сєвєродонецьк: СТИ. 2002 – 47 с.

35. Мишина М.А. Исследование влияния добавок на процесс химического осаждения карбоната кальция / М.А. Мишина, М.А. Ожередова // Технологія-2017: матеріали ХХ міжнар. наук.-техн. конф.: тези доп., ч. I, Сєвєродонецьк – С. 78 - 79.

36. Мишина М.А. Обезвреживание отработанных металлсодержащих растворов / М.А. Мишина, М.А. Ожередова // Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку: матеріали VI Всеукр. наук.-прак. конф. викладачів, аспірантів та студентів, 2016р., Ірпінь, - С. 146 - 147.