

## СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ОСНОВНОГО ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Бикбулатов И.Х., Насыров Р.Р., Даминев Р.Р., Бакиев А.Ю.

*Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
филиал в г. Стерлитамаке*

*Представлен способ утилизации основного отхода производства кальцинированной соды по аммиачному способу – дистиллерной жидкости. Технология основана на получении товарного продукта – пероксида кальция, широко используемого в области охраны окружающей среды, сельском хозяйстве, промышленности и других областях народного хозяйства. Приведены результаты лабораторных исследований с использованием водного раствора аммиака и раствора гидроксида натрия.*

**Ключевые слова:** *дистиллерная жидкость, пероксид кальция, отход, кальцинированная сода, способ.*

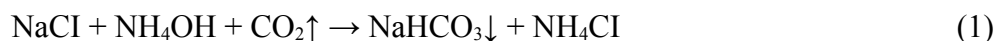
Сода кальцинированная (т.е. прокаленная, безводная)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  является традиционным продуктом, имеющим многолетнюю историю производства и потребления. Трудно назвать какую-либо отрасль современной промышленности, где бы не применялся этот продукт. Самыми крупными потребителями кальцинированной соды являются химическая и металлургическая промышленности.

В настоящее время мировое производство кальцинированной соды основывается на четырех способах ее получения. Первым по значимости является аммиачный способ. Второй способ – это получение кальцинированной соды из природного содосодержащего сырья. Третий способ – это комплексная переработка нефелинов на глинозем, кальцинированную соду, поташ и цемент. Четвертый способ заключается в карбонизации гидроксида натрия в карбонат.

Несмотря на бурное развитие в 70-х годах способа получения кальцинированной соды из природного содосодержащего сырья, производство кальцинированной соды по аммиачному способу продолжает оставаться основным. Его удельный вес в мировом производстве соды может быть оценен в 65-70 % [1].

Химический процесс производства кальцинированной соды по аммиачному способу основывается на пяти основных реакциях. Получение

гидрокарбоната натрия протекает при насыщении раствора хлорида натрия аммиаком и диоксидом углерода при сравнительно низких температурах, что обеспечивает протекание реакции слева направо:

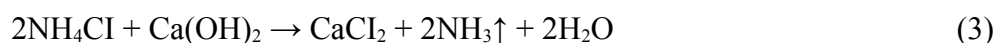


Выпавший в процессе карбонизации осадок гидрокарбоната натрия отфильтровывают на вакуум-фильтрах и прокаливают в сушилках или кальцинаторах по реакции:



Выделяющийся при этом диоксид углерода используют в процессе карбонизации.

Регенерацию аммиака из маточного раствора, содержащего хлорид аммония, полученного по реакции (1) осуществляют при взаимодействии с гидроксидом кальция:



Образующийся аммиак направляют на абсорбцию.

Для получения гидроксида кальция необходим оксид кальция, который получают при обжиге карбоната кальция в известково-обжигательных печах:



Образующийся диоксид углерода используют в процессе карбонизации, а оксид кальция гасят водой с целью получения гидроксида кальция:



Аммиачный способ имеет ряд преимуществ. Сырье необходимое для осуществления способа является недорогим, широко распространенным и легко добываемым. Реакции осуществляются при невысоких температурах и близких к атмосферному давлению. Способ хорошо изучен, технологические процессы отлажены и устойчивы. Получаемая кальцинированная сода имеет высокое качество при сравнительно низкой себестоимости.

Однако аммиачному способу присущи и серьезные недостатки. Основной недостаток – это низкая степень использования исходного сырья, что ведет к образованию большого количества высокоминерализованного водного раствора, так называемой дистиллерной жидкости. На одну тонну произведенной соды образуется 9-10 м<sup>3</sup> дистиллерной жидкости. Это обстоятельство порождает

проблему поглощения земельных участков под так называемые шламонакопители «Белые моря» и минерализации природных водоемов. Этот недостаток аммиачного способа получения соды становится все более существенным [1].

Применяемые в настоящее время технологии по использованию, переработке дистиллерной жидкости решают проблему только отчасти. Вследствие этого, большая часть основного отхода производства кальцинированной соды накапливается в шламонакопителях и (или) сбрасывается в водоемы расположенные неподалеку от действующих производств. Сброс дистиллерной жидкости в водоем жестко регламентирован, поэтому в основном происходит накопление отхода в шламонакопителях, ограничивая наращивание мощности производства.

Представляет большой интерес использование дистиллерной жидкости для производства других видов продукции, в частности получение пероксида кальция.

*Пероксид кальция  $CaO_2$  принадлежит к типу  $M^{2+}O_2^{2-}$ , обладая значительной термической устойчивостью. Интенсивное разложение начинается лишь с температуры  $375^{\circ}C$ . Плотность пероксида кальция равна  $2,92 \text{ г/см}^3$ , молекулярный объем составляет  $22,6 \text{ см}^3$ , энергия кристаллической решетки оценена в  $751,5 \text{ ккал/моль}$ , элементарная ячейка как и у пероксида водорода тетрагональная. Насыпной вес  $80\%$  - ного пероксида кальция равен  $0,74 \text{ г/см}^3$ . Пероксид кальция практически нерастворим в воде, растворах аммиака, растворим в растворе хлористого аммония [2].*

Целью нашей работы было нахождение оптимальных условий получения пероксида кальция, исследование влияния времени проведения реакции на выход основного продукта реакции.

Дистиллерная жидкость, использованная в качестве исходного сырья, представляла собой водный раствор содержащий:  $CaCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Ca_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ , pH раствора  $10,5 - 12$ . При смешивании дистиллерной жидкости с  $24\%$ -ным водным раствором аммиака, происходит взаимодействие хлорида кальция с аммиаком. Мольное отношение  $CaCl_2 : NH_3 = 1,0 : 1,0$ . Результатом реакции является образование гидроксида кальция. К полученному раствору добавляют, предварительно охлажденный до температуры  $-9 - 0^{\circ}C$   $37\%$ -ный водный раствор пероксида водорода. При этом происходит взаимодействие гидроксида кальция с

пероксидом водорода, с образованием октагидрата пероксида кальция, который выпадает в осадок. Время проведения реакции 1 – 2 мин. Количество пероксида водорода участвующего в реакции необходимо использовать с учетом содержания в дистиллерной жидкости гидроксида кальция, т.е. молярное соотношение  $\text{CaCl}_2(\text{Ca}(\text{OH})_2) : \text{H}_2\text{O}_2 = 1,0 : 1,0$ . Образовавшийся осадок октагидрата пероксида кальция отфильтровывают под вакуумом, и промывают водой. Полученный продукт обезвоживают в сушильном шкафу при 120 – 130 °С в течении 1 часа. Чистоту полученного пероксида кальция рассчитывают по количеству кислорода, который определяют перманганатометрическим титрованием в кислой среде в присутствии ортофосфорной кислоты. Содержание основного вещества – пероксида кальция во всех экспериментах колеблется в пределах 81 - 90 % вес.

В таблице 1 представлены некоторые результаты проведенных исследований, из которых видно, что наиболее приемлемо молярное соотношение  $\text{CaCl}_2(\text{Ca}(\text{OH})_2) : \text{H}_2\text{O}_2$  равное 1:1. Увеличение количества пероксида водорода сверх эквимольного не ведет к существенному повышению выхода пероксида кальция. Также можно отметить, что не менее важную роль на выход продукта влияет температура пероксида водорода. В интервале температур от минус 9 до 0 °С отмечается наибольший переход получаемого пероксида кальция в осадок. На рисунке 1 представлен график зависимости содержания пероксида кальция от времени проведения реакции. Как видно из графика в промежутке времени 1 – 2 минуты отмечается наибольшее содержание получаемого пероксида кальция. Увеличение времени проведения реакции ведет к снижению выхода пероксида кальция. Это обстоятельство обусловлено тем, что получаемый продукт растворяется в образующемся растворе хлористого аммония.

Были также проведены эксперименты с использованием 10 %-ного раствора гидроксида натрия вместо водного раствора аммиака. Эксперименты проводились при различном соотношении  $\text{CaCl}_2 : \text{NaOH}$ , смешение компонентов происходило при изменении отношения от 1,0 : 0,5 до 1,0 : 3,0. Изменяя соотношение  $\text{CaCl}_2 : \text{NaOH}$  проводили измерение активности ионов водорода (рН) всей реакционной смеси. Прочие условия проведения экспериментов были аналогичны экспериментам с использованием раствора аммиака.

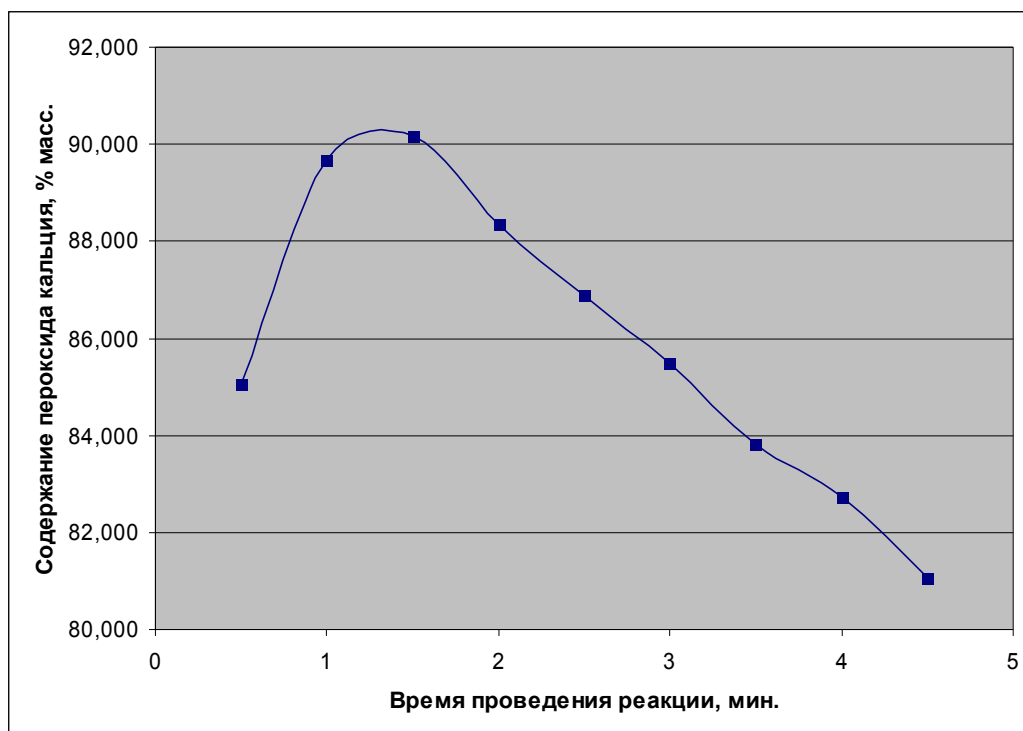


Рисунок 1. График зависимости содержания пероксида кальция в осадке от времени проведения реакции

Таблица 1

Результаты проведенных экспериментов с использованием раствора аммиака

| № опыта | Мольное отношение $\text{CaCl}_2(\text{Ca}(\text{OH})_2):\text{H}_2\text{O}$<br>2 | $t \text{ H}_2\text{O}_2$ ,<br>$^{\circ}\text{C}$ | Время реакции,<br>мин. | Содержание $\text{CaO}_2$ ,<br>мас. % | Содержание активного $\text{O}_2$ ,<br>мас. % | Выход по $\text{H}_2\text{O}_2$ ,<br>% масс. |
|---------|---|---|------------------------|---------------------------------------|---|--|
| 1       | 1,0:1,0   | -5  | 0,5                    | 85,04                                 | 18,87   | 59,25  |
| 2       | 1,0:1,0   | -4  | 1,0                    | 89,67                                 | 19,90   | 62,88  |
| 3       | 1,0:1,0   | 0   | 1,5                    | 90,18                                 | 20,01   | 63,57  |
| 4       | 1,0:1,0   | -4  | 2,0                    | 88,34                                 | 19,6  | 61,56  |
| 5       | 1,0:1,0   | -7  | 2,5                    | 86,88                                 | 19,28   | 60,09  |
| 6       | 1,0:1,0   | -7  | 3,0                    | 85,49                                 | 18,97   | 57,88  |
| 7       | 1,0:1,0   | -8  | 3,5                    | 83,84                                 | 18,61   | 56,32  |
| 8       | 1,0:1,0   | -3  | 4,0                    | 82,73                                 | 18,36   | 55,01  |
| 9       | 1,0:1,0   | -9  | 4,5                    | 81,06                                 | 17,99   | 52,54  |
| 10      | 1,0:2,5   | -2  | 0,5                    | 84,78                                 | 18,81   | 64,62  |
| 11      | 1,0:2,5   | -6  | 1,0                    | 87,94                                 | 19,52   | 67,90  |

В таблице 2 представлены результаты проведенных исследований с использованием раствора гидроксида натрия. Отмечаем, что содержание пероксида кальция в осадке несколько меньше, чем в аналогичных экспериментах с использованием раствора аммиака. Однако в экспериментах с раствором гидроксида натрия наблюдается более полный выход пероксида кальция по пероксиду водорода. На рисунке 2 представлен график зависимости содержания пероксида кальция в осадке от pH реакционной смеси. Как видно из графика наибольшее содержание пероксида кальция в осадке достигается при pH реакционной смеси более 10. Это значение pH достигается при соотношении  $\text{CaCl}_2 : \text{NaOH}$  равным 1,0 : 1,5.

Пероксид кальция находит широкое применение во многих отраслях народного хозяйства. В области охраны окружающей среды его можно использовать при очистке воды от катионов железа, мышьяка, марганца, цинка, хрома и меди [2]. Также пероксид кальция можно использовать в катализаторе для очистки промышленных и бытовых сточных вод от нефтепродуктов и для очистки сточных вод содержащих органические красители [3,4].

Очистка вредных газовых выбросов химической промышленности от диоксида серы и оксидов азота может быть обеспечена суспензией содержащей смесь пероксида и гидроксида кальция в соотношении 1:1. Также можно осуществить и очистку газовой смеси от формальдегида [2].

Пероксид кальция применяют в обезвреживании радиоактивных отходов переменного состава [5]. Его используют и для обеззараживания ила бытовых городских стоков [2].

В органическом синтезе пероксид кальция используется как катализатор для окисления изопропилбензола до  $\alpha$ -кумулгидроперекиси и для получения полисульфидов этилена, пропилена, бутилена. Он также используется в качестве промотора оксида серебра, употребляемого в качестве катализатора в процессе окисления этана до оксида этилена, диоксида углерода и воды. Также предложено использовать пероксид кальция для стабилизации вулканизированных сополимеров изобутилена и наряду с пероксидом стронция в процессе вулканизации бутилкаучука.

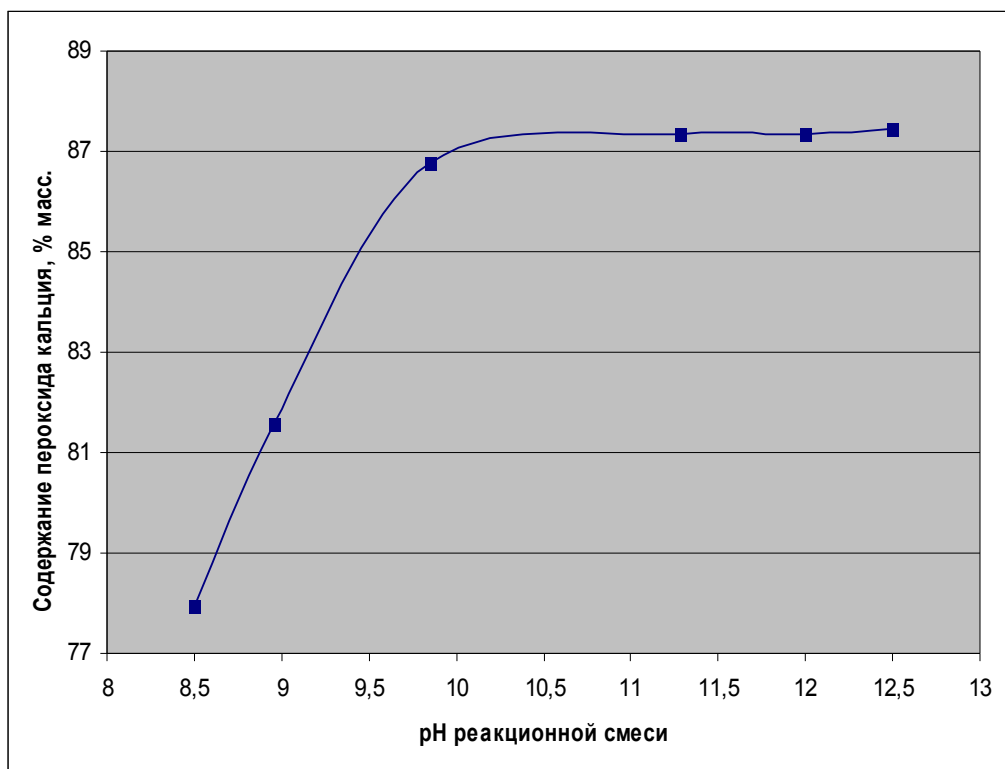


Рисунок 2. График зависимости содержания пероксида кальция в осадке от pH реакционной смеси

Таблица 2

Результаты проведенных экспериментов  
с использованием раствора гидроксида натрия

| № опыта | Мольное отношение $\text{CaCl}_2:\text{NaOH}$ | $t \text{ H}_2\text{O}_2$ , °C | Содержание $\text{CaO}_2$ , масс. % | Содержание активного $\text{O}_2$ , масс. % | Выход по $\text{H}_2\text{O}_2$ , масс. % |
|---------|---|--------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| 1       | 1,0:0,5                                       | -5                             | 77,93                               | 17,29                                       | 52,88                                     |
| 2       | 1,0:1,0                                       | -11                            | 81,57                               | 18,10                                       | 77,79                                     |
| 3       | 1,0:1,5                                       | -8                             | 86,78                               | 19,26                                       | 86,30                                     |
| 4       | 1,0:2,0                                       | -9                             | 87,34                               | 19,38                                       | 88,43                                     |
| 5       | 1,0:2,5                                       | -4                             | 87,34                               | 19,38                                       | 88,92                                     |
| 6       | 1,0:3,0                                       | -6                             | 87,47                               | 19,41                                       | 89,28                                     |

Пероксид кальция применяется и для вулканизации полисульфидных каучуков, карбоксильных каучуков, полисилоксановых полимеров, бутилнитрил- и бутилстиролкаучуков [2].

Пероксид кальция используют как источник кислорода в алюмотермических и других металлургических процессах. Его также используют при рафинировании металлов шлаки, содержащие сульфиды и для дефосфоризации стали [2, 6].

Большое применение пероксид кальция находит в сельском хозяйстве. Его используют при хранении семян и зерна, фруктов и овощей. Предложено использовать пероксид кальция в качестве удобрения, богатого кислородом. Также пероксид кальция применяют как химическое средство защиты растений от картофельной и галловой нематоды. Пероксид кальция добавляют к корму жвачных животных для профилактики желудочно-кишечных заболеваний и в промышленном птицеводстве в смеси с комбикормом [2, 6, 7-13].

Пероксид кальция используется и для насыщения кислородом нижних частей искусственных и естественных водоемов. Применение пероксида кальция обеспечивает более удовлетворительный режим насыщения кислородом воды. Использование пероксида кальция позволяет дополнительно очищать воду и от других нежелательных ионов [6].

Проведенные исследования расширяют сырьевую базу для получения пероксида кальция. В ходе исследования были найдены оптимальные условия проведения реакции. Способ позволяет использовать небольшие объемы исходных растворов аммиака и пероксида водорода и получать пероксид кальция (конечный продукт) высокой чистоты. Предлагаемая технология утилизации основного отхода производства кальцинированной соды (дистиллерной жидкости) позволяет получить продукт (пероксид кальция), который может быть широко использован.



### Литература

1. Производство соды по малоотходной технологии: Монография / Ткач Г.А., Шапоров В.П., Титов В.М. – Харьков: ХГПУ, 1998. – 429 с.
2. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1983.
3. Пат. 2189949, Россия, 2002.
4. Пат. 2031858, Россия, 1995.
5. Пат. 2065216, Россия, 1996.
6. Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Трипольская Т.А., Колобов А.А. Пероксид кальция: новые подходы к синтезу и применению // Экология и промышленность России. 2000. №12.
7. Пат. 2110176, Россия, 1998.
8. Пат. 2090996, Россия, 1997.
9. Пат. 2121255, Россия, 1998.
10. Пат. 4554171, США, 1986.
11. Кривопишин И.П. Вопросы охраны здоровья сельскохозяйственной птицы // Сб. трудов Всесоюз. н.-и и технол. ин-та птицеводства, 1980, т. 49, с. 18- 22.
12. Касаткин В.С. Препараты XXI века. Использование твердых перекисей в ветеринарной медицине // Зооиндустрия. 2001. №10.
13. Пат. 2102899, Россия, 1998.