

Р.А. Козыкеева*

т.ғ.к., доцент, Ө. Жәнибеков атындағы Оңтүстік Қазақстан педагогикалық университеті, Шымкент,
Қазақстан

*Корреспондент авторы: kozykeeva@bk.ru

ҚАҚТАЛҒАН СОДА ӨНДІРІСІНІҢ ДИСТИЛЛЕР СҰЙЫҚТЫҒЫ ЖАРТЫ ГИДРАТТЫ КАЛЬЦИЙ СУЛЬФАТЫН АЛУ ПРОЦЕССИН ЗЕРТТЕУ

Түйін

Қақталған сода өндірісінде үлкен мөлшерде дистиллер сұйықтығы бөлінеді және ол толығымен қайта өңделмейді. Ол өндіріс қалдығы ретінде қалдықтар қоймасында жиналуда. Мұндай қалдықты жан жақты өңдеу толық жолға қойылмаған, сондықтан оның тиімді өңдеу жолдарын зерттеп қарастыру қажет. Дистиллер сұйықтығының құрамындағы кальций хлориді мен натрий сульфатының әрекеттесу реакциясының термодинамикалық көрсеткіштері температур 0-100°C (273-373K) аралығында есептеліп реакциялардың ΔG_r^0 мәні теріс санға тең және ол кальций хлориді мен натрий сульфатының әрекеттесіп NaCl , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 және NaOH түзілу мүмкіндігін көрсетеді. Температура өскен сайын реакцияның жүру мүмкіндігі төмендейді, өйткені ΔG_r^0 теріс мәні азаяды. Зерттеу нәтижесінде тұнбаның негізгі құрамында CaO және SO_4^{2-} кальций сульфаты $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ қосылысы түрінде болатындығы зерттеліп анықталды. Кальций хлоридінің натрий сульфатымен әрекеттесіп температура 95°C ыдырау дәрежесі 96,4% құрады. Тұнбаның құрамындағы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ түзілуі РФА және РЕМ арқылы талдау жасалып дәлелденді.

Кілттік сөздер: қақталған сода, дистиллер сұйықтығы, гипс, жартыгидратты кальций сульфаты.

Кіріспе

Қақталған сода Қазақстанда шығарылмайды және тапшы өнім болып табылады және де халық шаруашылығының көптеген салаларында қолданылады. Химиялық өндірістерге қолданылатын қақталған сода Қазақстан Республикасында жылына 700 мың тоннаны құрайды, ал Орталық Азия Республикаларын есептегенде бұл қолдану саны 2-3 есеге артады. Қақталған сода өндірісін ұйымдастыру үшін Оңтүстік аймақта үлкен табиғи шикізат қорлары – натрий хлоридінің, натрий сульфатының, әк тасының және Ақтау қаласында аммиак өндірісі қойылған. Осыған орай оңтүстік аймақта қақталған сода өндірісін ұйымдастыру қолға алынуда [1, 2].

Қақталған сода өндіретін аммиакты әдістің де үлкен көлемде қолданылғанымен оның да айтарлықтай кемшіліктері де бар: 1 тонна содадан 10 м³ заласыздандырылмайтын хлоридті сұйықтықтар, құрамында кальций карбонаты, кальций және натрий хлоридті шлам түзіледі.

Материалдар мен әдістер

Теориялық талдау

Қазіргі уақытта қақталған сода өндірістері жұмыс істеп тұрған Қытай, Индия, Польша, Украина и Ресей жатады және онда жалпы мөлшері 1,0 млрд. тонн қатты кальций- и карбонат құрамды қалдық жиналған. Жыл сайын оның құрамы 1,0-1,5 млн. тоннаға ұлғайуда және ол қошаған ортаны, өзендер мен көлдерді, егістік алқаптарды ластауда. Мұндай мәселелер дүние жүзі бойынша сода зауыттарында байқалады [1].

Экологиялық және қаржылық есептеулер қалдықты қайта өңдеуде айтарлықтай келесі жетістіктер бар екенін көрсетті:

- өзендерге құйылатын дистиллер сұйықтығының мөлшерін қысқарту (1% азайту, немесе 42 x 10³ м³ жылына);
- Бұл тұнбаға түскен тұздарды тұз өндіру өнеркәсіптерінде қолдануға әсер етеді;
- тұз қышқылын тұтынуды 2,1% азайтады (NaCl қайтаруды 26,8 x 10⁹ г/ ж).

- Пайдалы кіріс жылына 135 000 евроны құрайды. Жалпы тікелей келетін пайда жылына 363 000 евроны құрайды.

Көптеген әлемнің дамыған елдерінде қақталған соданы Сольве әдісімен алады [1]. Қақталған соданы үлкен мөлшерде химиялық, металлургиялық, мұнай химиялық, шыны және жуғыш құралдар салаларында қолданады. Химиялық өндірістерде орто, полифосфаттар және натрий гидроксиді өндіретін салаларда айтарлықтай мөлшерде соданы қолданады. 1991жылдың мәліметтері бойынша ТМД және шетелдерде 70 – тен астам сода өндіретін зауыттар бар, олардың негізгілері әлемнің 34 елдерінде орналасқан [2,3]. Осылармен қатар зауыттардың маңайындағы территорияларға 2800 млн. тоннадан астам құрамында хлор ионы бар қалдықтар жиналған. Тек қана Ресейдің өзінде 40 млн.тоннадан астам құрамында кальций және карбонат иондары бар қатты қалдықтар жиналған және жыл сайын 28 – 30млн. м³ құрамында хлор ионы бар қалдықтар түзіледі, осының барлығы қоршаған ортаны айтарлықтай ластауда.

Бірақта бұл әдіс те кейбір кемшіліктерімен сипатталады: натрийдің қолданылуы 2/3, ал хлор және кальцийді іс жүзінде қоданбайды. Осыдан барып 1 тонна сода алғанда шығарылатын 10м³ ағын сулары, ал ағынның құрамы: 10-14% CaCl₂, 5-7% NaCl және т.б. зиянды қоспалардан тұрады, және де залалсыздандыруды қажет етеді; энергияның шығыны айтарлықтай (эк тасын күйдіруге кеткен); капиталдың көп шығыны (қондырғылардың ірілігі).

Польша ғалымдары лабораториялық жағдайда таза реагенттерден 25% күкірт қышқылын және натрий сульфатын пайдалана отырып дистиллерлі шлам өндеу мүмкіндігін зерттеді. Ертінді ортасының рН 11-ден 3-ке азайта отырып және ақырын араластырып 250 мкм кристаллды өлшемдегі гипс алды. Дегенмен хлор иондарын 0,1% NaCl дейін шаюға тонна гипске 11,4 тонн су шығындалады, ал 0,01% NaCl құрамды 1,0 тонна гипске 22,9 тонна су қажет, сонымен қатар натрий сульфатының және күкір қышқылының қымбат реагенттері қолданылады[4].

Дистиллерлі сұйықтықты утилизациялау сұрақтары бойынша тағы да басқа жұмыстар көптеп келтірілген [5-8]. Бұл жұмыстарда экономикалық пайдадан басқа, экологиялық артықшылықтардың бар екені байқалады.

Қытай ғалымдары Yanmin Shen и Tiangui Wang [9] натрий сульфаты тұзын пайдаланып дистеллерлі сұйықтықтың моделдік құрамынан натрий хлориді ертіндісін алуды зерттеді және 45-75°C температура аралығында 90%-ға Ca²⁺ ионының шөгуі жүрген стехиометриялық санында 20 мин. аралықта натрий сульфатын бөлек қосқан кезде үрдістің ұзақтығы 50 мин, ал натрий сульфатының артық мөлшері Ca²⁺ ионының тұнбаға түсуін баяулатады. Дегенмен, осы мақалада гипстің сүзу жылдамдығын, Қ:С қатынасының әсері, алынған натрий хлориді ертіндісінің құрамы зерттелмеген.

Жүргізілген қысқаша аналитикалық шолу әлемде табиғи натрий сульфатын пайдану арқылы дистиллерлі сұйықтықты қайта өндеу технологиясының жоқ екендігін көрсетті.

Тәжірибелік бөлім.

Кальций хлориді мен натрий сульфатының әрекеттесуі нәтижесінде бірнеше реакция жүруі мүмкін. Бастапқыда натрий сульфатымен кальций хлориді әрекеттесіп келесі (1) реакция бойынша жүреді. Бұл реакцияның жүру мүмкіндігін Гиббс энергиясын (ΔG_T^0) температура 0-100°C (273-373K) есептеуді арнайы Outokumpu компаниясы жасаған программа HSC-51комплексі, программа Reaction Equations пайдаланып қосылыстардың мәні ΔH_T^0 және S_T^0 арқылы есептейді [10].

Қосылыстардың термодинамикалық есептеулері Гиббс энергиясының (ΔG_T^0) температураға (t) қатысты реакциялардың мәндері кесте 1 көрсетілген.

Кесте 1 – Гиббс (ΔG_T^0) энергиясының температураға тәуелділігі

| 1. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | | | | | |
|--|-------------------------|------------------------|-------------------------|----------|--------|
| T, °C | ΔH_T^0 , кДж | ΔS^0 , Дж/К | ΔG_T^0 , кДж | K | LogK |
| 0 | -76,251 | -9,703 | -73,6 | 1,19E+14 | 14,076 |
| 10 | -88,937 | -56,102 | -73,051 | 3,00E+13 | 13,477 |
| 20 | -89,595 | -58,388 | -72,479 | 8,23E+12 | 12,916 |
| 30 | -90,238 | -60,546 | -71,884 | 2,44E+12 | 12,387 |
| 40 | -90,866 | -62,582 | -71,268 | 7,74E+11 | 11,889 |
| 50 | -91,478 | -64,505 | -70,633 | 2,62E+11 | 11,418 |
| 60 | -92,074 | -66,323 | -69,978 | 9,39E+10 | 10,973 |
| 70 | -92,655 | -68,041 | -69,306 | 3,56E+10 | 10,551 |
| 80 | -93,221 | -69,667 | -68,618 | 1,41E+10 | 10,15 |
| 90 | -93,772 | -71,206 | -67,913 | 5,88E+09 | 9,769 |
| 100 | -94,309 | -72,666 | -67,194 | 2,55E+09 | 9,407 |
| 2. $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{TB}} + \text{MgSO}_4 + 4\text{NaCl} + 2\text{NaOH}$ | | | | | |
| T, °C | ΔH_T^0 , кДж | ΔS^0 , Дж/К | ΔG_T^0 , кДж | K | Log(K) |
| 0 | -70,213 | -13,252 | -66,593 | 5,44E+12 | 12,736 |
| 10 | -95,578 | -106,027 | -65,556 | 1,24E+12 | 12,095 |
| 20 | -96,886 | -110,567 | -64,473 | 3,08E+11 | 11,489 |
| 30 | -98,159 | -114,838 | -63,346 | 8,24E+10 | 10,916 |
| 40 | -99,394 | -118,845 | -62,177 | 2,36E+10 | 10,372 |
| 50 | -100,595 | -122,622 | -60,97 | 7,18E+09 | 9,856 |
| 60 | -101,766 | -126,19 | -59,725 | 2,32E+09 | 9,365 |
| 70 | -102,908 | -129,57 | -58,446 | 7,90E+08 | 8,898 |
| 80 | -104,026 | -132,78 | -57,135 | 2,83E+08 | 8,452 |
| 90 | -105,12 | -135,834 | -55,791 | 1,06E+08 | 8,026 |
| 100 | -106,192 | -138,747 | -54,418 | 4,15E+07 | 7,618 |

Кесте көрсетілгендей температур 0-100°C (273-373K) аралығында реакция 1 және 2 ΔG_T^0 мәні теріс санға тең және ол кальций хлориді мен натрий сульфатының әрекеттесіп NaCl, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 және NaOH түзілу мүмкіндігін көрсетеді.

Температура өскен сайын реакцияның жүру мүмкіндігі төмендейді, өйткені ΔG_T^0 теріс мәні азаяды. Алынған термодинамикалық мәліметтер тәжірибе жүргізуде қолданылып ескерілді.

Зерттеуге табиғи натрий сульфаты және дистиллер сұйықтығы қолданылды. Шикізаттың минералды құрамы: Na_2SO_4 - 92,95%; CaSO_4 – 3,2%; $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 0,57%; Fe_2O_3 - 0,09%; Al_2O_3 - 0,40%; е.з. - 1,42%; ылғал - 0,56%.

Тәжірибеде зерттеуге 200 г дистиллер сұйықтығы; натрий сульфатының шығыны 84÷100% стехиометрия бойынша. Процесте ыдыртау уақыты 15 ÷ 60 минут, процестің температурасы 70-95°C құрайды.

Нәтижелер мен талқылау.

Зерттеу нәтижелері келесі 2 және 3 кестеде көрсетілген. 2 кестеде көрсетілгендей температура 70°C ден 95°C жоғарылағанда ерітіндідегі Ca^{2+} ионы өзгеріссіз 0,13-0,16% аралығында болады, ал қоспа заттар Fe^{3+} және Al^{3+} 0,001-0,003% аралығында болып ыдырау дәрежесіне әсер етпейді. Қалған қоспалар Ca, Mg, Fe, Al және е.з. кальций сульфатымен бірге тұнбаға түседі.

Кесте 2 – Температураның кальций хлоридінің ыдырау процессіне әсері

| № | Температура °C | Сұйықтық құрамы, масс.% | | | | | | | Ыдырау дәрежесі, % |
|---|----------------|-------------------------|-------------|-----------|--------|--------|-----------|-----------|--------------------|
| | | Ca^{2+} | SO_4^{2-} | Mg^{2+} | Na^+ | Cl^- | Fe^{3+} | Al^{3+} | |
| 1 | 70 | 0,157 | 0,71 | 0,002 | 6,97 | 9,57 | 0,002 | 0,003 | 97,0 |
| 2 | 80 | 0,132 | 1,02 | 0,001 | 8,41 | 9,39 | 0,002 | 0,002 | 94,6 |
| 3 | 90 | 0,158 | 0,79 | 0,001 | 5,93 | 7,39 | 0,001 | 0,001 | 96,4 |
| 4 | 95 | 0,161 | 0,12 | - | 7,36 | 10,1 | 0,001 | 0,001 | 93,6 |

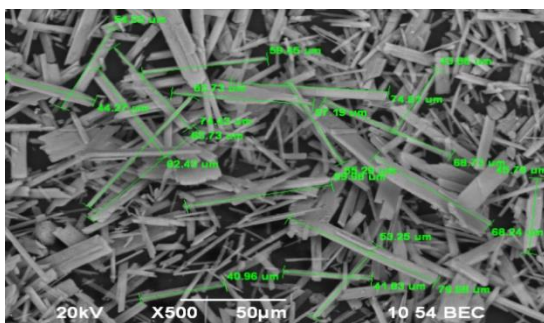
Кесте 3 температура 70-95°C және процестің уақыты 45 минутта алынған тұнбаның құрамы көрсетілген.

Кесте 3 – Тұнбадағы кальций сульфатының құрамы

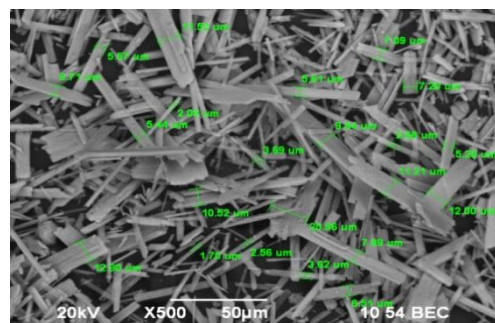
| № | Температура, °C | Тұнбаның құрамы, масс.% | | | | | | | | Ыдырау дәрежесі, % |
|---|-----------------|-------------------------|-------------|------|---------|------|--------|-----------|--------|--------------------|
| | | CaO | SO_4^{2-} | MgO | Na_2O | Cl | CO_2 | Fe_2O_3 | H_2O | |
| 1 | 90 | 35,18 | 61,19 | 0,14 | 0,54 | 0,17 | 1,04 | 0,62 | 0,37 | 96,4 |
| 2 | 95 | 37,04 | 58,94 | 0,14 | 0,62 | 0,24 | 1,04 | 0,76 | 0,24 | 93,6 |
| 3 | 100 | 36,76 | 59,02 | 0,13 | 0,82 | 0,31 | 1,04 | 0,75 | 0,22 | 92,6 |

Кесте 3 көрсетілгендей тұнбаның негізгі құрамында CaO және SO_4^{2-} кальций сульфаты қосылысы түрінде болады. Сонымен қатар тұнбада аздаған мөлшерде қоспа заттар MgO 0,13÷0,14%, Fe_2O_3 0,61÷0,76%, Al_2O_3 0,71÷0,89%, SiO_2 0,08÷0,09% кездеседі. Температура 95°C кальций хлоридінің ыдырау дәрежесі 96,4% құрады. Зерттелген температура 90-95°C аралығында жарты гидратты кальций сульфаты түзілетін температур 95°C болып саналады.

Кальций сульфатының кристаллы және оның өлшемдері РЭМ түсірілген микрофотографияда көрсетілген (сурет 1,2). Кристалды орташа өлшемі және меншікті беті сканерлі фотоседиментограф ФСХ-6 жабдығында жүргізілді.

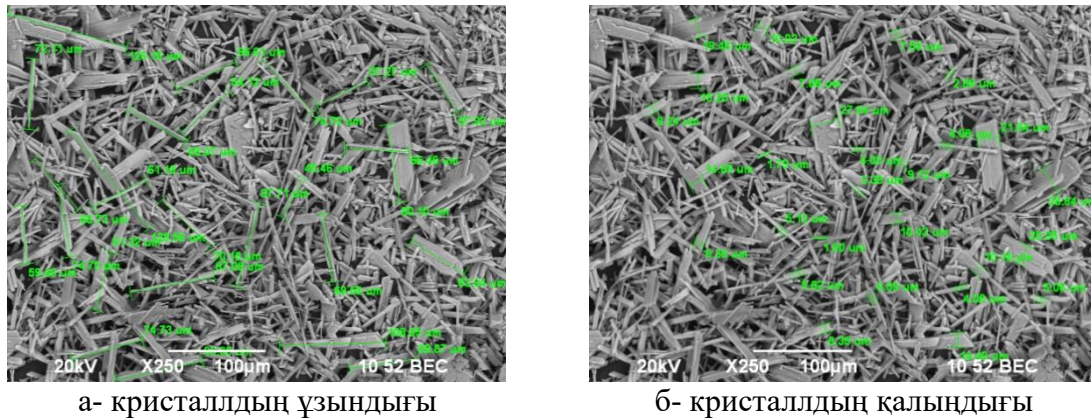


а- кристаллдың ұзындығы



б- кристаллдың қалыңдығы

Сурет 1 – Температура 90°C алынған жарты гидратты кальций сульфатының микрофотографиясы



а- кристаллдың ұзындығы

б- кристаллдың қалыңдығы

Сурет 2 - Температура 95°C алынған қосгидратты кальций сульфатының микрофотографиясы

Сурет 2 және 3, көрсетілгендей кальций сульфаты температура 90°C және 95°C негізінен ұзартылған призма түрінде кристаллға түседі және кристалдың көпшілігі жарты гидратты ине тәрізді кристалл түрінде призма алаңында орналасқан кальций сульфатына жатады. Тұнбада тек қана гипстен басқа жарты гидраттың түзілуі байқалады. Температура 95°C түзілген кристалдың өлшемі аздап үлкендеу келеді және оның орташа шеңбері 49,6 мкм құрайды және кристалдары жіңішке келеді.

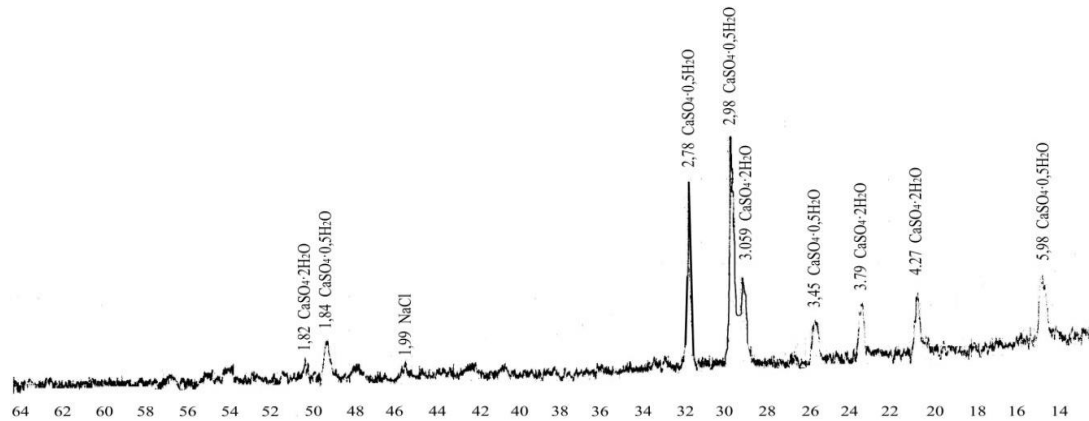
Тәжірибе нәтижесінде алынған көрсеткіштер бойынша түзілген тұнба кальций сульфатын ДТА, РФА и ИК-спектроскопиялық талдау әдістерімен зерттеулер жүргізілді (сурет 3, 4).

Температура 90°C алынған тұнбада (сурет 3), эндотермиялық эффект 146-170°C, гипстің дегидратациясына сәйкес келеді. ДТА талдауы бойынша температура 95°C алынған тұнбаның дифференциальды сызығында (сурет 3), анық эндотермиялық эффект 160-180°C байқалып $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ дегидратациясына сәйкес келеді, өйткені жартыгидратты кальций сульфатының сусызданып ангидритке өткенін көрсетеді. Сонымен суреттер 3 көрсетілген дериватограмма температура 95°C жарты гидратты кальций сульфатының түзілгенін дәлелдейді.



Сурет 3 - Температура 95°C алынған гипс- $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ДТА талдауы

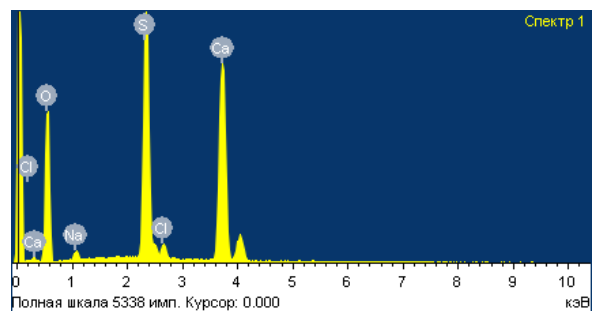
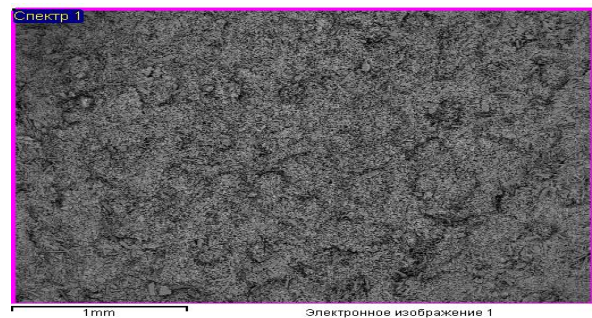
Келесі 4 суретте тұнбаның дифрактограммасы құрамында кристаллогидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ қатысты дифракциялы максимум $d=1,82, 3,05, 3,79, 4,27 \text{ \AA}^0$ және $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ қатысты дифракциялы максимум $d=1,84, 2,78, 2,98, 3,45, 5,98 \text{ \AA}^0$ сәйкес байқалады, сондай ақ NaCl дифракциялы максимум $d=1,99 \text{ \AA}^0$ сәйкес келеді.



Сурет4 - Температура 95°C алынған жартыгидратты гипстің дифрактограммасы

Сумен шайылған кальций сульфаты $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ кристалының ұзындығы 41,15 - 70,42 мкм және қалыңдығы 1,70 - 20,88 мкм құрайды. Тұнбаның элементті құрамы суретте 5 көрсетілген.

| Элемент | Салмағы % | Атомды % | Қосылыс, % |
|---------|-----------|----------|---|
| O | 56.48 | 74.48 | |
| Na | 0.12 | 0.16 | |
| S | 18.61 | 12.25 | |
| Cl | 0.09 | 0.05 | NaCl-0,14 |
| Ca | 24.44 | 12.87 | CaSO ₄ ·0,5 H ₂ O-87,92 |



Сурет 5 - Температура 90°C сумен шайылған жартыгидратты гипстің элементті құрамы

Сумен жуылып шайылған тұнбаның құрамында NaCl-0,14% және 87,92% $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ бар екендігі анықталды.

Нәтижесінде шайылған жартыгидратты кальций сульфатының құрамында $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ және $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ кездесетіндігі анықталды. Сондықтан толық жарты гидратты гипсті алу үшін қоспа жарты және қосгидратты кальций сульфатын температура 140-160°C қақтау қажет.

Қорытынды

Дистиллер сұйықтығының құрамындағы кальций хлориді мен натрий сульфатының әрекеттесу реакциясының термодинамикалық көрсеткіштері температур 0-100°C (273-373K)

аралығында есептеліп реакциялардың ΔG_T^0 мәні теріс санға тең және ол кальций хлориді мен натрий сульфатының әрекеттесіп NaCl , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 және NaOH түзілу мүмкіндігін көрсетті. Температура өскен сайын реакцияның жүру мүмкіндігі төмендейді, өйткені ΔG_T^0 теріс мәні азаяды.

Зерттеу нәтижесінде тұнбаның негізгі құрамында CaO және SO_4^{2-} кальций сульфаты $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ қосылысы түрінде болатындығы зерттеліп анықталды. Кальций хлоридінің натрий сульфатымен әрекеттесіп температура 95°C сыдырау дәрежесі $96,4\%$ құрады. Тұнбаның құрамындағы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ түзілуі РФА және РЕМ арқылы талдау жасалып дәлелденді.

Әдебиеттер тізімі

1. Крашенинников С.А. Технология соды М.: Химия, 2001, 304с.
2. Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д. Производство соды. Переизд. М.: Химия, 2003, 312с.
3. Исарев Л.А. Содовая промышленность за рубежом // Обзорная информация, серия «Содовая промышленность», М. НИИТЭХИМ, 2014, С. 25-28.
4. Kasikowski T., Buczkowski R., Cichosz M. Utilization of synthetic soda-ash industry by products // Int. J. Production Economics, 2008, no. 112, pp. 971-984.
5. Kasikowski T., Buczkowski R., Cichosz M., Lemanowska E. Combined distiller waste utilization and combustion gases desulphurization method // Resources, Conservation and Recycling, 2007, 51, pp. 665-690.
6. Туктарова М.Р., Опарина Ф.Р., Исламутдинова А.А. Утилизация дистиллерной жидкости с получением волластонита. /Сборник материалов 63-ей научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Кн.2. Уфа: УГНТУ, 2012, С.370-372.
7. Насыров Р.Р., Дамиев Р.Р. Метод переработки основного отхода производства кальцинированной соды № // Башкирский химический журнал, 2008. Том 15.3, pp. 95-100.
8. Yanmin Shen, Tiangu Wang. NaCl Brine Preparation from Distiller Waste and Na_2SO_4 // Advanced Materials Research, 2011, Vols. 233-235, pp. 897-902.
9. ROINE., Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium software with Extensive Thermochemical Database, Pori: Outokumpu Research OY, 2012, pp. 433-435.

References

1. Krasheninnikov S.A. Tekhnologiya sody M.: Himiya, 2001, 304s.
2. Zajcev I.D., Tkach G.A., Stoev N.D. Proizvodstvo sody. Pereizd. M.: Himiya, 2003, 312s.
3. Isarev L.A. Sodovaya promyshlennost' za rubezhom // Obzornaya informatsiya, seriya «Sodovaya promyshlennost'», M. NIITEKHIM, 2014, С. 25-28.
4. Kasikowski T., Buczkowski R., Cichosz M. Utilization of synthetic soda-ash industry by-products. // Int. J. Production Economics, 2008, no. 112, pp. 971-984.
5. Kasikowski T., Buczkowski R., Cichosz M., Lemanowska E. Combined distiller waste utilization and combustion gases desulphurization method // Resources, Conservation and Recycling, 2007, 51, pp. 665-690.
6. Tuktarova M.R., Oparina F.R., Islamutdinova A.A. Utilizatsiya distillernoj zhidkosti s polucheniem vollastonita. /Sbornik materialov 63-ey nauchno-tekhnicheskoy konferentsii studentov, aspirantov i molodyh uchenyh: Kn.2. Ufa: UGNTU, 2012, С.370-372.
7. Nasyrov R.R., Damiev R.R. Metod pererabotki osnovnogo othoda proizvodstva kal'cinirovannoj sody № // Bashkirskij himicheskij zhurnal, 2008. Tom 15.3, pp. 95-100.
8. Yanmin Shen, Tiangu Wang. NaCl Brine Preparation from Distiller Waste and Na_2SO_4 // Advanced Materials Research, 2011, Vols. 233-235, pp. 897-902.
9. ROINE., Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium software with Extensive Thermochemical Database, Pori: Outokumpu Research OY, 2012, pp. 433-435.

Р.А. Козыкеева*

к.т.н., доцент, ЮКПУ имени У. Жанибекова, Шымкент, Казахстан

*Автор для корреспонденции: kozykееva@bk.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУВИДРАТНОГО СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Аннотация

Дистиллерная жидкость производства кальцинированной соды выделяется в большом количестве и полностью повторно не перерабатываются. Её направляют и складывают накопитель отходов. Комплексная переработка таких отходов до сих пор не решена, поэтому необходимо исследовать и разработать эффективные методы переработки. Термодинамическое взаимодействие хлорида кальция дистиллерной жидкости с сульфатом натрия и (ΔG_r^0) реакции рассчитаны в интервале температур 0-100°C (273-373K), и имеет отрицательные значения, что свидетельствует о возможности протекания реакции взаимодействия хлорида кальция с сульфатом натрия с образованием NaCl, CaSO₄·0,5H₂O, CaSO₄·2H₂O, MgSO₄ и NaOH. С увеличением температуры термодинамическая вероятность образования CaSO₄·2H₂O уменьшается ввиду уменьшения отрицательного значения ΔG_r^0 . В процессе исследования определены основное содержание осадка, которая состоит из CaO и SO₄²⁻. Взаимодействие хлорида кальция с сульфатом натрия протекает при температуре 95°C и степень разложения составляет 96,4%. Содержание в осадке CaSO₄·0,5H₂O подтверждены методом РФА и РЭМ.

Ключевые слова: кальцинированная сода, дистилляционная жидкость, гипс, сульфат кальция полувидратный

R.A. Kozykeyeva*

Cand.Tech.Sci., Associate Professor, U. Zhanibekov South Kazakhstan Pedagogical University, Shymkent, Kazakhstan

*Corresponding author's email: kozykееva@bk.ru

STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING HALF-HYDRATE CALCIUM SULFATE FROM A DISTILLER LIQUID FOR THE PRODUCTION OF SODA ASH

Abstract

Distiller liquid of soda ash production is released in large quantities and is not completely re-processed. It is directed and stored by the waste storage. Complex processing of such waste has not yet been solved, so it is necessary to study and develop effective methods of processing. Thermodynamic interaction of calcium chloride distillation liquid with sodium sulfate and (ΔG_r^0) reaction calculated in the temperature range 0-100 °C (273-373K), and has negative values, which indicates the possibility of the reaction of interaction of calcium chloride with the sodium sulfate with the formation of NaCl, CaSO₄·0,5H₂O, CaSO₄·2H₂O, MgSO₄, and NaOH. With increasing temperature the thermodynamic probability of formation of CaSO₄·2H₂O is reduced due to the decrease of negative values ΔG_r^0 . During the study, the main content of the sediment, which consists of CaO and SO₄²⁻, was determined. The interaction of calcium chloride with sodium sulfate proceeds at a temperature of 95 °C and the degree of decomposition is 96.4%. The contents in the sediment of CaSO₄·0,5H₂O confirmed by XRD and SEM.

Keywords: smoked soda, distiller liquid, gypsum, semihydrate calcium sulfate