



KAPITEL 10 / CHAPTER 10¹⁰
**RESEARCH INTO THE KINETIC PARAMETERS OF CALCIUM
CARBONATE CRYSTALLIZATION FROM LIQUID WASTE OF SODA
ASH PRODUCTION**

DOI: 10.30890/2709-2313.2025-43-01-013

Вступ

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

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

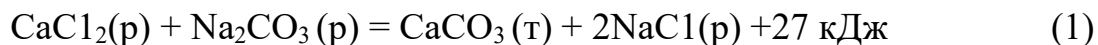
В основі осадження карбонату кальцію з водних розчинів лежить процес кристалізації. Тому з метою встановлення механізму утворення осаду карбонату кальцію необхідно визначити кінетичні параметри процесу кристалізації карбонату кальцію. Спираючись на отримані експериментальні данні, буде розроблена принципова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

¹⁰*Authors: Zolotarova Olena Viacheslavivna*



10.1 Кінетика процесу кристалізації карбонату кальцію з водних розчинів

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



В основі осадження карбонату кальцію з водних розчинів лежить процес кристалізації, який складається з наступних етапів: утворення пересиченого розчину, появи зародків, росту кристалів та їх перекристалізація. Черговість окремих етапів у часі може бути різною. Вони або йдуть один за одним, або тривають одночасно, поєднуючись між собою [1].

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

Ступінь пересичення розчину є рушійною силою процесу кристалізації. При зростанні останньої утворення осаду відбувається швидше. Пересичення розчину створюється за рахунок проведення хімічних реакцій (1, 2), які забезпечують утворення достатньої кількості CaCO_3 для початку та подальшого росту його кристалів. Концентрації вихідних розчинів (освітленої дистилерної рідини та надлишкового маточного розчину) достатні для того, щоб вміст карбонату кальцію у рідинній фазі був більше рівноважного, і розчин ставав перенасиченим по відношенню до нього.

Однією з характеристик ступеня пересичення розчину є коефіцієнт пересичення γ , який описується рівнянням:

$$\gamma = \frac{C}{C_p}, \quad (1)$$

Де c – концентрація розчиненої речовини в даний момент часу;



c_p – рівноважна концентрація розчиненої речовини або її розчинність.

Створення пересиченого розчину за рахунок хімічної взаємодії має одну особливість, яка полягає в тому, що кристалізація відбувається не з двохкомпонентної системи, а на фоні розчину інших солей: розчин хлориду натрію, який утворюється під час здійснення процесу осадження, а також надходить разом з освітленою дистилерною рідиною. Наявність цієї речовини значно впливає на розчинність карбонату кальцію. Тому при визначенні коефіцієнта пересичення враховується дія цього розчину на рівноважну концентрацію c_{CaCO_3} .

Однією з стадій процесу фазового перетворення є період прихованої кристалізації, коли безпосередньо утворення нової фази не відбувається. Цей період має назву латентного або індукційного (t_{ind}). Тривалість індукційного періоду може коливатися від часток секунди до декілька місяців або років, і залежить від ступеня пересичення розчину та інтенсивності його перемішування. Чим інтенсивніше відбувається перемішування розчину, тим коротше період індукції [3].

Швидкість процесу кристалізації ω при інших рівних умовах залежить від сумарної площини поверхні часток f і абсолютного пересичення розчину Δc та виражається у вигляді функції:

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = k \cdot F \cdot \Delta C^n, \quad (2)$$

Де k – константа швидкості процесу кристалізації;

N – порядок реакції.

Абсолютне пересичення розчину дорівнює $\Delta c = c - c_p$.

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



їх значення можна встановити одночасно.

Процес утворення осаду хімічно осадженої крейди шляхом проведення хімічної реакції між дистилерною рідиною та надлишковим маточним розчином при інтенсивному перемішуванні і високому коефіцієнті пересичення відбувається дуже швидко. Тому встановлення залежності $c = f(t)$ та загальної поверхні кристалів в цьому випадку пов'язано з певними труднощами [7].

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

У кваліфікаційній роботі кінетика процесу кристалізації карбонату кальцію вивчатиметься шляхом встановлення залежності ступенів осадження реагуючих речовин від часу при стехіометричному співвідношенні вихідних реагентів і температурах 50, 70, 90°C. Ступінь осадження визначається відповідно до результатів аналізів фільтрату на залишковий вміст у ньому іонів Ca^{2+} , HCO_3^- та CO_3^{2-} і розраховується за формулою:

$$\alpha = \frac{C_{\text{п}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{п}}} \cdot 100\% \quad (3)$$

де α – ступінь осадження іону, %;

$C_{\text{п}}$ – концентрація іону в вихідному розчині, г/дм³;

$C_{\text{к}}$ – залишкова концентрація іону в фільтраті, г/дм³.

На основі отриманих даних будуються графічні залежності ступеня осадження кожного іону від часу та температури процесу осадження [3].

Оскільки обмінні реакції (1, 2) протікають практично миттєво, то повнота осадження карбонату кальцію за даних умов визначатиметься добутком розчинності осаду, що утворюється. Добуток розчинності CaCO_3 у воді становить приблизно $0,5-1 \cdot 10^{-8}$. Розчинність карбонату кальцію в воді при контакті зі звичайним повітрям ($p_{\text{CO}_2} = 0,32 \cdot 10^{-4}$ МПа) за умов різних температур наведено в табл. 4 [2].



Таблиця 1 – Розчинність карбонату кальцію у воді

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

З даних табл. 1 можна побачити, що розчинність CaCO₃ у воді зменшується при підвищенні температури. Тобто, карбонат кальцію відноситься до речовин зі зворотною розчинністю.

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

Розчинність карбонату кальцію при невеликому вмісті NaCl помітно вище, ніж у воді. При збільшенні концентрації хлориду натрію розчинність CaCO₃ зменшується. Але навіть при концентрації NaCl близької до насичення розчинність карбонату кальцію залишається вище ніж у воді.

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

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

$$\lg \frac{C}{C^*} = -K \cdot C_c, \quad (4)$$

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

K – сольовий параметр;

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



Відношення C / C^* називається коефіцієнтом розчинності.

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

Якщо перетворити рівняння (4), можна одержати залежність

$$C = C^* \cdot 10^{-K \cdot C_c}, \quad (5)$$

що вказує на те, що чим вище розчинність речовини у чистому розчиннику, тим більше її розчинність у потрібній системі [7].

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

Таким чином, користуючись рівнянням (5), а також маючи відомості про розчинність CaCO_3 у чистій воді при даній температурі та знаючи концентрацію NaCl , можна встановити розчинність карбонату кальцію в розчині хлориду натрію.

10.2 Мета експерименту

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



10.3 Методика експерименту і опис експериментальної установки

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

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

Утворення осаду карбонату кальцію проводитиметься за умови стехіометричного співвідношення вихідних реагентів, оскільки мольне співвідношення реагуючих речовин незначно впливає на якість одержаного хімічного осадженого карбонату кальцію. Крім того, об'єми надлишкового маточного розчину, що утворюються в виробництві очищеного гідрокарбонату натрію, набагато менші ніж потрібно для повної утилізації відповідних об'ємів дистилерної рідини виробництва кальцинованої соди [5].

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



кристалізуються, що буде впливати на повноту процесу осадження та якість одержаного хімічно осадженого карбонату кальцію.

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

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

Після завершення процесу кристалізації суспензія хімічно осадженого карбонату кальцію направляється на фільтрацію. Відділення осаду карбонату кальцію від маточного розчину відбувається на вакуум-фільтрі, який складається з вакуум-насосу, колби Бунзена та фільтрувальної лійки Бюхнера. Одержаний осад відмивається на фільтрі дистильованою водою від іонів хлору, а потім висушується в сушильній шафі при температурі 110–115°C до постійної маси.

Отриманий після фільтрації маточний розчин аналізується на вміст іонів Ca^{2+} , HCO_3^- та CO_3^{2-} .

10.4 Результати експерименту та їх обговорення.

Кінетика процесу кристалізації карбонату кальцію досліджується шляхом встановлення залежності ступенів осадження реагуючих речовин від часу при стехіометричному співвідношенні вихідних реагентів і температурах 50, 70, 90°C. Ступінь осадження визначається відповідно до результатів аналізів



фільтрату на залишковий вміст у ньому іонів Ca^{2+} , HCO_3^- та CO_3^{2-} і розраховується за формулою:

$$\alpha = \frac{C_{\text{п}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{п}}} \cdot 100\%$$

де α – ступінь осадження іону, %;

$C_{\text{п}}$ – концентрація іону в вихідному розчині, г/дм³;

$C_{\text{к}}$ – залишкова концентрація іону в фільтраті, г/дм³.

На основі отриманих розрахункових даних було побудовано графічні залежності ступеня осадження кожного іону від часу та температури процесу осадження, які представлено на рис. 1–3.

Аналіз графічних даних показав, що підвищення температури процесу призводить до збільшення ступеня осадження як іонів Ca^{2+} , які містяться в освітленій дистилерній рідині, так й іонів HCO_3^- та CO_3^{2-} , що входять до складу надлишкового маточного розчину. Це в свою чергу свідчить про те, що залишкові концентрації відповідних іонів у фільтраті зменшуються за умов підвищених температур. Тобто високі температури сприяють більш повному осадженню вихідних речовин за більш короткий проміжок часу [6].

Це можна пояснити тим, що обмінна реакція утворення молекул карбонату кальцію відповідно до хімічних рівнянь (1) і (2) проходить практично миттєво. Тому після змішування вихідних реагентів швидкість досягнення хімічної рівноваги визначатиметься швидкістю переходу молекул, що утворились, у тверду фазу, а повнота зв'язування іонів кальцію – розчинністю карбонату кальцію в розчині хлориду натрію при відповідній температурі.

Розчинність карбонату кальцію в розчині хлориду натрію з різною концентрацією зменшується при підвищенні температури. Крім цього, карбонат кальцію схильний до утворення пересичених метастабільних розчинів, встановлення істинної рівноваги яких може тривати протягом багатьох годин. А високі температури та інтенсивне перемішування реакційного середовища



прискорює усунення ступеня пересичення розчину. А це в свою чергу сприяє більш повному виділенню хімічно осадженого карбонату кальцію в вигляді кристалічного осаду.

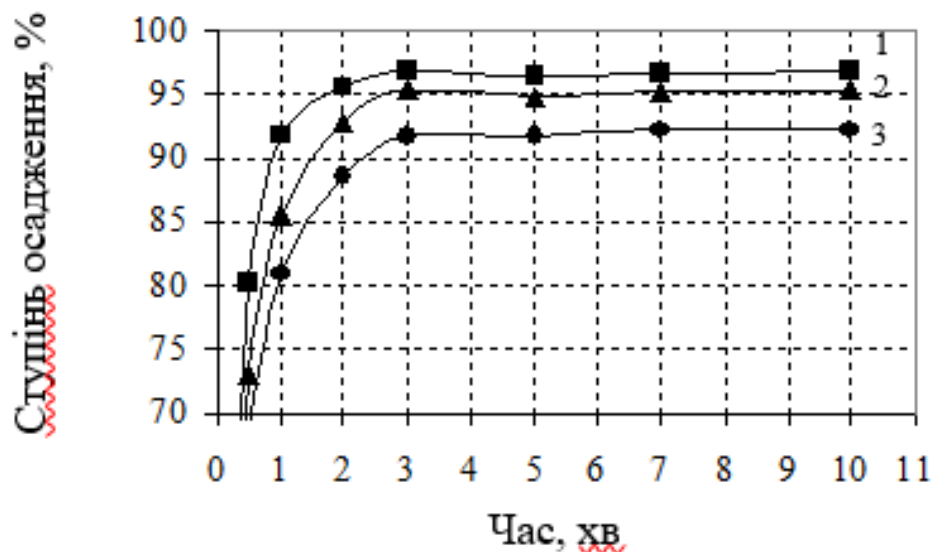


Рисунок 1 – Залежність ступеня осадження іонів Ca^{2+} від часу при температурі: 1 – 90°C ; 2 – 70°C ; 3 – 50°C

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

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

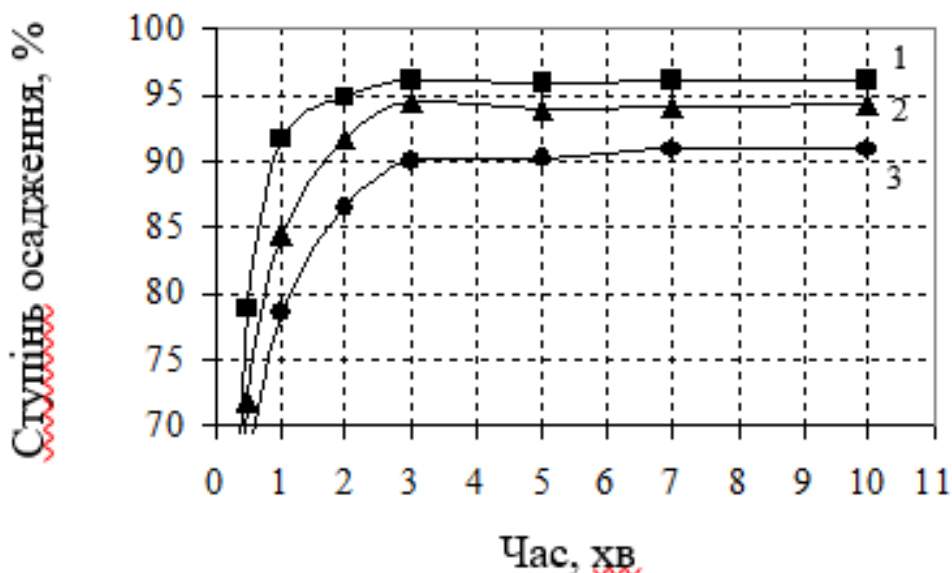


Рисунок 2 – Залежність ступеня осадження іонів HCO_3^- від часу при температурі: 1 – 90°C; 2 – 70°C; 3 – 50°C

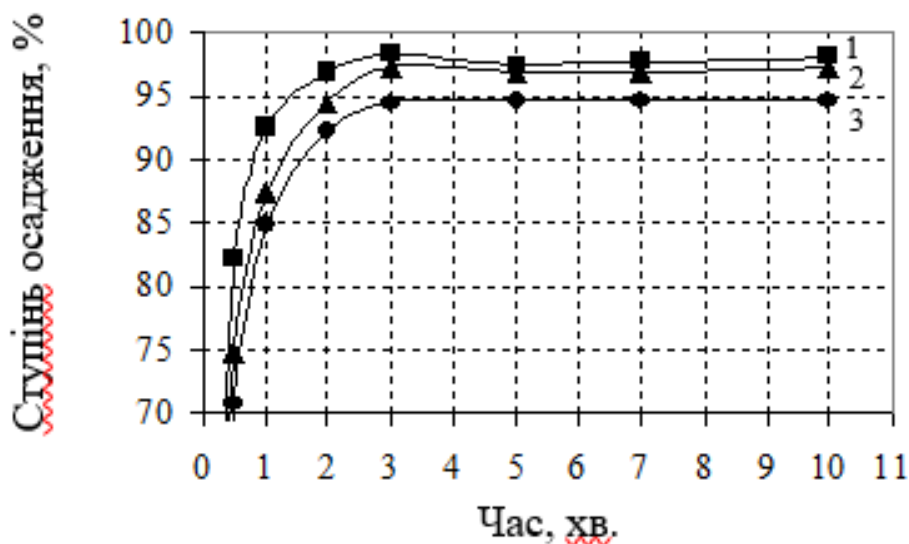


Рисунок 3 – Залежність ступеня осадження іонів CO_3^{2-} від часу при температурі: 1 – 90°C; 2 – 70°C; 3 – 50°C

Під час здійснення процесу кристалізації карбонату кальцію при стехіометричному співвідношенні вихідних реагентів і температурах від 50 до 90°C ступені осадження іонів Ca^{2+} , HCO_3^- та CO_3^{2-} взаємопов'язані між собою, що можна побачити на рис. 4–6.

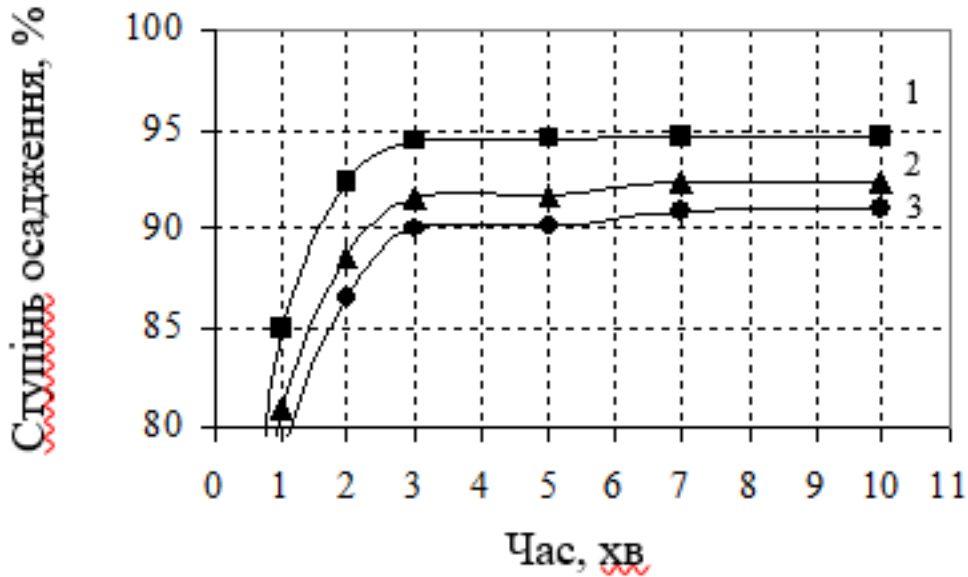


Рисунок 4 – Залежність ступенів осадження іонів від часу при 50°C:

1 – CO₃²⁻; 2 – Ca²⁺; 3 – HCO₃⁻

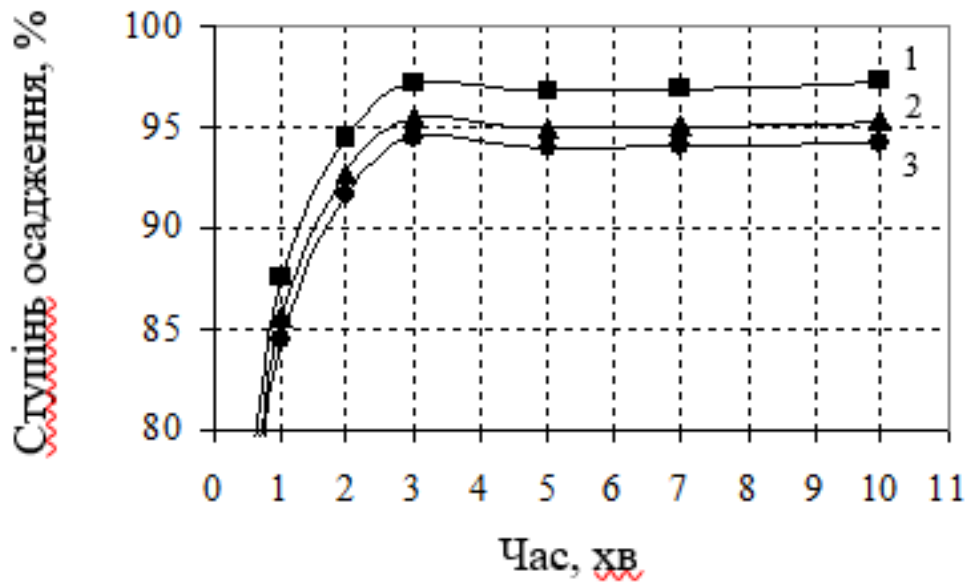


Рисунок 5 – Залежність ступенів осадження іонів від часу при 70°C:

1 – CO₃²⁻; 2 – Ca²⁺; 3 – HCO₃⁻

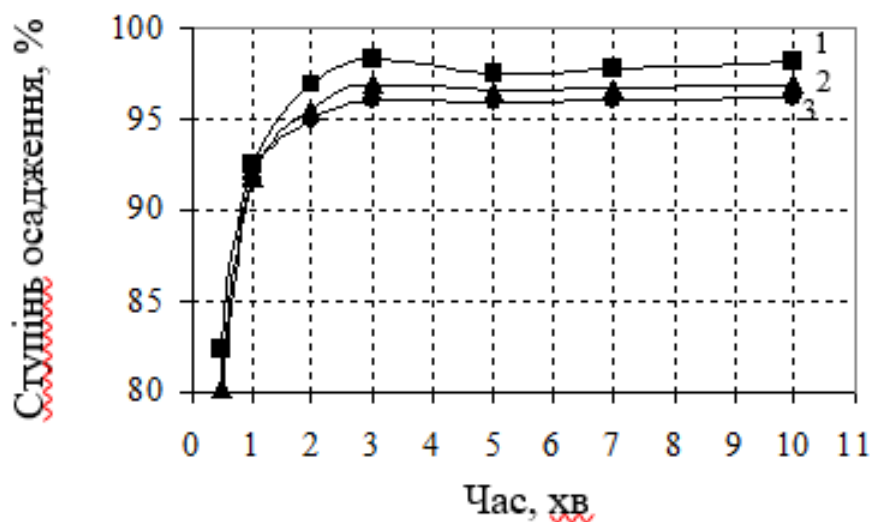
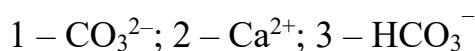


Рисунок 6 – Залежність ступенів осадження іонів від часу при 90°C:



Як видно з наведених даних ступінь осадження карбонатного іону в кожному окремому випадку завжди вище ступеня осадження гідрокарбонатного іону. Це можна пояснити більш високою розчинністю кислої солі кальцію порівняно з основною сіллю – CaCO₃. Крім цього, підвищення ступеня осадження гідрокарбонатних іонів при зростанні температури пов'язано з тим, що за цих умов розчинність Ca(HCO₃)₂ зменшується. Це відбувається за рахунок розкладання кислої солі з утворенням CaCO₃ та діоксиду вуглецю відповідно до хімічної реакції (2).

Чітка взаємозалежність ступенів осадження свідчить про однаковий закон осадження всіх іонів і надає можливість створення єдиної моделі, яка буде описувати кінетику процесу утворення карбонату кальцію [6].

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



У загальному вигляді швидкість осадження речовини описується рівнянням:

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{d(\Delta - x)}{d\tau} = k \cdot (\Delta C - x)^n, \quad (6)$$

де x – кількість осадженої речовини до моменту часу τ в одиниці об'єму розчину, моль/дм³;

ΔC – абсолютне пересичення вихідного розчину, моль/дм³;

k – константа швидкості;

n – порядок реакції.

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

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

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

$$-\frac{d(\Delta - x)}{d\tau} = k \cdot (\Delta C - x). \quad (7)$$

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



$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\Delta C}{\Delta C - x} \quad (8)$$

В нашому випадку абсолютне пересичення вихідного розчину (освітленої дистилерної рідини) ΔC відповідно до іонів кальцію з урахуванням даних табл. 1 дорівнює 1,35 моль/дм³.

Оскільки у нас немає даних відносно x , то виразимо його через ступінь осадження α .

$$x = \Delta C \cdot \alpha. \quad (9)$$

Таблиця 2 – Розчинність карбонату кальцію в розчині хлориду натрію

Температура, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Розчинність CaCO ₃ , г/дм ³	0,17	0,14	0,13	0,11	0,09	0,08	0,06	0,05	0,05	0,04	0,03
	2	8	8	0	3	1	9	9	1	4	8

Тоді рівняння, що описує константу швидкості набуває вигляду:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1 - \alpha}. \quad (10)$$

Значення ступенів осадження іонів кальцію за умов різних температур наведено у табл. 2. Для проведення розрахунків було обрано експериментальні дані, що стосуються часу від 0 до 3-х хвилин. Саме на цьому відрізку процес проходить найбільш інтенсивно. Після 3-х хвилин ступінь осадження карбонату кальцію, а отже і швидкість процесу практично не змінюються протягом часу (рис. 1).

Результати розрахунків значень констант швидкості кінетичного рівняння першого порядку за умов різного часу згідно рівняння (10) при температурах 50, 70, 90°C відповідно представлено у табл. 3.



Таблиця 3 – Залежність ступеня осадження іонів Ca^{2+} від часу та температури процесу

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

Таблиця 4 – Значення констант швидкості за умов $n = 1$

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

Відносну похибку розрахунків визначали наступним чином:

$$\delta = \frac{k - \bar{k}}{\bar{k}} \cdot 100\%. \quad (11)$$

Дані табл. 3 показують, що значення констант швидкості для кінетичного рівняння першого порядку поступово зменшуються при збільшенні часу здійснення процесу осадження. Тобто $k = f(\tau)$, а середня відносна похибка $\bar{\delta} > 10\%$.

Взагалі систематичне зменшення константи швидкості протягом часу є ознакою заниження припустимого порядку реакції. Таким чином, можна зробити висновок, що порядок реакції утворення хімічно осадженого карбонату кальцію



віще за одиницю.

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

$$-\frac{d(\Delta C - x)}{d\tau} = k \cdot (\Delta C - x)^2. \quad (12)$$

Тоді константу швидкості можливо розрахувати за формулою:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{\Delta C - x} - \frac{1}{\Delta C} \right). \quad (13)$$

Враховуючи рівняння (10), вираз (13) приймає вигляд

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\Delta C} \cdot \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \quad (14)$$

Результати розрахунків константи швидкості відповідно до рівняння (14) наведено у табл.4.

Таблиця 4 – Значення констант швидкості за умов $n = 2$

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

Представлені у табл. 4 значення констант швидкості для кінетичного рівняння другого порядку практично не змінюються за умов різного часу



процесу кристалізації. Це свідчить про те, що порядок реакції вибрано вірно, а кінетичне рівняння (14) адекватно експериментальним даним, що наведено у табл. 2.

Рівняння швидкості (14) у диференціальному вигляді не дуже зручне для користування на практиці. Перетворивши його у вигляді функції ступеня осадження карбонату кальцію від часу, температури та початкового пересичення вихідного розчину, можна отримати кінетичну модель процесу кристалізації карбонату кальцію, яка має наступний вигляд:

$$\alpha = \frac{k \cdot \tau \cdot \Delta C}{1 + k \cdot \tau \cdot \Delta C} \quad (15)$$

Таким чином, було встановлено, що процес кристалізації карбонату кальцію з освітленої дистилерної рідини та надлишкового маточного розчину виробництва очищеного гідрокарбонату натрію за умов стехіометричного співвідношення реагуючих речовин описується кінетичним рівнянням другого порядку згідно формулі (30), а значення констант швидкості при температурах 50, 70, 90°C складають 0,0492, 0,0758 та 0,1258 моль⁻¹·дм³·с⁻¹ відповідно.

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

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \quad (16)$$

де k – константа швидкості процесу;

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

E – енергія активації, кДж/моль;

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

T – температура, К.



Логарифмування рівняння (31) надає йому вигляду:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (17)$$

Для визначення енергії активації процесу кристалізації карбонату кальцію було побудовано графік у вигляді лінійної залежності логарифму константи швидкості від зворотної температури $\ln k = f(1/T)$, який наведено на рис. 7.

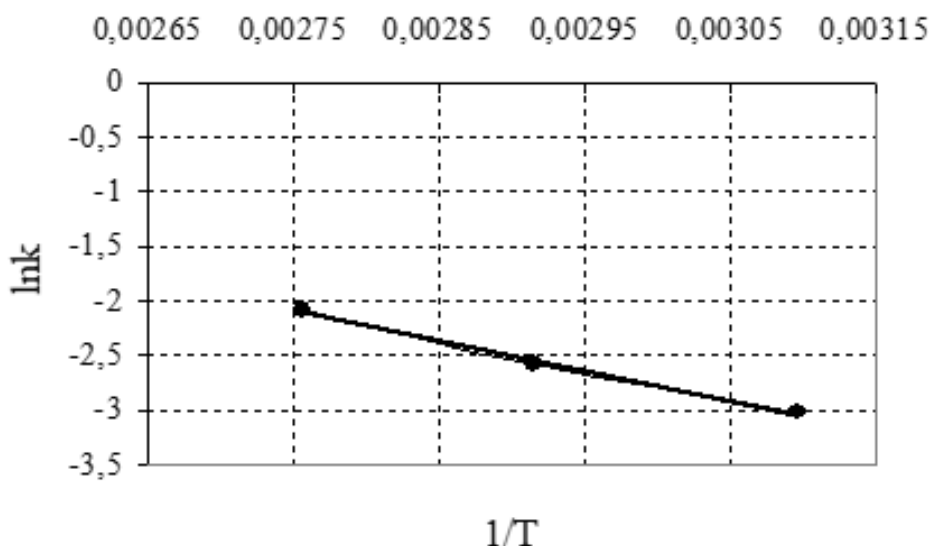


Рисунок 7 – Температурна залежність константи швидкості процесу кристалізації карбонату кальцію

На основі розрахунків було одержано емпіричне рівняння:

$$\ln k = 5,4664 - 2745,1 \frac{1}{T}. \quad (18)$$

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

Відповідно до рівняння (18) можливо розрахувати константу швидкості при оптимальній температурі процесу кристалізації карбонату кальцію 83°C (356K), яка становитиме $k = 0,1059 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Ступінь осадження хімічно осадженого карбонату кальцію за цих умов складатиме $96,5\%$.



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

Висновки:

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

2. Кінетику процесу кристалізації карбонату кальцію з розчинів вивчали шляхом встановлення залежності ступенів осадження іонів Ca^{2+} , HCO_3^- та CO_3^{2-} від часу за умов стехіометричного співвідношення реагуючих речовин при температурах 50, 70, 90°C. Результати досліджень показали, що підвищення температури призводить до зростання ступенів осадження відповідних іонів, що пояснюється зниженням розчинності CaCO_3 .

3. Встановлено, що зниження розчинності хімічно осадженого карбонату кальцію в розчині хлориду натрію з ростом температури пояснюється тим, що CaCO_3 відноситься до речовин, що мають зворотну розчинність. Хоча NaCl підвищує розчинність карбонату кальцію, але згідно рівнянню "сольового" ефекту визначено, що як у чистому розчиннику, так і у розчині хлориду натрію, розчинність CaCO_3 знижується під час зростання температури.

4. Досліджено кінетичні характеристики процесу кристалізації карбонату



кальцію (константа швидкості та порядок реакції). Шляхом обробки експериментальних даних, які стосуються ступеня осадження іонів кальцію, встановлено, що швидкість кристалізації CaCO_3 описується кінетичним рівнянням другого порядку. Про це свідчить незмінність константи швидкості реакції протягом часу при певній температурі.

5. Розроблено кінетичну модель процесу кристалізації карбонату кальцію, що встановлює залежність ступеня осадження CaCO_3 від температури, часу та абсолютного пересичення вихідного розчину.