

О. В. ЗОЛОТАРЬОВА

кандидат педагогічних наук, доцент,
доцент кафедри хімічної інженерії та екології
Східноукраїнський національний університет
імені Володимира Даля
ORCID: 0000-0002-3045-8229

ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕСУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ З РІДКИХ ВІДХОДІВ СОДОВОГО ВИРОБНИЦТВА

В даній роботі розглянуті кінетичні характеристики процесу кристалізації карбонату кальцію з рідких відходів содового виробництва.

Нами було досліджено, що 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 содо продуктів.

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 .

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.

Також, 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.

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

На основі температурної залежності константи швидкості процесу відповідно до рівняння Ареніуса були встановлені значення передекспоненціального множника $k_0 = 236,6060 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, енергія активації $E = 22,824 \text{ кДж/моль}$ та константи швидкості при температурі 383°C, $k = 0,1059 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Значення енергії активації свідчить про те, що процес кристалізації карбонату кальцію за даних умов проходить у дифузійно-кінетичній (перехідній) області. Таким чином, швидкість процесу кристалізації визначатиметься пересиченням вихідного розчину, ступенем перемішування реакційного середовища, температурою та хімічним складом рідинної фази.

Ключові слова: кристалізація, карбонат кальцію, осадження, енергія активації, комплексометричний метод, фільтрат.

O. V. ZOLOTAROVA

Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Chemical Engineering and Ecology
Volodymyr Dahl East Ukrainian National University
ORCID: 0000-0002-3045-8229

DETERMINATION OF KINETIC CHARACTERISTICS OF CALCIUM CARBONATE CRYSTALLIZATION PROCESS FROM LIQUID WASTE OF SODA PRODUCTION

In this work, the kinetic characteristics of the crystallization process of calcium carbonate from liquid waste of soda production are considered.

We have investigated that there is a possibility of implementing the process of precipitation of calcium carbonate under the conditions of an operating ammonia process for the production of soda ash, while using soda ash production waste. This will make it possible to simultaneously obtain a high-quality commercial product and solve some environmental problems of factories producing soda products.

The kinetics of the crystallization process of calcium carbonate from solutions was studied by establishing the dependence of the degrees of precipitation of Ca^{2+} , HCO_3^- and CO_3^{2-} ions on time under conditions of stoichiometric ratio

of reactants at temperatures of 50, 70, 90°C. The results of the research showed that an increase in temperature leads to an increase in the degree of precipitation of the corresponding ions, which is explained by a decrease in the solubility of CaCO_3 .

It was established that the decrease in the solubility of chemically precipitated calcium carbonate in sodium chloride solution with increasing temperature is explained by the fact that CaCO_3 belongs to substances with inverse solubility. Although NaCl increases the solubility of calcium carbonate, according to the equation of the "salt" effect, it is determined that both in a pure solvent and in a solution of sodium chloride, the solubility of CaCO_3 decreases with increasing temperature.

Also, the kinetic characteristics of the calcium carbonate crystallization process (rate constant and reaction order) were investigated. By processing experimental data related to the degree of deposition of calcium ions, it was established that the rate of crystallization of CaCO_3 is described by a second-order kinetic equation. This is evidenced by the invariance of the reaction rate constant over time at a certain temperature.

A kinetic model of the calcium carbonate crystallization process was developed, which establishes the dependence of the degree of precipitation of CaCO_3 on temperature, time, and absolute supersaturation of the initial solution.

Based on the temperature dependence of the process rate constant according to the Arrhenius equation, the values of the pre-exponential factor $k_0 = 236.6060 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, the activation energy $E = 22.824 \text{ kJ/mol}$, and the rate constants at a temperature of 383°C, $k = 0.1059 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

The value of the activation energy indicates that the calcium carbonate crystallization process under these conditions takes place in the diffusion-kinetic (transitional) region. Thus, the speed of the crystallization process will be determined by the saturation of the initial solution, the degree of mixing of the reaction medium, the temperature, and the chemical composition of the liquid phase.

Key words: crystallization, calcium carbonate, precipitation, activation energy, complexometric method, filtrate.

Постановка проблеми

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.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Проблеми дослідження кінетичних характеристик процесу кристалізації карбонату кальцію з рідких відходів содового виробництва розглядалися у роботах Михайлової Є. О., Ворожбіян М. І., Мороз М. О. та інших вчених. Однак і сьогодні під час проведення експерименту, дана проблема викликає багато запитань.

Формулювання мети дослідження

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

Викладення основного матеріалу дослідження

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 [1].

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. Процес кристалізації карбонату кальцію буде досліджуватися при температурах 50, 70, 90°C. Нижня температурна межа процесу була вибрана відповідно до політермі 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 дистильована рідина та надлишковий маточний розчин, що попередньо підігріваються до відповідної температури в збірника. 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 [2].

Після завершення процесу кристалізації суспензії 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-} .

Визначення іонів Ca^{2+} в фільтраті

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

10 см³ фільтрату, що вимірюється піпеткою, поміщають до конічної колби місткістю 250 см³, куди додається 1 крапля індикатора метилового червоного. Вміст колби нейтралізується 1Н розчином хлоридної кислоти до встановлення рожевого забарвлення розчину. Об'єм розчину доводиться до 100 см³ дистильованою водою, після чого додається 10 см³ 2Н розчину гідроксиду калію та додається 0,1 г сухої суміші індикатора мурексиду. Отриманий розчин титрується з бюретки 0,1Н розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину від малинового до бузкового.

Концентрацію іонів кальцію в фільтраті $C(\text{Ca}^{2+})$ в нормальних поділках (н. п.) розраховується за формулою

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \frac{V_1 \cdot K \cdot 20}{V \cdot 10},$$

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

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

5 см³ фільтрату відбирають піпеткою і переносять до двох конічних колб місткістю 500 см³, куди приливають по 25–30 см³ дистильованої води. До однієї колби додають 3–4 краплі розчину метилового оранжевого, після чого її вміст титрують 1Н розчином хлоридної кислоти до зміни забарвлення індикатора з жовтого у рожевий (V_1). До другої колби з бюретки приливають 10 см³ 1Н розчину гідроксиду натрію, після чого вміст колби підігрівають до кипіння. До гарячого розчину приливають 25 см³ розчину хлориду барію з масовою часткою 20%. Одержаний розчин ретельно перемішують, колбу закривають кришкою і залишають у спокої на 5 хвилин. Потім до колби додають 3–4 краплі розчину фенолфталеїну, і її вміст титрують 1Н розчином хлоридної кислоти до зникнення рожевого забарвлення індикатора (V_2). Одночасно за цих самих умов проводиться холостий дослід без додавання розчинів гідроксиду натрію і хлориду барію (V_3).

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

$$C(\text{HCO}_3^-) = \frac{(V_3 - V_2) \cdot K \cdot 20}{V}.$$

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

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

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

У содовому виробництві концентрація солей у розчинах вимірюється у н.п. (нормальні поділки) – це 1/20 моль-еквівалента компонента в 1 дм³ розчину. Для перерахунку н.п. в г/дм³ використовуються спеціальні формули [3].

Результати експерименту

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° С. 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:

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

Аналіз 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 [4].

Це можна пояснити тим, що обмінна реакція утворення молекул карбонату кальцію відповідно до хімічних рівнянь 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.

Час проведення процесу кристалізації визначатиметься необхідним ступенем осадження вихідних речовин, а також якістю одержаного карбонату кальцію. Аналіз 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.

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.

Як видно 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 основою сіллю – CaCO_3 . Крім цього, підвищення ступеня осадження гідрокарбонатних іонів при зростанні температури пов'язано з тим, що за цих умов розчинність $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ зменшується. Це відбувається за рахунок розкладання кислої солі з утворенням CaCO_3 та діоксиду вуглецю відповідно до хімічної реакції [5].

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

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

У загальному вигляді швидкість осадження речовини описується рівнянням:

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

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 відповідає 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:

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

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

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\Delta C}{\Delta C - x}.$$

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 .

$$x = \Delta C \cdot \alpha.$$

Таблиця 1

Розчинність карбонату кальцію в розчині хлориду натрію

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

Тоді рівняння, що описує константу швидкості набуває вигляду:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha}.$$

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.

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

Таблиця 2

Залежність ступеня осадження іонів Ca²⁺ 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 3

Значення констант швидкості за умов $n = 1$

Час, с	Константа швидкості, к, 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} , 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:

$$\bar{\delta} = \frac{k - \bar{k}}{\bar{k}} \cdot 100\%.$$

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 зниження припустимого порядку реакції. Таким чином, можна зробити висновок, що порядок реакції утворення хімічно осадженого карбонату кальцію вище за одиницю.

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

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

Тоді константу швидкості можливо розрахувати за формулою:

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

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

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\Delta C} \cdot \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

Результати розрахунків константи швидкості відповідно до рівняння 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 адекватно експериментальним даним, що наведено у табл. 2.

Рівняння швидкості 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:

$$\alpha = \frac{k \cdot \tau \cdot \Delta C}{1 + k \cdot \tau \cdot \Delta C}.$$

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 [5].

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:

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

Логарифмування рівняння надає йому вигляду:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}.$$

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

На основі розрахунків було одержано емпіричне рівняння:

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

Звідки $E / R = 2745,1$ та $\ln k_0 = 5,4664$. Тоді передекспоненціальний множник дорівнюватиме $k_0 = 236,6060$ моль⁻¹·дм³·с⁻¹, а енергія активації – $E = 22,824$ кДж/моль.

Відповідно до рівняння можливо розрахувати константу швидкості при оптимальній температурі процесу кристалізації карбонату кальцію 83°C (356K), яка становитиме $k = 0,1059$ моль⁻¹·дм³·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. [6].

Висновки

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.

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.

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

Список використаної літератури

1. Михайлова Е. А., Лобойко А. Я., Панасенко В. А. Вирішення проблеми утилізації рідких відходів підприємств содопродуктів // *Збірник наукових статей міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»*. 2005. Т. 2, С. 68–70.
2. Михайлова Є. О. Одержання осадженого карбонату кальцію з відходів содового виробництва : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.17.01. Харків, 2006. 21 с.
3. Методичні вказівки до розрахунків циліндричних об'єктів сталевих зварювальних посудів та апаратів / А. І. Барвін, І. М. Генкіна, В. В. Іванченко. Сєверодонецьк : СТІ, 2002. 83 с.
4. Бедрій Я. І. Охорона праці : навч. посіб. / Я. І. Бедрій, В. С. Джигирей, А. І. Кидасюк. Львів.: Афіша, 1997. 258 с.
5. Молчанов В. І. Хімічно осаджений карбонат кальцію з рідинних відходів содового виробництва. Технологічні та кінетичні аспекти / В. І. Молчанов, О. Я. Лобойко, Є. О. Михайлова та ін. // *Хімічна промисловість України*. 2006. № 1(72). С. 3–7.
6. Михайлова, Є. О. Спосіб утилізації рідинних відходів виробництва кальцинованої соди [Текст] / Є. О. Михайлова, Н. Б. Маркова, І. В. Багрова, Ю. Г. Гавриш, В. О. Панасенко // *Збірник наукових праць ДУ «НІОХІМ» «Хімія і технологія виробництва основної хімічної промисловості»*. 2013. Т. 77. С. 76–81.

References

1. Mykhajlova E. A., Loboiko A. Ja., Panasenکو V. A. (2005) Vyrishennja problemy utylizaciji ridkykh vidkhdov pidpryjemstv sodoproduktiv [Solving the problem of disposal of liquid waste of soda products enterprises]. *Zbirnik naukovikh statei mizhnarodnoi naukovopraktichnoi konferentsii «Ekologichna bezpeka: problemi i shlyakhi virishennya»*, no. 2, pp. 68–70.
2. Mykhailova Ye. O. (2006) Oderzhannia osadzenoho karbonatu kaltsiiu z vidkhdov sodovoho vyrobnytstva [Production of precipitated calcium carbonate from soda ash production waste] (PhD Thesis), Kharkiv.
3. Barvin A. I., Henkina I. M., Ivanchenko V. V. (ed.) (2002) *Metodychni vказivky do rozrakhunkiv tsylindrychnykh obichajek stalnykh zvarivvalnykh sosudiv ta aparativ* [Methodical guidelines for calculations of cylindrical shells of steel welding vessels and devices]. Sievierodonetsk: STI.
4. Bedrii Ya. I. (1997) *Okhorona pratsi: navch. posib.* [Labor protection: navch. posib.]. Lviv: Afisha.
5. Molchanov V. I. (2006) *Khimichno osadzhenyi karbonat kaltsiiu z ridynnykh vidkhdov sodovoho vyrobnytstva. Technological and kinetic aspects.* [Chemically precipitated calcium carbonate from liquid soda ash production waste. Technological and kinetic aspects]. *Khimichna promyslovist Ukrainy*. no. 1 (72), pp. 3–7.
6. Mykhailova Ye. O. (2013) *Sposib utylizatsii ridynnykh vidkhdov vyrobnytstva kaltsynovanoi sody* [The method of disposal of liquid waste from soda ash production]. *Zbirnyk naukovykh prats «Khimiiia i tekhnohiiia vyrobnytstv osnovnoi khimichnoi promyslovosti»*. no. 77, pp. 76–81.