

УДК 546.41.264

О.П.Перепелиця, А.І.Самчук, І.Я.Пищай, Т.В.Петренко, В.М.Іщенко

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАЛЬЦІЙКАРБОНАТНОГО ОСАДУ

Методами хімічного і гравіметричного аналізу встановлено склад карбонатних осадів та досліджено їх твердофазні реакції з оксидами бору, ванадію, вольфраму, силіцію і молібдену, визначено температурні інтервали такої взаємодії. Показано практичну можливість отримання оксидних матеріалів і біологічно активних сумішей із карбонатного осаду.

ВСТУП. Сьогодні проблемам екологічної безпеки і утилізації відходів різних галузей промисловості приділяється все більше уваги. Так, на основі мартенівського шлаку розроблені коричневі керамічні пігменти [1], а з відходів переробки креветок і крабів виготовляють корисні фармацевтичні препарати і флокулянти [2].

У промисловості внаслідок нейтралізації вапняних розчинів вуглекислим газом утворюється осад карбонату кальцію [3] з домішками органічних речовин (пектинатів, галактуронатів) і неорганічних оксидів [4, 5]. Область застосування осаду — сільське господарство, де його використовують в якості добрива. Спроби виготовлення з цього осаду будівельних матеріалів не були успішними. Враховуючи, що хімічний склад карбонатного осаду різних заводів досліджений не системно і, частіше всього, не повністю, в даній роботі поставлена мета встановити, по-можливості, його повний елементний склад і, виходячи з цього, оцінити, наскільки він безпечний для ґрунтів та в яких хімічних чи біологічних процесах його можна використовувати.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз карбонатного осаду на вміст лужних і лужно-земельних металів проводили на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115-М-1 з комплексом технічних засобів Графіт-2 з точністю ± 5 % [6]; інші елементи визначали мас-спектральним методом за допомогою ІРС-MS аналізатора Element-2 (Німеччина) з похибкою не більше 3 % [7, 8]; для визначення кальцію застосовували трилонометрію, а для силіцію — ваговий аналіз [9, 10].

Термогравіметричний аналіз карбонатного осаду і його сумішей з кислотними оксидами виконаний на дериватографі П.Паулік–Л.Паулік–Л.Ердей, в корундових тиглях з наважками до-

Результати хімічного аналізу карбонатного осаду

Оксид	Вміст оксиду, % мас.	Елемент	Вміст елемента, % мас.
Томашпільський завод			
SiO ₂	3.62	Pb	0.0005
TiO ₂	0.05	Cu	0.0005
Al ₂ O ₃	0.94	Ag	0.0001
Fe ₂ O ₃ }	0.53	Cd	Не знайдено
FeO }		Bi	0.0001
MnO	0.04	Be	Не знайдено
MgO	0.69	Ni	0.0002
CaO	43.80	Co	0.0001
Na ₂ O	0.10	Ti	0.0100
K ₂ O	0.28	V	0.0003
P ₂ O ₅	0.58	Cr	0.0050
H ₂ O (ОН ⁻ -групи)	0.88	Zn	0.0020
Втрати при прожарюванні	41.47	Nb	0.0002
		Mn	0.0200
Вуглець органічний	7.59	As	Не знайдено
Сума	99.81	Ce	0.0040
		La	0.0010
Капітанівський завод			
SiO ₂	5.49	Mn	0.0200
TiO ₂	0.09	Ni	0.0002
Al ₂ O ₃	3.13	Cd	Не знайдено
Fe ₂ O ₃	0.77	Ti	0.0100
FeO	1.43	V	0.0003
MnO	0.01	Cr	0.0001
MgO	1.20	Cu	0.0005
CaO	36.56	Be	Не знайдено
Na ₂ O	0.14	As	Не знайдено
K ₂ O	0.20	Pb	0.0002
P ₂ O ₅	0.07	Mo	0.0010
H ₂ O (ОН ⁻ -групи)	3.68	Zn	0.0040
Втрати при прожарюванні	46.61		
Сума	99.69		

сліджуваних речовин $(0.4-0.5) \cdot 10^{-3}$ кг зі швидкістю нагрівання 0.33 град/с; ДТА = 500, ДТГ = 500 В; шкала ТГ — $0.2 \cdot 10^{-3}$ кг.

Рентгенограми сумішей карбонатного осаду і кислотних оксидів зняті на рентгенівській установці ДРОН УМ-13 мідним випромінюванням.

У таблиці наведені результати хімічного аналізу карбонатного осаду Томашпільського заводу. В ньому вміст оксиду силіцію складає 3.62, оксиду кальцію — 43.8, органічного вуглецю — 7.59, втрати при прожарюванні — 41.47 % мас., вміст води у вигляді гідроксильних груп дорівнює 0.88 % мас., вміст оксидів алюмінію, суми оксидів феруму (II) і феруму (III), магнію, натрію, калію і фосфору лежить в межах 0.10—0.94 % мас. Вміст інших елементів незначний і відповідає кількості від $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ % мас..

Склад осаду Капітанівського заводу відрізняється від першого (таблиця), у цьому випадку вміст оксиду силіцію (5.49), алюмінію (3.13), суми оксидів феруму (2.2), магнію (1.2 % мас.) — більший, одночасно вміст оксиду кальцію на 7 % мас. менший. Мало в другому осаді фосфору (~0.1 % мас.).

З порівняння вмісту таких металів, як нікель, ванадій, купрум, хром і плумбум, обидва досліджені осади не представляють екологічної загрози (вміст у межах від 0.0001 до 0.0005 % мас.) і, відповідно, їх можна використовувати в якості компонентів добрив при умові збагачення необхідними для земель хімічними елементами. З іншого боку, кожен осад містить оксиди силіцію, мангану, титану і цирконію, які можуть бути корисними мікродобавками для модифікування оксидних матеріалів, зокрема, вольфрамату і молібдату кальцію, що застосовуються в металургії спеціальних сталей. В осадах присутні й органічні сполуки (вміст органічного вуглецю — 7.6 % мас.), які позитивно впливають на ріст рослин.

Результати хімічного аналізу карбонатних осадів вказаних заводів є мотивованою передумовою для вибору, принаймні, двох напрямків досліджень. Перший — вивчення взаємодії цих осадів з кислотними оксидами на предмет

отримання оксидних матеріалів на основі оксиду кальцію і другий — знаходження способів отримання оптимальних сумішей, що володіють біологічною активністю і стимулюють внаслідок цього ріст рослин.

Для вирішення поставлених задач спочатку термогравіметричному аналізу піддавали карбонатний осад встановленого хімічного складу (таблиця), висушений при 20 °С на повітрі (рис. 1, 1). На кривій ДТА цього осаду помітні розмиті ендоефекти при 116 і 200 °С, які викликані відщепленням адсорбованої і кристалізованої води відповідно. Такі ж неглибокі ендоефекти при 260 і 400—430 °С і виражені широкі екзо-ефекти при 260—360 і 430—460 °С пов'язані з термолізом продуктів органічної природи (пек-

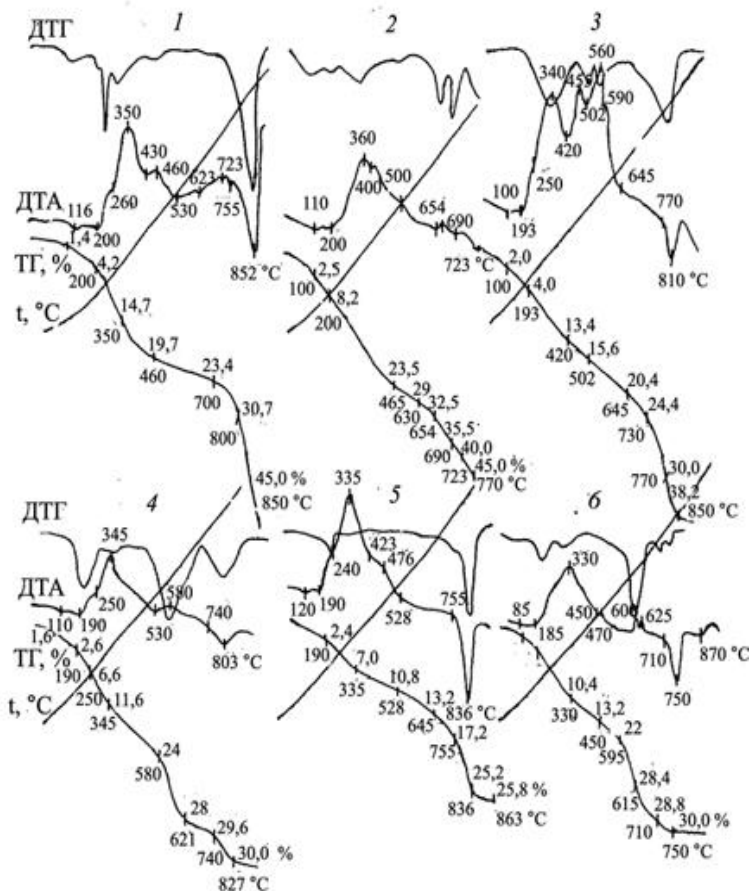


Рис. 1. Дериватограми карбонатного осаду (склад — у таблиці) (1); сумішей: осаду і борної кислоти з мольним співвідношенням $[\text{CaO}]:[\text{B}_2\text{O}_3]=3:2$ (2); осаду і оксиду кремнію, $[\text{CaO}]:[\text{SiO}_2]=1:1$ (3); осаду і триоксиду молібдену, $[\text{CaO}]:[\text{MoO}_3]=1:1$ (4); осаду і триоксиду вольфраму, $[\text{CaO}]:[\text{WO}_3]=1:1$ (5); осаду і оксиду ванадію, $[\text{CaO}]:[\text{V}_2\text{O}_5]=1:2$ (6).

тати, галактуронати), а також основних солей алюмінію і феруму. Глибокий ендоефект, що супроводжується втратою маси, з початком при 723 і закінченням при 852 °С є наслідком розкладу карбонату кальцію (основного компонента осаду). Розрахунок вмісту кальцію, зв'язаного в складі карбонату, по даним термогравіметричного аналізу вказує, що тільки 29 із визначених хімічним методом 43.8 % мас. припадають на карбонат, а ~15 % мас. знаходяться в складі інших сумішей органічної і частково неорганічної природи (наприклад, складних силікатів).

Дериватограми карбонатного осаду (рис. 1, 1) і сумішей карбонатного осаду (склад — у таблиці) з оксидами V_2O_3 (із H_3BO_3), SiO_2 , MoO_3 , WO_3 і V_2O_5 показані на рис. 1, 2–6. Криві ДТА всіх сумішей в інтервалі температур до 460 °С за загальним виглядом аналогічні тій же кривій для карбонатного осаду, що обумовлено однією і тією ж природою термолізу. На кривій ТГ всіх сумішей помітна значна втрата маси в інтервалах 570–770 (з V_2O_3), 645–810 (з SiO_2), 530–827 (з MoO_3), 528–862 (з WO_3) і 450–750 °С (з V_2O_5), що викликано виділенням вуглекислого газу і утворенням борату, силікату, молібдату, вольфрамату і ванадату кальцію (доведено рентгенофазовим аналізом). Взаємодію карбонатного осаду з цими оксидами підтверджують також екзотермічні ефекти на кривих ДТА з максимумами при температурах 500, 560, 580, 590, 600 і 625 °С відповідно для суміші з кожним кислотним оксидом.

Аналіз кривих ТГ-сумішей осаду з кислотними оксидами і рентгенографічний контроль утворених фаз забезпечили можливість розрахунку ступеня взаємодії (похибка $\pm 6\%$). На рис. 2 видно, що утворення ванадату кальцію закінчується при 750 °С, а вольфрамату кальцію — при 863 °С; борат, силікат і молібдат кальцію формуються в проміжному температурному інтервалі. Молібдат кальцію утворюється, ймовірно, через проміжні суміші (можливо, його тетрамолібдат), цим пояснюються різні значення швидкості взаємодії при температурах 530–600 і 700–827 °С.

Продукти взаємодії осаду з триоксидами молібдену і вольфраму були однофазними і представляли структури повеліту з параметрами: $a = b = 0.525$ і $c = 1.1447$ нм (для $CaMoO_4$) та шееліту з параметрами $a = b = 0.522$, $c = 1.144$ нм (для $CaWO_4$).

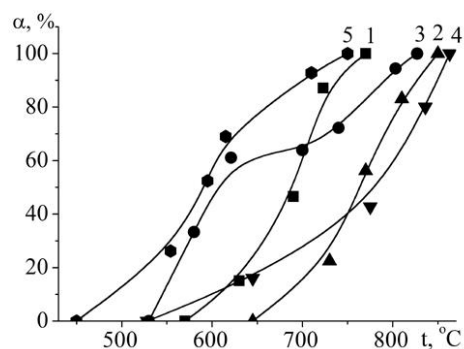


Рис. 2. Залежність ступеня взаємодії (α) карбонатного осаду з кислотними оксидами від температури: $[CaO] : [B_2O_3] = 3:2$ (1); $[CaO] : [SiO_2] = 1:1$ (2); $[CaO] : [MoO_3] = 1:1$ (3); $[CaO] : [WO_3] = 1:1$ (4); $[CaO] : [V_2O_5] = 1:1$ (5).

Помітне відхилення параметра c для обох сумішей від таких для індивідуальних сумішей [11] викликано входженням у кристалічні ґратки отриманих тетрагональних фаз домішок оксидів феруму, магнію, мангану, силіцію, титану і цирконію. Завдяки цьому молібдат і вольфрамат одержуються модифікованими і придатними для використання в процесі виготовлення спеціальних сталей [12]; вони, як і раніше описаний подвійний молібдат літію та ітрію [13], володіють каталітичною активністю.

Карбонатний осад досліджений також на предмет приготування з нього біологічно активних сумішей. Для цього наважки осаду обробляли фосфатною кислотою, а отримані суміші випробували в процесах сходження, росту і розвитку жита і сочевиці. Дослідним шляхом встановлено, що вміст фосфорної кислоти в межах ~7–36 % в отриманих сумішах є оптимальним і стимулює ріст цих рослин [14].

ВИСНОВКИ. Підтверджена екологічна безпека для ґрунтів карбонатних осадів Томашпільського і Капітанівського заводів і встановлений хімічний склад цих осадів. Досліджена твердофазна взаємодія карбонатного осаду з оксидами бору, ванадію, вольфраму, силіцію, молібдену. Методом термогравіметрії встановлені температури початку і закінчення цього процесу, в результаті отримано модифіковані оксидні матеріали. Розроблено оптимальний склад біологічно активних сумішей на основі карбонатного осаду цукрового виробництва і фосфатної кислоти.

РЕЗЮМЕ. Методами химического и гравиметрического анализа установлен состав карбонатных осадков двух разных заводов и исследованы их твердофазные реакции с оксидами бора, ванадия, вольфрама, кремния и молибдена, определены температурные интервалы такого взаимодействия. Показана практическая возможность получения оксидных материалов и биологически активных смесей из карбонатного осадка.

SUMMARY. The composition of carbonate sediments of two different sugar factories and mixtures of these sediments with oxides of boron, silicon, vanadium, molybdenum and tungsten are investigated for methods chemical and thermogravimetric analysis; the temperature intervals of such interaction was determined. It is shown how feasibility of receiving oxide materials and biologically active mixture from carbonate sediment.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зайчук А.В., Белый Я.И. // Журн. прикл. химии. -2012. -**85**, № 10. -С. 1595—1600.
2. Муллагалиев И.Р. Материалы 7 Международ. конф. “Современные перспективы в исследовании хитина

и хитозана”. -М.: ВНИРО, 2006.

3. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства -М.: Колос, 1998. -С. 133—160.
4. Перепелица А.П., Иценко В.Н., Самчук А.И. // Сахар. -2013. -№ 10. -С. 2, 3.
5. Донченко Л.В., Карпович Н.С., Симхович Е.Г. Производство пектина. -Кишинев: ИПП “Штиинца”, 1992.
6. Шульга С.И., Баевская В.И., Иценко В.Н., Зинченко Н.Ю. // Сахар. -2013. -№ 2. -С. 42, 43.
7. Пономаренко О.М., Самчук А.И., Жовинський Е.Я. та ін. // Мінерал. журн. -2010. -**32**, № 2. -С. 94—100.
8. Пономаренко О.М., Самчук А.И., Красюк О.П. та ін. // Там же. -2008. -**30**, № 4. -С. 97—103.
9. Samchuk A.I., Pylypenko A.T. Analytical Chemistry of Minerals. -Utrecht. The Netherlands: VNU. SCIENCE Press, 1987.
10. Самчук А.И., Пономаренко О.М., Антоненко О.Г. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 10. -С. 115—120.
11. Картоотека ASTM, США.
12. Пат. 85942 Україна, МПК C01G 39/00; C01G 41/00; C01F11/00. -Опубл. 10.03.2009; Бюл. № 5.
13. Перепелица А.П. // Журн. прикл. химии. -1996. -**69**, № 5. -С. 852—854.
14. Пат. 103568, Україна, МПК C05D 7/00; C01B 25/32. -Опубл. 25.10.2013; Бюл. № 20.

Національний університет харчових технологій, Київ

Надійшла 23.10.2014