

УТИЛИЗАЦИЯ ЦИТРОГИПСА – ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

В.А. Перистый, Л. Ф. Голдовская-Перистая, Г. В Прохорова

Белгородский государственный университет, 308015, г.Белгород, ул.Победы, 85
vesentsev@bsu.edu.ru

В работе показана возможность переработки не утилизируемого отхода ЗАО «Цитробел» (г. Белгород) – цитрогипса в мелкодисперсный мел и сульфат аммония. Данные реагенты могут применяться в косметике, бумажной, медицинской промышленности, при производстве резины и в качестве удобрений.

Ключевые слова: утилизация отходов, цитрогипс, карбонаты, сульфат аммония.

Для придания некоторым пищевым продуктам приятного кисло-сладкого вкуса фруктов и ягод при их выработке используют различные органические кислоты. Для этой цели применяют виннокаменную, молочную, яблочную и лимонную кислоты.

Из пищевых органических кислот наиболее широкое применение нашла лимонная кислота, производство которой осуществляется на Белгородском ЗАО «Цитробел».

Лимонная кислота является трехосновной четырехатомной оксикислотой и кристаллизуется с одной молекулой воды в виде бесцветных ромбических кристаллов, не имеющих запаха; она хорошо растворима в воде (при 15°C в 100 мл растворяется 63 г). При 100°C лимонная кислота полностью теряет кристаллизационную воду, превращаясь в белый аморфный порошок.

В природе лимонная кислота широко распространена в плодах и листьях многих растений, где она содержится как в свободном, так и в связанном виде. Доказано присутствие лимонной кислоты в мышечных тканях, коже, крови и в различных внутренних органах людей и животных. Большое количество ее содержат цитрусовые (лимоны до 6%, дикорастущие гранаты до 9%), а также такие ягоды, как смородина, клюква, шиповник, крыжовник и др. Много лимонной кислоты содержится в листьях махорки и хлопчатника (до 14% на сухое вещество).

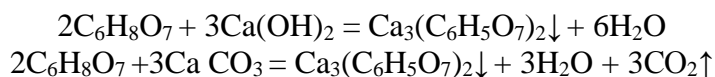
Лимонная кислота и ее соли создают очень устойчивые буферные системы, служащие для стабилизации различных пищевых изделий. Лимонная кислота широко применяется в домашнем хозяйстве для подкисления различных блюд с тем, чтобы заменить уксус, применение которого часто нежелательно с точки зрения медицины. В фармацевтической промышленности лимонная кислота применяется для придания вкусовых качеств различным лекарствам и стабилизации pH в них. Она служит исходным веществом для синтеза изоникотингидразида – лечебного противотуберкулезного средства. Очищенная кислота и ее натриевые соли применяются при консервации донорской крови.

Технология производства лимонной кислоты состоит из следующих основных стадий:

1. Заготовка и хранение мелассы.
2. Приготовление мелассных растворов.
3. Сбраживание мелассных растворов в лимонную кислоту.
4. Выделение лимонной кислоты из сброженных растворов и получение ее в кристаллическом виде.

Меласса – отход сахарного производства, важнейшей ее частью являются углеводы, используемые плесневым грибом для биосинтеза лимонной кислоты. Для производства лимонной кислоты пригодной считается меласса с содержанием сахара не менее 46%.

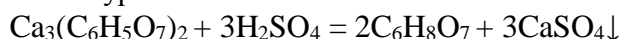
Меласса разбавляется водой и стерилизуется при нагревании до 100-110°C, далее обрабатывается раствором железисто-синеродистого калия (для осаждения соединений железа). В раствор, после охлаждения его до 45 °C, вносятся питательные соли фосфора, калия, цинка, а иногда антибиотики, подавляющие постороннюю микрофлору. Далее сброживают мелассный раствор в лимонную кислоту в течение 10-13 суток. Сброженный раствор содержит 15-20% органических кислот в пересчете на лимонную кислоту, 0,5-2% несброженного сахара, глюконовую и щавелевую кислоты, азотистые, красящие и коллоидные вещества и др. Количество примесей достигает 70% к массе лимонной кислоты, содержащейся в растворе. Выделение кристаллической лимонной кислоты основано на низкой растворимости в воде ее кальциевых солей. С этой целью полученные кислые растворы нейтрализуются при 90-100°C известковым молоком или мелом до нейтральной или слабощелочной реакции (pH 7-7,5). В результате лимонная кислота превращается в плохо растворимый трехкальциевый цитрат $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадающий в осадок:



В осадок также выпадает кальциевая соль щавелевой кислоты, а кальциевая соль глюконовой кислоты остается в растворе.

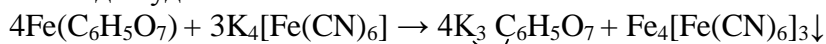
Задача следующей операции – фильтрация цитрата кальция и тщательная его промывка от растворимых в воде примесей до отрицательной реакции на сахар.

Промытый цитрат кальция, содержащий примесь щавелевокислого кальция, разлагается серной кислотой по уравнению:



Свободная лимонная кислота переходит в раствор, а гипс и оксалат кальция остаются в осадке, т. к. для разложения оксалата кальция в присутствии лимонной кислоты необходим большой избыток H_2SO_4 .

Далее полученный раствор лимонной кислоты обрабатывается железисто-синеродистой солью для удаления ионов железа:



Раствор лимонной кислоты отделяют от гипса, оксалата кальция и берлинской лазури на ленточных вакуум-фильтрах. Отфильтрованный раствор упаривают и кристаллизуют. Гипс (с примесями, несколько подсушенный) транспортируется в бункер и удаляется с завода как неиспользуемый отход. Так как количество такого цитрогипса является достаточно большим, то соответственно встает вопрос о возможности его утилизации.

В природе гипс распространен в виде гипсового камня $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и служит ценным сырьем для получения гидравлического вяжущего строительного материала – алебаstra $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1].

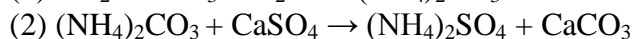
Промышленная ценность гипса обусловлена его поведением при обжиге. Если при этом он теряет три четверти связанной воды, то получается штукатурный гипс («парижская штукатурка»), который снова поглощает воду и затвердевает («схватывается»), при этом ему можно придать какую угодно форму. Гипс находит весьма широкое применение в сыром и обожженном виде. Наиболее широко он используется для получения строительных полуфабрикатов, например обшивочных листов и сухой штукатурки. Сырой (необожженный) гипс применяется как в качестве удобрения, так и при производстве портландцемента (минерал подмешивается к цементу для замедления процесса «схватывания»). Также гипс применяется при проведении штукатурных работ. Получаемый в процессе производства лимонной кислоты гипс содержит примеси оксалата кальция, берлинской лазури, и это затрудняет его использование в строительных целях [2]. Поэтому попытки переработать отход лимоннокислотного производства – цитрогипс в гид-

равлическое вяжущее вещество не увенчались успехом. Это, по-видимому, объясняется различием в кристаллической структуре цитрогипса по сравнению с природным гипсовым камнем.

Наиболее приемлемым вариантом утилизации цитрогипса является, по-видимому, его переработка в удобрение – сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который обладает лучшими физико-химическими свойствами, чем азотнокислый аммоний NH_4NO_3 (отсутствие огнеопасности, гигроскопичности, слеживаемости).

Экспериментальная часть

Химическая сущность предлагаемого процесса заключается в разложении цитрогипса карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который образуется непосредственно в процессе реакции при взаимодействии углекислоты и аммиака:



Если реакция (1) протекает весьма гладко и не сопряжена с технологическими трудностями, то реакция (2) имеет определенные особенности. Она протекает в диффузионной области в системе твердое вещество – жидкая фаза. Поэтому следует, прежде всего, обеспечить эффективную поверхность массообмена. Для этого необходимо, чтобы цитрогипс был тонко измельчен и взвешен в жидкой фазе при эффективном перемешивании. Цитрогипс ЗАО «Цитробел» как раз представляет собой мелкодисперсную тестообразную массу, содержащую 71,6% влаги. Поэтому его переработка, с этой точки зрения, весьма благоприятна. Однако для практического ответа на поставленные вопросы были проведены опыты.

Для этого в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, барботером углекислоты и термометром загружалось расчетное количество цитрогипса, аммиачной воды ($\rho=0,908 \text{ г/см}^3$, $c=25,69\%$) и при эффективном перемешивании барботировалась углекислота. Ввиду того, что реакционная масса была густая, для придания ей должной подвижности добавлялась вода. Процесс барботирования заканчивался при наступлении значительного проскока углекислоты (проба с баритовой водой $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Реакционная суспензия отфильтровывалась, промывалась, высушивалась при температуре 130-140°C до постоянной массы, и в сухом остатке определялось содержание CaCO_3 путем его разложения соляной кислотой с последующим замером объема выделившийся углекислоты.

Фильтрат анализировался на содержание карбонатов (в пересчете на NH_4HCO_3) путем их разложения соляной кислотой и измерения объема выделившийся при это углекислоты. Содержание сульфата аммония определялось весовым методом путем осаждения хлоридом бария BaCl_2 в виде нерастворимого сульфата бария BaSO_4 . Экспериментальные данные приведены в таблице 1.

Таблица

Влияние молярного соотношения цитрогипс (в пересчете на CaSO_4) : NH_3 на выход и состав продуктов разложения цитрогипса (Температура во всех опытах составляла 30-35°C при продолжительности процесса ~1 час)

№ п/п	Молярное соотношение цитрогипс : NH_3	Выходы, % от стехиометрии в расчете на цитрогипс		
		CaCO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4HCO_3
1	1,0:1,5	75,1	76,1	0,3
2	1,0:1,8	90,4	91,3	1,2
3	1,0:2,0	92,3	93,2	15,0
4	1,0:2,2	93,2	92,3	31,2
5	1,0:2,5	92,8	94,1	61,3
6	1,0:2,8	94,1	92,7	80,3

Результаты и обсуждение

Обращает на себя внимание тот факт, что во всех опытах выходы CaCO_3 не превышают 93-94 %, несмотря на то, что аммиак и углекислота применялись с избытком (оп.4-6). Это объясняется, по-видимому, тем, что цитрогипс не является чистым CaSO_4 , а содержит примеси других солей кальция, в частности содержит значительные количества оксалата кальция, который в отличие от CaSO_4 нерастворим в воде и, следовательно, не может вступать в реакцию с карбонатом аммония. В то же время CaSO_4 реагирует с карбонатом аммония с образованием CaCO_3 , т. к. произведение растворимости CaCO_3 ($\text{PP}=3,8 \cdot 10^{-9}$) значительно меньше, чем произведение растворимости CaSO_4 ($\text{PP}=2,5 \cdot 10^{-5}$) [3]. В результате данного процесса переосаждения образуется мелкодисперсный мел CaCO_3 , который в отличие от природного мела представляется более ценным.

Наличие в составе цитрогипса оксалата кальция также не позволяет достичь количественных выходов в отношении сульфата аммония (выходы 93-94%). В то же время применение избытка аммиака приводит к значительному увеличению содержания в фильтрате гидрокарбоната аммония. Поэтому с этой точки зрения применение более чем двукратного молярного соотношения (оп.3) абсолютно нецелесообразно.

Полученный в процессе опытов материальный баланс позволил рассчитать расходные коэффициенты на 1т мелкодисперсного мела, которые составили по цитрогипсу товарному (28,4% масс. CaSO_4) 4,82т и по аммиачной воде (25% NH_3) 1,34т. Проведенные предварительные технико-экономические расчеты показали, что предлагаемый метод утилизации цитрогипса и углекислоты будет прибыльным. При этом мелкодисперсный мел может применяться в косметике, при производстве бумаги, зубных паст, в медицинской промышленности. Также он может применяться на самом ЗАО «Цитробел» при осаждении лимонной кислоты в виде цитрата кальция, т. е. будет иметь место замкнутое циклическое производство. Сульфат аммония является ценным минеральным удобрением, а также применяется при производстве корунда, квасцов, вискозного шелка.

Предлагаемый технологический принцип утилизации цитрогипса должен состоять из пяти основных стадий:

1. Приготовление аммиачной суспензии.
2. Очистка запыленных газовых выбросов (содержащих углекислоту) от пыли.
3. Карбонизация аммиачно-гипсовой суспензии очищенными производственными газовыми выбросами, содержащими углекислоту.
4. Фильтрация карбонатной суспензии и выделение мелкодисперсного мела, промывка и сушка.
5. Упаривание фильтрата, содержащего сульфат аммония с последующей кристаллизацией, сушкой и получением товарного сульфата аммония.

При организации предлагаемого производства, хотя бы частично, решается злободневная экологическая проблема – борьба с парниковым эффектом на планете Земля, т. е. будет иметь место утилизация углекислотных отходов. Поэтому главной целью работы на ближайшую перспективу является создание опытной установки, на которой будет отрабатываться технология утилизации цитрогипса и будут наработаны крупнотоннажные опытные партии мелкодисперсного мела и сульфата аммония для их производственных испытаний в условиях заказчика.

Выводы

Показана возможность переработки отхода производства ЗАО «Цитробел» – цитрогипса в мелкодисперсный мел и сульфат аммония путем насыщения аммиачной суспензии цитрогипса углекислотой. В качестве источника углекислоты могут применяться газовые выбросы ЗАО «Белгородский цемент» либо углекислотные отходы, образующиеся на ЗАО «Цитробел» при обработке раствора лимонной кислоты мелом.

Список литературы

1. Химический энциклопедический словарь // Гл. ред. Кнунянц И. Л. – М.:Сов. Энциклопедия, 1983г.



2. <http://ru.wikipedia.org>

3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд. Перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 450с., ил.

UTILIZATION OF CITROGYPS AS A WASTE IN THE PRODUCTION OF CITRIC ACID

V.A. Peristy, L.F. Goldovskaya-Peristaya, G.V. Prokhorova

Belgorod State University, 85 Pobeda Str., Belgorod, 308015
vesentsev@bsu.edu.ru

The possibility of processing of citrogypses as a waste of “Citrobel” company (Belgorod) is shown. In the process chalk of high dispersity and ammonium sulfate are obtained. The reagents can be used in cosmetics, paper and medical industry, in rubber production and as fertilizer.

Key words: utilization of wastes, citrogypses, carbonates, ammonium sulfate.