

УДК 54.051; 625.786
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/98/04>

ПРОИЗВОДСТВО ГРАНУЛИРОВАННОГО ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ОТХОДА ИЗВЕСТНЯКОВОГО КАМНЯ МЕТОДОМ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

©*Вафаев О. Ш.*, Ph.D., ООО Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии, г. Ташкент, Узбекистан

©*Курбанова А. А.*, ORCID: 0009-0001-1997-2104, ООО Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии, г. Ташкент, Узбекистан

PRODUCTION OF GRANULAR CALCIUM CHLORIDE FROM WASTE LIMESTONE STONE BY HYDROCHLORIC ACID DECOMPOSITION METHOD

©*Vafayev O.*, Ph.D., JSC Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

©*Kurbanova A.*, ORCID: 0009-0001-1997-2104, JSC Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

Аннотация. В СП ООО Кунградском содовом заводе Республики Узбекистан, после процесса гашения извести в цехе обжига известняка и гашения извести производства кальцинированной соды, твердые отходы, состоящие из некоторого количества свободной окиси кальция и примесей, содержащихся в исходном сырье и отделенные от известкового молока сбрасываются в шламонакопитель для твердых отходов. Объем и состав сбрасываемых твердых отходов (камни из внутренней части сита камней поз. L0206, песок из сита молока поз. L0204 и сита камней поз. L0206) на 1 т готовой продукции составляет свыше 50 кг. Импорт гранулированного хлорида кальция в Узбекистан составляет более \$6 млн в год.

Abstract. In the JV LLC Kungrad Soda Plant of the Republic of Uzbekistan, after the lime slaking process in the limestone roasting and lime slaking shop for soda ash production, solid waste consisting of a certain amount of free calcium oxide and impurities contained in the feedstock and separated from lime milk is discharged into a sludge accumulator for solid waste. The volume and composition of discharged solid waste (stones from the inner part of the stone sieve pos. L0206, sand from the milk sieve pos. L0204 and stone sieve pos. L0206) per 1 ton of finished products is over 50 kg. Imports of granular calcium chloride to Uzbekistan amount to more than \$6 million per year.

Ключевые слова: известковое молоко, фильтрация, абсорбция, нейтрализация, обезвоживание, грануляция.

Keywords: milk of lime, filtration, absorption, neutralization, dehydration, granulation.

Технологический процесс и схема производства гранулированного хлористого кальция из водного раствора хлористого кальция состоит из следующих узлов: получения концентрированного раствора хлористого кальция; получения сушильного агента; обезвоживания концентрированного раствора хлористого кальция с получением гранулированного продукта; мокрой очисткой отходящих газов; охлаждения и

транспортировки готового продукта в бункер; затаривания, упаковки, хранения и отгрузки готового продукта; очистки аспирационных выбросов от пыли CaCl_2 ; удаление образующихся твердых и жидких отходов.

Твердые отходы цеха обжига известняка и гашения извести производства кальцинированной соды имеет нижеследующий химический состав:

- камни из внутренней части сита камней поз. L0206;
- CaCO_3 — 81,81%; CaO — 3,66%; MgO — 1,36%; H_2O — 13,16%;
- песок из сита молока поз. L0204 и сита камней поз. L0206;
- CaCO_3 — 17,53%; CaO — 22,91%; Mg — 1,98%; R_2O_3 — 4,38%; H_2O — 53,2

Готовый продукт, получаемый с использованием данной технологии — кальций хлористый (гранулированный) в зависимости от вида и качества используется в качестве реагента (тампонажный раствор) для интенсификации процессов нефтедобычи, в производстве пластификаторов древесно-волоконистых плит (ДВП), для высадки тяжелых металлов из растворов люминофоров, в качестве составной части шихты при производстве кинескопов, строительной индустрии, эксплуатации и строительстве автомобильных дорог, химической промышленности, предотвращении смерзаемости сыпучих материалов, угольной промышленности (пылеподавление), в производстве средств бытовой химии и является одним из основных компонентов в фармакопейной производстве (Таблица 1).

Таблица 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ (ГОСТ 450-77)

Наименование показателя	Кальцинированный		Гидратированный
	высший сорт	1 сорт	
1. Внешний вид	порошок или гранулы белого цвета	гранулы	чешуйки или гранулы белого или серого цвета
2. Массовая доля хлористого кальция, %, не менее	96,5	90	80
3. Массовая доля магния в пересчете на MgCl_2 , %, не более	0,5	0,5	не нормируется
4. Массовая доля прочих хлоридов, в том числе MgCl_2 , в пересчете на NaCl , %, не более	1,5	не нормируется	5,5
5. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,004	то же	не нормируется
6. Массовая доля не растворимого в воде остатка, %, не более	0,1	0,5	0,5
7. Массовая доля сульфатов в пересчете на сульфат ион, %, не более	0,1	не нормируется	0,3

Результаты и обсуждение

Описание технологического процесса производства гранулированного хлорида кальция из отхода известнякового камня методом солянокислотного разложения основанного на проведенном лабораторном опыте. Технологический процесс производства кальция хлористого из отхода известнякового камня заключается в растворении известнякового камня и его примесей соляной кислотой. Процесс идет в избытке соляной кислоты с выделением тепла и образованием кислого сырца — раствора хлористого кальция, содержащего примеси хлористого магния и железа и нерастворимого в соляной кислоте остатка. Полученный таким способом кислый сырец-раствор хлористого кальция подвергается химической очистке, которая заключается:

- в нейтрализации избыточной соляной кислоты известковым молоком;
- в переводе растворимых примесей ($MgCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$) в нерастворимые гидроокиси действием известкового молока ($Ca(OH)_2$).

Получаемые на узле растворения абгазы, проходят двухступенчатую очистку в насадочных скрубберах. После химической очистки сырец — раствор хлористого кальция поступает в отстойник, где происходит естественное разделение его на осветленную часть и донную фазу. Осветленная часть представляет собой кальций хлористый технический жидкий. Донная фаза, содержащая раствор хлористого кальция, гидроокиси: $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и нерастворимый остаток, подвергаются фильтрации и объединяется с осветленной частью раствора хлористого кальция. Полученный раствор $CaCl_2$ подвергается дополнительной фильтрации. Раствор, подвергнутый фильтрации, передается на узел подкисления растворов, затем на сушку и грануляцию хлористого кальция (Рисунок 1, 2).

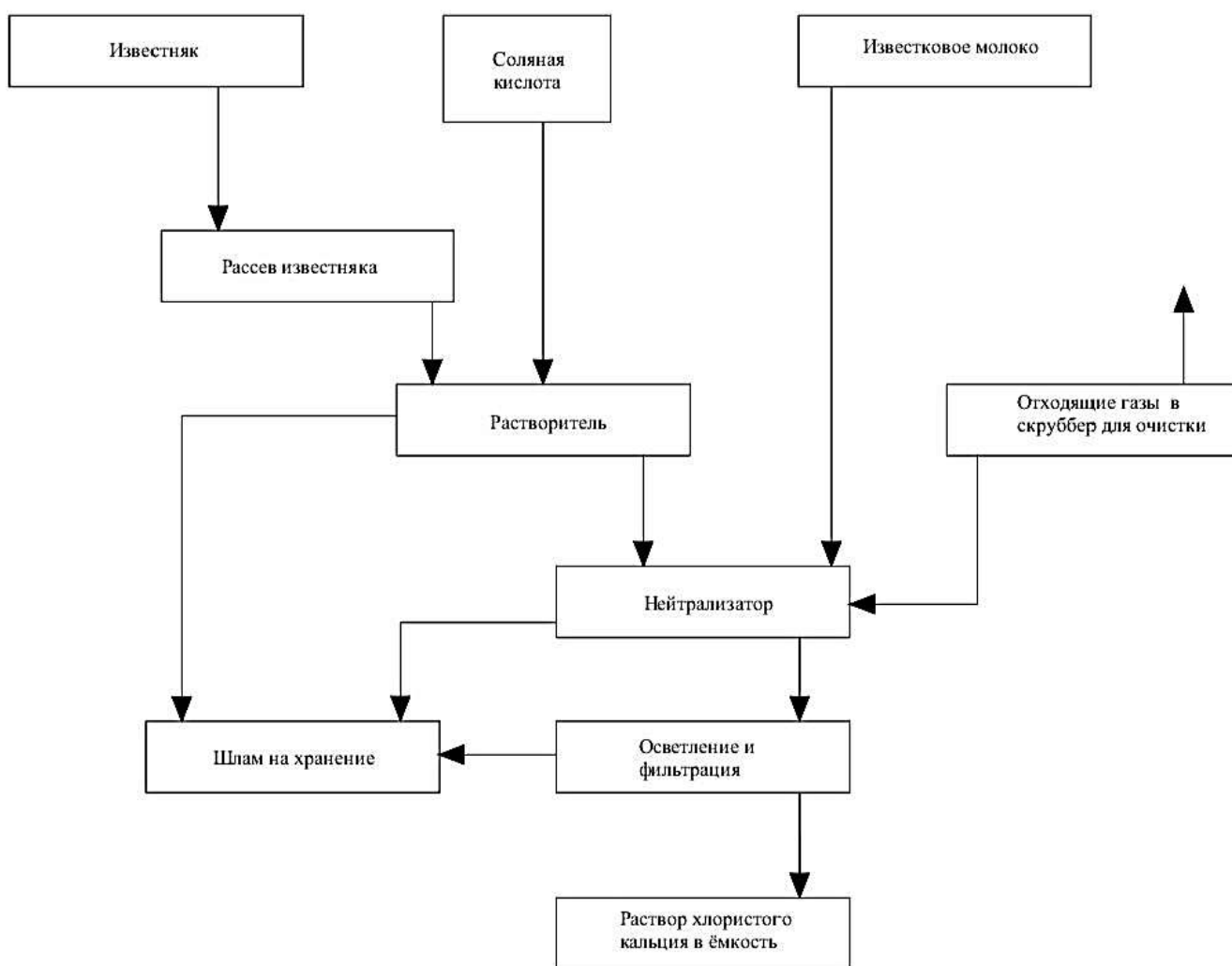


Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема получения 32% раствора хлорида кальция

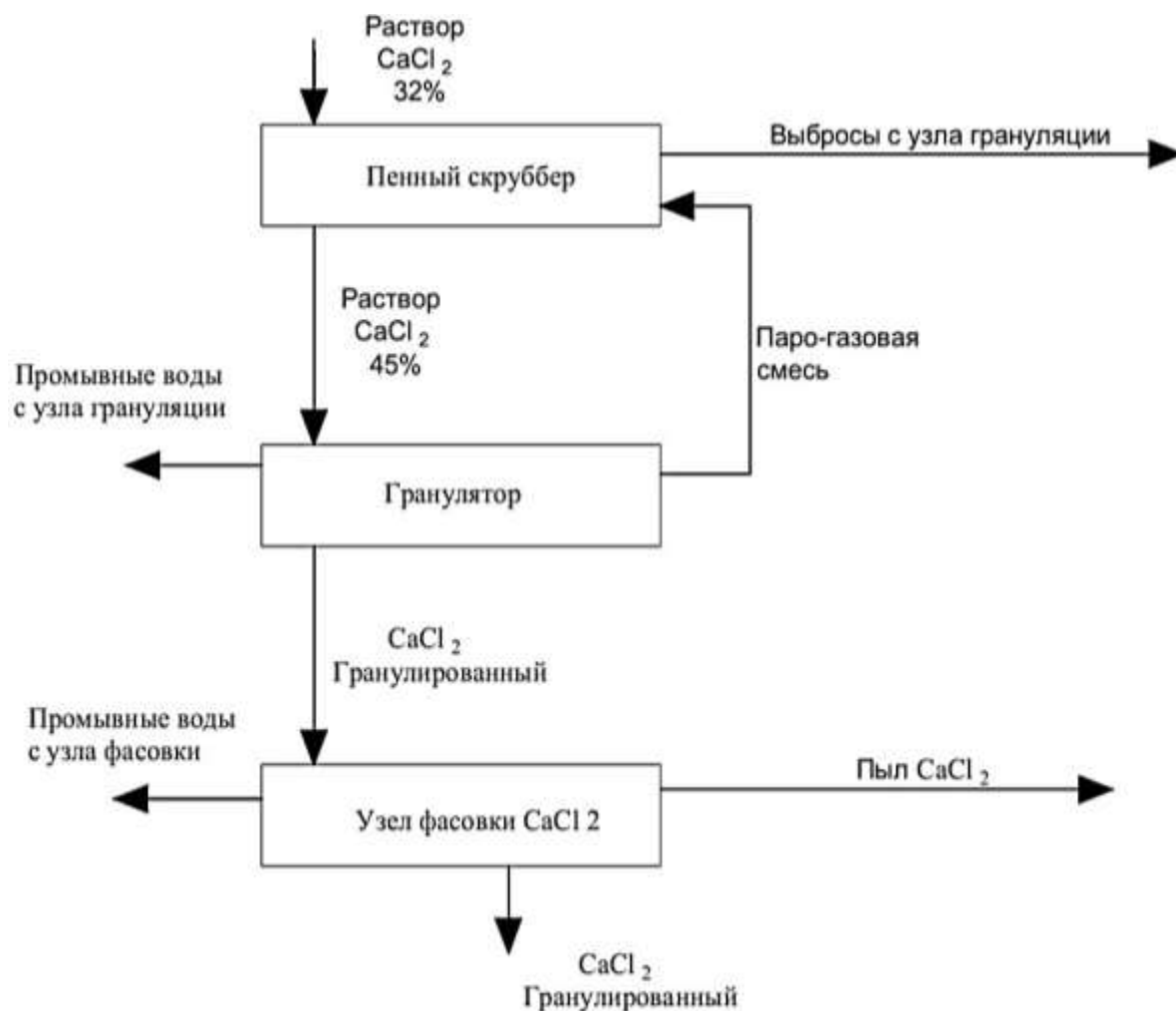


Рисунок 2. Принципиальная технологическая схема получения гранулированного хлорида кальция

Таблица 2
 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ

Входной поток	Под процесс	Выходной поток	Основное технологическое оборудование
Получение 32% раствора хлористого кальция			
Соляная кислота, известняк, известковое молоко	Прием и подготовка сырья	Соляная кислота, известковое молоко	Емкостное оборудование, расходной бункер
Соляная кислота, известняк	Растворение известнякового камня	Реакционная масса: кислый сырец раствора хлористого кальция	Растворитель дозатор, скруббер насадочный
Известковое молоко	Нейтрализация кислого реакционного раствора	Сырец – раствор хлористого кальция	Нейтрализатор
Сырец – раствор хлористого кальция	Осветление и фильтрация	Шлам на размещение. Раствор хлористого кальция в емкость.	Отстойник, фильтр
Раствор хлористого кальция	Дополнительная фильтрация	Раствор CaCl ₂ 32%	Фильтр ПАР или аналог

<i>Входной поток</i>	<i>Под процесс</i>	<i>Выходной поток</i>	<i>Основное технологическое оборудование</i>
Получение кальция хлористого гранулированного			
Раствор CaCl ₂ 32%	абсорбция газов от стадии грануляции и сушки	раствор CaCl ₂ 42%	реактор
Раствор CaCl ₂ 42%	грануляция	промывные воды с узла грануляции парогазовая смесь CaCl ₂ кальцинированный гранулированный	гранулятор кипящего слоя теплогенератор газовый
CaCl ₂ гранулированный	фасовка	промывные воды с узла фасовки CaCl ₂ гранулированный	фасовочная машина

Таблица 3

ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИЯ ХЛОРИСТОГО

<i>Наименование оборудования</i>	<i>Назначение оборудования</i>	<i>Существенные характеристики технологического оборудования</i>
Растворитель	растворение известнякового камня	Объем 27,8 м ³
Фильтр	фильтрация реакционной массы	Площадь фильтрации 25 м ²
Башня сушильная	сушка хлористого кальция	Производительность 1,1 т/ч D = 5500 мм H = 10480 мм V = 180 м ³ Вертикальный цилиндрический аппарат с тангенциальным вводом сушильного агента. Конус сушильной башни оборудован эл. вибраторами и ручными толкателями. Сталь углеродистая, теплоизолирован.
Скруббер насадочный	предназначен для очистки абгазов с узла растворения известняка	Сталь углеродистая гуммированная, футерованная графитовой плиткой, H – 9660 мм, высота рабочего слоя из колец Рашига 4 м.
Гранулятор с секциями КС и газоочистки	гранулирование хлористого кальция	Производительность 4,4 т/ч D = 3000–4000 мм H = 26000 мм
Циклон	улавливание пыли кальция хлористого из отработанных газов	D = 2200 мм H = 4600 мм Сталь углеродистая
Скруббер пенный	мокрая очистка отходящих топочных газов	Оборудован двумя рабочими решетками и капле отбойным слоем колец Рашига. Имеет форсунки для промывки отбойного слоя колец орошающей жидкостью Материал – титан ВТ – 1 - 0
Скруббер - каплеотбойник	улавливание капельной влаги из отработанного сушильного реагента	Имеет два ряда титановых кассет с фторопластовой стружкой. Снабжен распылительными форсунками. Материал – титан ВТ – 1 - 0

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов приведены в Таблице 4.

Таблица 4

НОРМЫ РАСХОДОВ МАТЕРИАЛЬНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ
 ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИЯ ХЛОРИСТОГО

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 т продукции	
		Минимальный	Максимальный
Камень известняковый	т	0,28	0,3
Соляная кислота, конц	т	0,79	0,8
Едкий натрий	т	0,0003	0,0004
Фторогипс	т	0,03	0,03
Расход энергоресурсов на производство кальция хлористого жидкого			
Электроэнергия	кВт*ч/т	4,7	4,8
Пар	Гкал/т	0,02	0,03
Вода горячая	Гкал/т	0,01	0,02
Вода производственная	м ³ /т	0,01	0,04
Воздух сжатый	м ³ /т	37	64
Расход энергоресурсов на производство кальция хлористого гранулированного			
Электроэнергия	кВт*ч/т	100	110
Пар	Гкал/т	0,06	0,07
Вода горячая	Гкал/т	0,01	0,01
Вода производственная	м ³ /т	0,18	0,3
Воздух сжатый	м ³ /т	700	740
Природный газ	м ³ /т	200	230

Выбросы в атмосферу при производстве кальция хлористого приведены в Таблице 5.

Таблица 5

ВЫБРОСЫ В АТМОСФЕРУ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИЯ ХЛОРИСТОГО

Источники	Наименование	Метод очистки	Объем и (или) масса выбросов ЗВ после очистки (на 1 т продукции, кг/т), среднее
Узел растворения и фильтрации	карбонат кальция	абсорбция	0,011
Узел сушки	хлорид кальция	абсорбция	23,3
Узел грануляции	хлорид кальция	абсорбция	0,57

Заключение

Производство гранулированного хлорида кальция из отхода известнякового камня методом солянокислотного разложения на основе предложенных способов предотвращает сбрасывание твердых отходов (камни из внутренней части сита камней поз. L0206, песок из сита молока поз. L0204 и сита камней поз. L0206) в полигон твердых отходов, который пагубно влияет на окружающую природу.

Освобождает СП ООО «Кунградский содовый завод» от уплаты компенсационной выплаты, за сбрасывание твердых отходов. Полученный готовый продукт — гранулированный хлорид кальция (ГОСТ 450-77), может заменить то количество хлористого кальция, которые импортируются.

Источники:

1. Постоянный технологический регламент цеха обжига известняка и гашения извести СП ООО «Кунградский содовый завод».



2. Инструкция по контрольному анализу производства кальцинированной соды утвержденный 07.04.2021 г.
3. ГОСТ 20995-75. Дистиллированная вода.
4. ГОСТ 450-77. Технический хлорид кальция CaCl_2 .

*Работа поступила
в редакцию 14.12.2023 г.*

*Принята к публикации
22.12.2023 г.*

Ссылка для цитирования:

Вафаев О. Ш., Курбанова А. А. Производство гранулированного хлорида кальция из отхода известнякового камня методом солянокислотного разложения // Бюллетень науки и практики. 2024. Т. 10. №1. С. 36-42. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/98/04>

Cite as (APA):

Vafayev, O., & Kurbanova, A. (2024). Production of Granular Calcium Chloride From Waste Limestone Stone by Hydrochloric Acid Decomposition Method. *Bulletin of Science and Practice*, 10(1), 36-42. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/98/04>