

51. <http://www.ecosmep.com/cabecera/upload/fichas/Basf/SULFHIDRATO%20OCU%20ESCAMAS%2070-72.PDF>
52. General Quimica S.A. Sodium hydrosulfide [Электронный ресурс]. – [http://www.gequisa.es/media/productos/Sulfuro%20y%20Sulfhidrato/Inglés/MSDS\\_SULFHIDRATO%20SODICO\\_ENG\\_1\\_0.pdf](http://www.gequisa.es/media/productos/Sulfuro%20y%20Sulfhidrato/Inglés/MSDS_SULFHIDRATO%20SODICO_ENG_1_0.pdf)
53. Iran Sodium Sulfide Co (I.S.S.C.) [Электронный ресурс]. – <http://www.irss-co.com/Default.aspx?sbj=p4>
54. Qwadrimex [Электронный ресурс]. – <http://www.overlack.in.ua/files/1296121628.pdf>
55. Sulfhidrato de Sodio. Química Central de México [Электронный ресурс]. – <http://www.quicemex.com/es/pdf/52.pdf>.
56. ГОСТ 2263 – 79. Натр едкий технический. Технические условия.

УДК 661.842.321:62-404

**В.Н. Коробанов, канд. техн. наук, Н.М. Воробьева, И.С. Тулунов**  
(ГУ "НИОХИМ")

### **ТЕХНОЛОГИЯ ЖИДКОГО ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ ИЗ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ИЗВЕСТНЯКА ДЛЯ МАЛОТОННАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

*Досліджено процес одержання рідкого хлориду кальцію в періодичному режимі з розробленням раціональної схеми установки для умов Костянтинівського хімічного заводу (Донецька область)*

*Исследован процесс получения жидкого хлористого кальция в периодическом режиме с разработкой рациональной схемы установки для Константиновского химического завода (Донецкая область).*

*The process of the production of liquid calcium chloride in a batch mode with the development of a rational scheme for the installation of the Constantine chemical plant (Donetsk region).*

Ключевые слова: соляная кислота, известняк, раствор хлористого кальция, периодический режим.

Процесс получения хлористого кальция базируется на солянокислотном разложении известняка (мела) и предлагается для Константиновского химического завода, имеющего в производстве сульфата калия в качестве побочного продукта соляную кислоту. Утилизация соляной кислоты, спрос на которую в Украине ограничен, является актуальной проблемой для завода, так как позволяет увеличить выпуск высоколиквидного сульфата калия, являющегося бесхлорным калийным удобрением.

Одним из направлений утилизации соляной кислоты является получение хлористого кальция. Основные стадии технологического процесса включают [1]:

- разложение известняка (мела) соляной кислотой;
- нейтрализацию сырого раствора хлористого кальция известковым молоком, при которой происходит устранение избытка соляной кислоты и выделение в твердую фазу мелкодисперсных гидроксидов *Mg*, *Fe*, *Al*, силикатов *Ca*;
- фильтрацию раствора от шлама;

- транспортировку очищенного раствора на склад и удаление отфильтрованного шлама в накопитель.

Использование этой технологии в условиях непрерывного режима, применяемого в крупнотоннажных производствах, требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат.

Поэтому минимизация этих затрат является актуальной задачей, особенно для малотоннажных производств хлористого кальция.

В предлагаемой схеме предусматриваются следующие технологические решения:

- проведение в периодическом режиме в одном реакторе стадий разложения известняка, очистки сырого раствора хлористого кальция с получением затем очищенного товарного продукта без фильтрации путем отстаивания.

Для Константиновского химического завода разработана технологическая схема установки получения жидкого хлористого кальция, соответствующего ГОСТ 450-77 [2], в объеме 800 тонн в год из избыточной соляной кислоты и мела Райгородского мелового карьера Донецкой области.

Принципиальная схема установки по получению жидкого хлористого кальция представлена на рисунке.

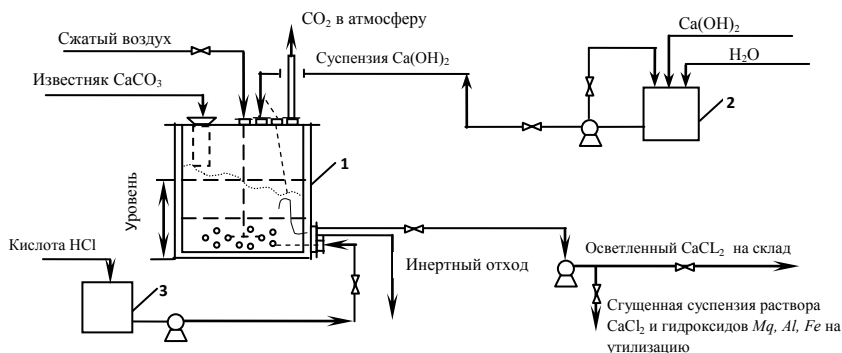


Рисунок. Принципиальная схема установки получения жидкого хлористого кальция

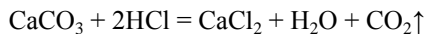
Получаемый по предлагаемой схеме жидкий хлористый кальций должен соответствовать требованиям ГОСТ 450-77 «Кальций хлористый технический. Технические условия» [2], представленным в табл. 1.

Таблица 1

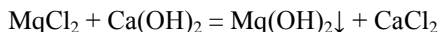
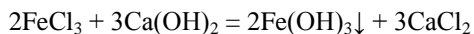
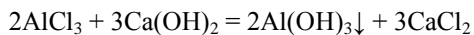
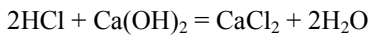
Наименование показателя	Норма
1. Внешний вид	Раствор желтовато-серого или зеленоватого цвета прозрачный или с легкой мутью
2. Массовая доля хлористого кальция, %, не менее	30
3. Массовая доля прочих хлоридов, в том числе $MgCl_2$ , в пересчете на $NaCl$ , %, не более	3
4. Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,15

Процесс получения на установке жидкого хлористого кальция – раствора с массовой долей  $\text{CaCl}_2$  от 30 % до 35 % включает периодически проводимые операции:

- разложение известняка ( $\text{CaCO}_3$ ) соляной кислотой по реакции:



- нейтрализация избыточной соляной кислоты в полученном растворе хлористого кальция известковым молоком с образованием нерастворимого осадка гидроксидов *Fe*, *Al*, *Mg*:



- осветление нейтрализованного раствора методом отстаивания осадка гидроксидов *Fe*, *Al*, *Mg* с получением товарного продукта;

- удаление из реактора нерастворимого осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и др. в виде сгущенного шлама.

Исходный сырьевой материал (известняк, мел) загружается в реактор разложения 1, после чего из емкости 3 производится постепенная подача соляной кислоты. Следует выдерживать соотношение загружаемых масс в соответствии с расчетом материального баланса.

Растворение карбонатного сырья соляной кислотой протекает с образованием сырого раствора хлористого кальция и газовой фазы, содержащей углекислый газ. Выделение газовой фазы приводит к образованию над раствором хлористого кальция пены. Установлено, что пенообразование зависит от размера кусков карбонатного сырья и скорости подачи кислоты. Так, при размере кусков мела от 20 мм до 25 мм и быстрой подаче требуемой по балансу кислоты в течение менее 1 часа объем пены превышает на 100 % объем раствора, а при увеличении времени подачи кислоты от 6 часов до 8 часов объем пены снижается до 20 % объема конечного раствора. При увеличении размера кусков мела от 50 мм до 60 мм пенообразование снижается и при подаче всей кислоты в течение от 3 часов до 4 часов объем пены не превышает 5 %. По данным лабораторных исследований, для уменьшения пенообразования процесс растворения должен осуществляться при равномерной подаче кислоты в течение от 6 часов до 8 часов.

После завершения реакции разложения в раствор хлористого кальция из бака 2 подается известковое молоко с массовой концентрацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  200 г/дм<sup>3</sup>. Для перемешивания в реактор также подается сжатый воздух. Протекание реакций очистки и их завершение фиксируется по контролю pH с достижением значения pH 9. После нейтрализации избыточной кислоты, массовая концентрация которой составляет от 5 г/дм<sup>3</sup> до 15 г/дм<sup>3</sup> HCl, и выделения примесей *Fe*, *Al*, *Mg* в виде осадка гидроксидов, производится осветление раствора в течение (15-16) часов. После отстаивания объемная доля осветленного кондиционного раствора, подлежащего транспортировке на склад, достигает от 40% до 60% от объема, занимаемого всей массой.

Осветленный раствор хлористого кальция откачивают на склад, а сгущенная суспензия гидроксидов *Fe*, *Al*, *Mg* идет на реализацию как товарный продукт [3] или при ограниченном объеме в шламонакопитель.

После этого процесс получения новой партии раствора хлористого кальция повторяется.

В лабораторных исследованиях по получению растворов жидкого хлористого кальция был использован известняк, имеющий химический состав, представленный в табл. 2.

Таблица 2

<b>Химический состав известняка</b>	
Наименование компонента	Массовая доля, %
CaCO <sub>3</sub>	94,7
CaO <sub>общ.</sub>	54,9
CaO <sub>акт.</sub>	1,4
MgO	1,0
SiO <sub>2</sub>	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
SO <sub>3</sub>	0,05
CO <sub>2</sub>	41,4
Потери при прокаливании	42,9

Известняк подвергался разложению технической соляной кислотой Константиновского химического завода, соответствующей требованиям ТУ 6-01-1149-79 и имеющей показатели, представленные в табл. 3.

Таблица 3

**Химический состав технической соляной кислоты  
Константиновского химического завода**

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Жидкость желтоватого цвета, без осадка и механических примесей
2. Массовая доля хлористого водорода, %	29,4
3. Массовая доля серной кислоты в пересчете на SO <sub>3</sub> , %	0,56
4. Массовая доля железа, %	0,0058

Результаты лабораторных экспериментов по получению жидкого хлористого кальция представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты лабораторных опытов по получению растворов  
хлористого кальция**

Условия проведения опыта				Характеристика осветленного раствора	
Длительность подачи HCl, мин.	Общее время разложения известняка, ч	Масса извести на нейтрализацию 1 дм <sup>3</sup> раствора, г	pH раствора после нейтрализации	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Массовая доля CaCl <sub>2</sub> , %
40	6	42,4	9,9	1,29	31,0
60	4	36,2	11	1,33	34,8
90	4	31,5	9	1,31	33,0

90	4	26,6	9,3	1,33	33,9
70	4	24,7	8,2 9,3	1,33	33,3
360	10	22,5	10,8	1,33	33,1
420	24	21,1	9,3	1,33	33,3
180	24	17,2	10,6	1,33	33,2

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментальными исследованиями подтверждена возможность создания на Константиновском химическом заводе малотоннажной установки получения в периодическом режиме жидкого хлористого кальция, соответствующего ГОСТ 450-77, из соляной кислоты и мела Райгородского мелового карьера Донецкой области.

2. Применение предлагаемой технологии жидкого хлористого кальция в периодическом режиме может представлять интерес для химических предприятий, имеющих избыточные объемы соляной кислоты.

### Литература

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч. I. / М.Е. Позин. – Л. : Химия, 1970. – 148 с.
2. ГОСТ 450-77 «Кальций хлористый технический. Технические условия».
3. Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка кальция хлористого с утяжелителем для нефтяной промышленности и технология его получения». – Харьков, Фонд НИОХИМ, 1987.

УДК 661.842.662:661.321

**Є.О. Михайлова канд. техн. наук (ХНЕУ), Н.Б. Маркова, І.В. Багрова, Ю.Г. Гавриш (НТУ«ХП»), В.О. Панасенко докт. техн. наук (ДУ «НІОХІМ»)**

### СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ РІДИННИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ

*Розглянуто екологічну проблему виробництва кальцинованої соди. Запропоновано спосіб утилізації дистилерної рідини шляхом одержання товарного продукту – хімічно осадженого карбонату кальцію, який широко застосовується у промисловості, сільському господарстві та інш. Приведені результати лабораторних досліджень процесу осадження та одержаних зразків карбонату кальцію.*

*Рассмотрена экологическая проблема производства кальцинированной соды. Предложен способ утилизации дистилерной жидкости путем получения товарного продукта – химически осажденного карбоната кальция, широко используемого в промышленности, сельском хозяйстве и др. Приведены результаты лабораторных исследований процесса осаждения и получения образцов карбоната кальция.*