Archive of SID

بررسی اثرهای کلسیم کربنات موجود در آهک بر خلوص و میزان تولید فراورده‌ی کلسیم هیپوکلریت

اسماعیل رضایی*+، مرجان قلی‌زاده

شیراز، مجتمع پتروشیمی شیراز، مرکز پژوهش، صندوق پستی ۱۱۱

چکیده: کلسیم هیپوکلریت، $Ca(ClO)_2$ با نام تجاری پرکلرین، یک اکسنده قوی است که برای ضد عفونی کردن آب آشامیدنی و آب استخرها جایگزین خوبی برای گاز کلر است. این ماده در واحد پرکلرین مجتمع‌های پتروشیمی شیراز، تبریز و اصفهان تولید می شود. مواد اولیه لازم برای تولید فراورده‌ی دانه ای سفید رنگ کلسیم هیپوکلریت ، شامل گاز کلر، سودسوزآور(سدیم هیدروکسید) و آهک پخته شده (CaO) است. هدف از این تحقیق، بررسی اثرهای کلسیم کربنات (موجود در آهک پخته) بر میزان خلوص کیک و فراورده‌ی نهایی و نیز فرایند خشک شدن فراورده‌ی پرکلرین است. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می دهد که با افزایش میزان کلسیم کربنات آهک مصرفی، میزان کلسیم کربنات در کیک و فراورده‌ی نهایی افزایش می یابد و در نتیجه میزان آب موجود در فراورده‌ی نهایی بیشتر شده و خلوص فراورده‌ی نهایی کاهش خواهد یافت.

واژه های کلیدی: کلسیم هیپوکلریت، کلسیم کربنات، گاز کلر، سودسوزآور، آهک.

KEY WORDS: *Calcium hypochlorite, Calcium carbonate, Chlorine gas, Sodium hydroxide, Lime.*

مقدمه

مطابق شکل ۱ که نمای ساده‌ای از یک واحد پر کلرین را نشان می‌دهد، آهک پخته در واحد شیرآهک خرد و آب‌دار شده و سپس به‌وسیله‌ی سیکلون‌های هوایی، آهک آب‌دار از ناخالصی‌ها که به‌طور عمده سنگ آهک است، جدا می‌شود که از آهک آب‌دار شده برای تهیه شیرآهک به عنوان یکی از مواد اولیه واکنش استفاده می‌شود:

$$CaO+H_2O\rightarrow Ca(OH)_2$$

در واحد واکنش، مواد اولیه شامل: شیرآهک، کلر گازی و سود سوزآور در سه راکتور C.F.S.T.R که به صورت سری قرار دارند، واکنش داده و اسلاری تشکیل شده به واحد صاف‌کردن فرستاده می‌شود. واکنش در راکتورها به این شرح است:

در راکتور اول:

$$۲Ca(OH)_۲+۲Cl_۲\rightarrow Ca(ClO)_۲+CaCl_۲+۲H_۲O$$

در راکتورهای دوم و سوم:

$$۲Ca(OH)_۲+۲Cl_2\rightarrow Ca(ClO)_۲+CaCl_۲+۲H_۲O$$

$$۲NaOH+Cl_۲\rightarrow NaOCl+NaCl+H_۲O$$

$$۲NaOCl+CaCl_۲\rightarrow Ca(ClO)_۲+2NaCl$$

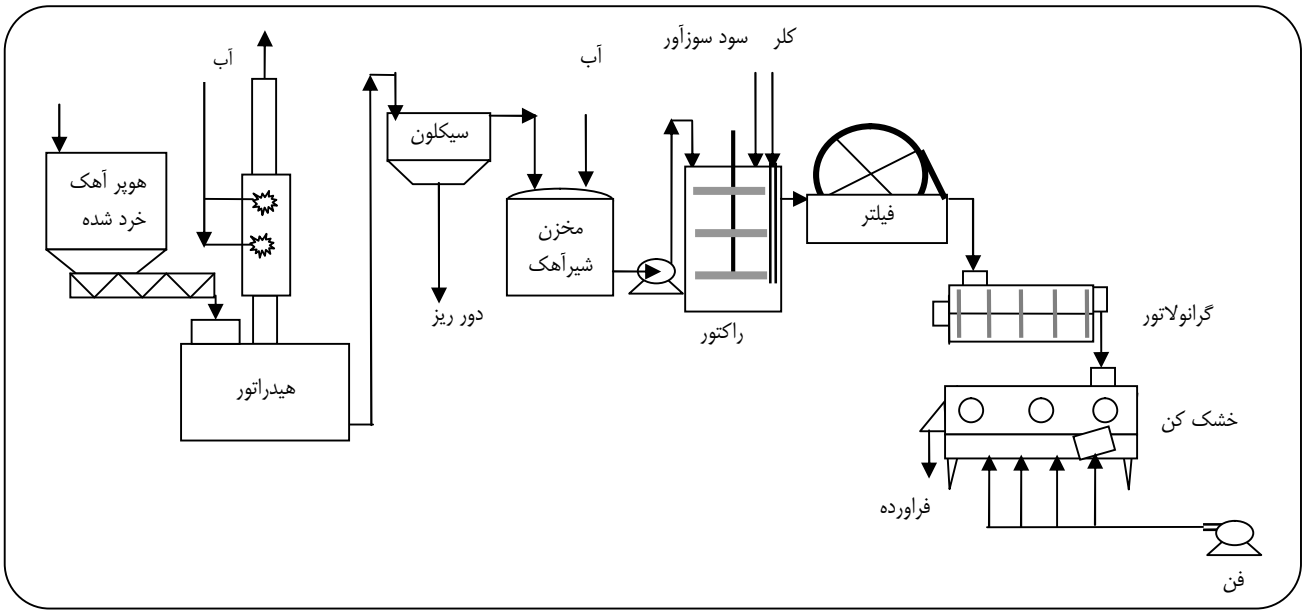
در واحد صاف‌کردن، فاز جامد از فاز محلول جدا شده و کیک پرکلرین تشکیلی به واحد دانه بندی فرستاده می شود. در گرانولاتور کیک حاصل از واحد صاف کردن با پودر پرکلرین

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: rezaie456@yahoo.com

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱ـ نمای ساده واحد تولید پرکلرین.

برگشتی مخلوط شده و دانه های گرانول کلسیم هیپوکلریت تولید می‌کند [۱، ۲، ۴ و ۵].

روش تحقیق

اثر خلوص آهک روی میزان کلسیم کربنات کیک و فراورده

در تحقیق حاضر بیش از ۴۲۰ داده آزمایشگاهی استفاده شده که مطابق آنها میزان کلسیم کربنات کیک تشکیل شده در واحد صاف‌کردن و میزان کلسیم کربنات در فراورده‌ی نهایی در مقایسه با خلوص آهک پخته شده مصرفی آورده شده است.

لازم به ذکر است برای دستیابی به اطلاعات آماری دقیق تر به دلیل تفاوت زمانی ورود آهک کلوخه به واحد شیرآهک و مصرف آهک آب‌دار در واحد واکنش، از داده های آزمایشگاهی متوسط حسابی گرفته شده و نتیجه‌ها در جدول ۱ آمده است.

با استفاده از اطلاعات جدول ۱، اثر خلوص آهک روی میزان کلسیم کربنات کیک و فراورده‌ی نهایی بررسی شده و در شکل‌های ۲ و ۳ آمده است. مطابق این شکل‌ها با افزایش خلوص آهک (افزایش درصد CaO آهک) میزان کلسیم کربنات کیک و فراورده‌ی نهایی کاهش می یابد. قابل ذکر است کلسیم کربنات موجود در شیرآهک مصرفی در واکنش شرکت نکرده و به عنوان ماده خنثی عمل می کند.

با انجام رگراسیون خطی داده‌ها، معادله‌های خطها در شکل‌های ۲ و ۳ به‌دست آمده است [۳ و ۷]:

$$Y_1 = -0/28471 \times X_1 + 29/34 \quad (1)$$

$$Y_2 = -0/12806 \times X_1 + 12/62801 \quad (2)$$

در این معادله‌ها X_1 درصد خلوص آهک مصرفی و Y_1و Y_2 به‌ترتیب درصد کلسیم کربنات در فراورده‌ی نهایی و کیک هستند.

اثر خلوص آهک روی فرایند خشک شدن فراورده

خشک کنی که برای خشک کردن فراورده‌ی کلسیم هیپوکلریت به‌کار می رود از نوع خشک کن با بستر سیال همراه با لرزاننده است. با افزایش دمای خشک کن، دمای فراورده‌ی خروجی از آن افزایش یافته و بهتر خشک می‌شود [۲].

شرایط دمای عملیاتی برای خشک کردن فراورده‌ی کلسیم هیپوکلریت بین ۵۰ تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. اگر دمای فراورده‌ی خروجی بالاتر از ۶۵ درجه سانتی‌گراد برود، احتمال تجزیه شدن آن افزایش می یابد و در صورتی‌که دمای فراورده‌ی خروجی کمتر از ۵۰ درجه سانتی‌گراد شود، موجب بروز اشکال‌های فرایندی متفاوتی مانند: گرفتگی مسیرها و خطرهای ناشی از آن می‌شود. به همین دلیل سعی می شود دمای فراورده‌ی خروجی بین این دو دما کنترل شود [۲ و ۵].

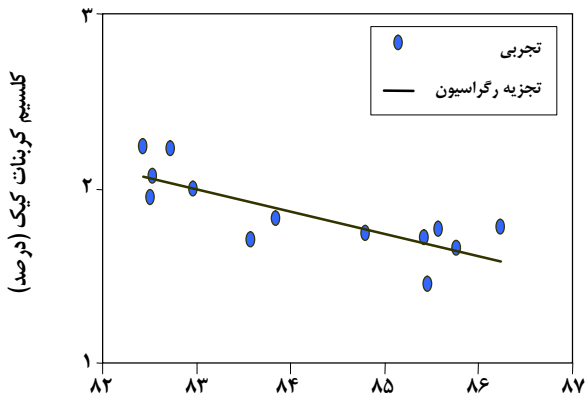
اگر فراورده‌ها با شرایط یکسان وارد خشک کن شوند و شرایط دمایی عملیاتی نیز برای آنها متفاوت باشد، فراورده‌ای که دارای دمای خروجی زیادتر است، رطوبت بیشتری را از دست می‌دهد و

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱ـ اثرهای خلوص آهک روی میزان کلسیم کربنات کیک و فراورده‌ی پرکلرین.

درصد کلسیم کربنات کیک Y_2	درصد کلسیم کربنات فراورده Y_1	درصد خلوص آهک X_1
۱/۷۷	۵/۱	۸۶/۲۴
۱/۶۵	۴/۸۴	۸۵/۷۶
۱/۷۶	۵/۰۶	۸۵/۵۷
۱/۴۵	۵/۱۹	۸۵/۴۶
۱/۷۲	۴/۶۷	۸۵/۴۲
۱/۷۴	۴/۹۷	۸۴/۸
۱/۸۲	۵/۹	۸۳/۸۵
۱/۷	۴/۹۲	۸۳/۵۸
۱/۹۹	۵/۶۱	۸۲/۹۷
۲/۲۳	۵/۹۸	۸۲/۷۳
۲/۰۷	۵/۹۳	۸۲/۵۳
۱/۹۵	۵/۶۸	۸۲/۵۱
۲/۲۴	۶/۱۶	۸۲/۴۳

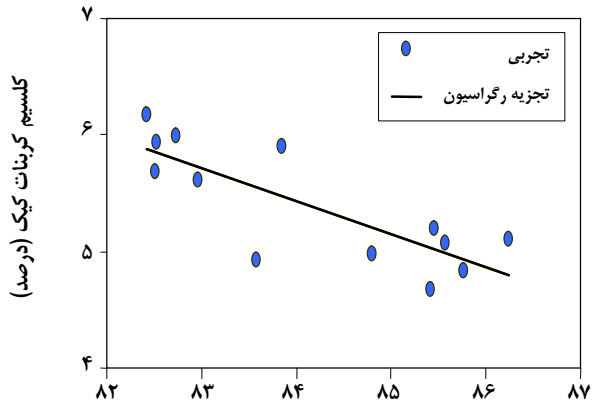


شکل ۲ـ اثر خلوص آهک روی میزان کلسیم کربنات کیک.

خلوص آن بالاتر می رود. به همین دلیل برای نشان دادن اثر کلسیم کربنات بر خشک شدن فراورده، با استفاده از داده های آزمایشگاهی ، داده هایی از فراورده‌ی گرم خروجی از خشک کن را که در یک گستره دمایی محدود و معین قرار دارند، انتخاب و در جدول ۲ ارایه شده است [۲، ۳، ۶ و ۸].

جدول ۲ـ اثر خلوص آهک روی خلوص و خشک شدن فراورده.

درصد خلوص فراورده Y_3	درصد رطوبت فراورده Y_4	دمای فراورده (°C)	درصد خلوص آهک X_2
۶۶/۴	۸/۳	۵۳/۴	۸۶/۶۳
۶۷/۵	۶/۵	۵۶/۸	۸۶/۲
۶۶/۳	۸/۵	۵۵/۱	۸۵/۷
۶۷/۴	۷/۳	۵۵	۸۵/۷
۶۵	۹/۸	۵۳/۹	۸۵/۶۷
۶۵/۸	۹/۲	۵۳/۴	۸۵/۴۳
۶۶/۶	۸/۱	۵۳/۴	۸۵/۲۷
۶۶/۵	۸/۶	۵۶/۱	۸۵/۰۳
۶۳/۶	۱۱/۴	۵۵/۹	۸۴/۱
۶۵	۹/۱	۵۶/۷	۸۳/۶۷
۶۴	۱۰/۱	۵۶/۲	۸۳/۵
۶۰/۹	۱۴/۳	۵۴/۱	۸۲/۰۷
۶۲	۱۳/۴	۵۳/۳	۸۲/۰۳



شکل ۳ـ اثر خلوص آهک روی میزان کلسیم کربنات فراورده.

در جدول ۲، اثر خلوص آهک بر خلوص فراورده و میزان رطوبت فراورده‌ی نهایی نشان داده شده است که در شکل‌های ۴ و ۵ آمده است. مطابق این شکل‌ها با افزایش خلوص آهک، خلوص فراورده‌ی نهایی افزایش می یابد و همچنین با افزایش خلوص آهک، میزان رطوبت فراورده کاهش پیدا می کند.

www.SID.ir

Archive of SID

با انجام رگراسیون خطی داده ها معادله‌های زیر برای خطوط در شکل‌های ۳ و ۴ به‌دست آمده است [۳ و ۷]:

$$Y_{۳} = ۱/۲۳۱۵۵۳ \times X_{۲} - ۳۹/۱۴۹۳ \quad (۳)$$

$$Y_{۴} = -۰/۸۶۸۳۲ \times X_{۲} + ۸۲/۴۰۱۳ \quad (۴)$$

در این رابطه‌ها $X_{۲}$ خلوص آهک مصرفی و $Y_{۳}$ و $Y_{۴}$ به‌ترتیب خلوص فراورده‌ی نهایی و میزان رطوبت فراورده‌ی نهایی هستند. قابل ذکر است که در جدول‌های ۱ و ۲ خلوص، میزان رطوبت و میزان کلسیم کربنات موجود در فراورده‌ی نهایی مشخص است و سایر عنصرهای تشکیل دهنده فراورده که در جدول‌های بالا آورده نشده اند، به‌تقریب ثابت هستند.

با استفاده از معادله‌های (۱) و (۲) و جدول ۲، دو نمونه فراورده انتخاب گردیده، خلوص، رطوبت و اختلاف بین خلوص و رطوبت آنها را به‌دست می‌آید. همچنین با استفاده از معادله‌ی (۳) و جدول ۲، مقدار کلسیم کربنات و تفاوت بین آنها را محاسبه می‌شود که در جدول ۳ ارایه شده است.

مطابق جدول ۳ تفاوت بین خلوص دو فراورده در حدود ۵/۵ درصد است و این افت خلوص در حدود ۱/۵ در صد مربوط به افزایش کلسیم کربنات در فراورده‌ی نهایی است و بقیه آن مربوط به افزایش رطوبت فراورده‌ها (حدود ۴ در صد) است.

روش آزمایش

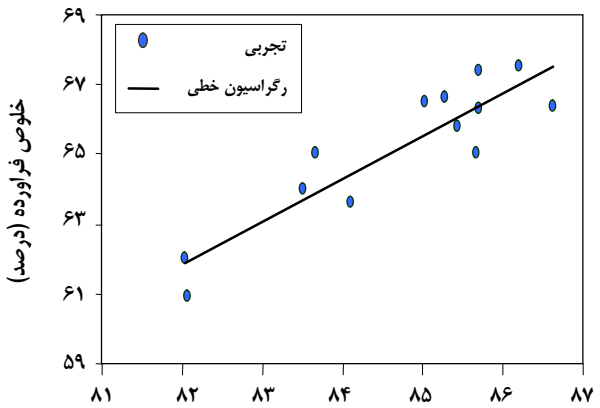
روش انجام آزمایش‌ها مربوط به تعیین خلوص آهک ورودی، خلـوص فـراورده‌ی کلسیم هیپوکلـریت ، میـزان کلسیم کربنـات کیک و فراورده و همچنین رطوبت فراورده‌ی نهایی در کتابچه آزمایش‌های شرکت سازنده واحد (دنورا) آمده است [۲].

نتیجه‌گیری نهایی

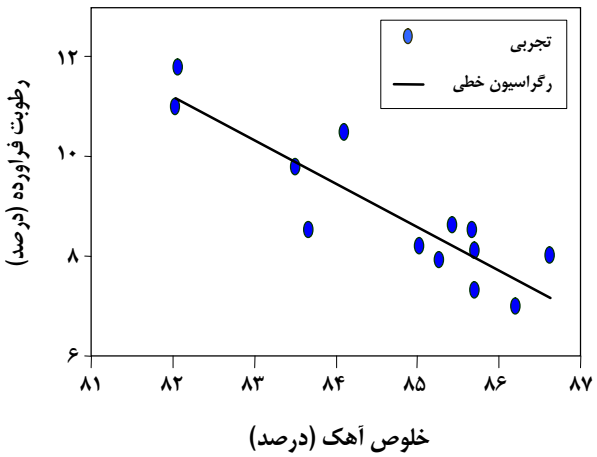
با توجه به نتیجه‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده و موردهای ذکر شده می‌توان گفت که با افزایش کلسیم کربنات در آهک مصرفی، میزان کلسیم کربنات موجود در کیک حاصل از واحد صاف کردن و همچنین فراورده‌ی نهایی افزایش می یابد و این افزایش کلسیم کربنات در فراورده‌ی نهایی موجب کاهش سرعت تبخیر رطوبت از فراورده می شود. با توجه به این‌که زمان اقامت فراورده در خشک کن ثابت است (شدت جریان جریان حجمی و حجم خشک کن ثابت است) رطوبت فراورده‌ی نهایی افزایش می‌یابد. برای افزایش خلوص فراورده در حالتی کـه میـزان کلسیم

جدول ۳ـ تفاوت خلوص بین دو فراورده.

نمونه	درصدخلوص آهک	درصد خلوص فراورده	درصد رطوبت فراورده	درصد کلسیم کربنات فراورده
۱	۸۶/۶۳	۶۷/۵۴	۷/۲	۴/۶۸
۲	۸۲/۰۳	۶۱/۸۷	۱۱/۱	۵/۹۸



شکل ۴ـ اثر خلوص آهک روی خلوص فراورده.



شکل ۵ ـ اثر خلوص آهک روی میزان رطوبت فراورده.

کربنات فراورده بالاست، می‌بایستی شدت جریان حجمی فراورده به خشک کن کاهش یابد. در این صورت زمان اقامت فراورده، در خشک کن افزایش می یابد و فراورده بهتر خشک می‌شود. به‌دلیل کاهش شدت جریان فراورده‌ی ورودی به خشک‌کن برای افزایش خلوص فراورده، از میزان تولید کاسته می شود. بهترین راه

www.SID.ir

Archive of SID

برای بالا نگه داشتن تولید و خلوص فراورده در صورتی که آهک ورودی به واحد دارای میزان کلسیم کربنات بالا باشد، این است که ابتدا شدت جریان حجمی آهک ورودی به هیدراتور کاهش یابد، که در نتیجه آن زمان بیشتری برای جدا سازی ذره‌های کلسیم کربنات در سیکلون‌های هوایی وجود خواهد داشت و همچنین دیافراگم‌های روی سر سیکلون‌ها بسته شوند تا ذره‌های کلسیم کربنات بیشتری جدا شوند. این دو عمل موجب می شود که کلسیم کربنات کمتری به واحد واکنش و در نهایت به فراورده‌ی نهایی وارد شود و در نتیجه فراورده‌ی نهایی در خشک‌کن بهتر خشک می‌شود.

تشکر قدردانی

نویسندگان مقاله بدین‌وسیله از کلیه عزیزانی که در جمع‌آوری اطلاعات همکاری و هم فکری کردند، به‌ویژه آقای مهندس محمد رستگاریان که رهنمودهای ارزشمند ایشان موجب نوشتن این مقاله شد تشکر و قدردانی نموده و همچنین از همکاران محترم آزمایشگاه و بهره برداری واحد پرکلرین که همکاری خوبی داشتند تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۸٤/ ۹/۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۵/ ۲/٤

مراجع

[1] Murakami,T.,Kikuchi, M., Igawa, K., Tsuchiya, S., A New Method for the Preparation of Calcium Hypochlorite Dihydrate Crystal, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **27** (3), p.428 (1994).

[2] Manual Operation Of Calcium Hypochlorite Plant, Denora Company(1992).

[3] Perry, R.C., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", Sixth Ed., McGraw Hill Published, New York, (1985).

[4] Austin, T.G., "Shreve's Chemical Process Industries", Fifth Ed., McGraw Hill Published,(1984).

[5] Thomas,W.J. and Staniataw Portalski, Thermodynamics in Perchlorine Synthesis, *Ind. Eng. Chem.*, **50** (6), p. 947 (1982).

[6] Snell, D., Clifford, F., Hilton, L., "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Second Ed., John Wiley and Sons, Inc., Vo. 7, (1974).

[7] Withe, G., Clifford, F., "Handbook of Chlorination", First Ed., Reinhold Published,(1972).

[8] Warren L. Mc Cabe and Julian C. Smith, "Unit Operation of Chemical Engineering", Third Edition, (1976).

www.SID.ir