

2. Хмелев, Н.Н. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве [Текст] / В.Н. Хмелев, Г.В. Леонов, Р.В. Барсуков. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та. – 2007. – 400 с.
3. Кудимов, Ю.Н. Электроразрядные процессы в жидкости и кинетика экстрагирования биологически активных компонентов. Часть 1. Ударные волны и кавитация [Текст] / Ю.Н. Кудимов, В.Т. Казуб, Е.В. Голов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2002. – Т. 8, №2. – С. 253-264.
4. Ивченко, В.М. Кавитационная технология [Текст] / В.М. Ивченко, В.А. Кулагин, А.Ф. Немчин; под ред. акад. Г.В. Логвиновича; – Красноярск: Изд-во КГУ, 1990. – 200 с.
5. Балабышко, А.М. Гидромеханическое диспергирование [Текст] / А.М. Балабышко, А.И. Зимин, В.П. Ружицкий. – М.: Наука, 1998. – 330 с.

Abstract

The article represents the results of the study of the interaction of fatty acids salts as components of wastewater with calcium hydroxide in the cavitation fields which were excited in the hydrodynamic cavitator of fluid type. The potentiometry method revealed that in the cavitation fields the fullness of usage of calcium hydroxide has been much higher than at the mechanical mixing of the reaction system. The method of infrared spectrographic analysis of the products of interaction of calcium hydroxide with sodium stearate at different hydrodynamic conditions confirmed almost complete conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the cavitation fields. The article analyses the system of interconnected physical and chemical processes during the interaction of calcium hydroxide with sodium stearate in the cavitation fields, and the cause-and-effect relations between them. The role of the cumulative effect, caused by the cavitation was noted in the intensification of the interaction between these reagents. The effect of flotation of the poorly soluble calcium stearate was revealed after the treatment of the reaction system in the hydrodynamic cavitator.

Keywords: cavitation, cavitator, calcium hydroxide, activation, fatty acids salts, stearate, potentiometry, flotation

У статті розглянуті відходи содового виробництва, способи переробки хлориду кальцію, застосування випарних апаратів при виробництві хлориду кальцію з відходів содового виробництва. Доводиться доцільність застосування багатокорпусної випарної установки з примусовою циркуляцією розчину при виробництві хлориду кальцію

Ключові слова: випарний апарат, примусова циркуляція, хлорид кальцію, відходи, сода

В статье рассмотрены отходы содового производства, способы переработки хлорида кальция, применение выпарных аппаратов при производстве хлорида кальция из отходов содового производства. Доказывается целесообразность применения многокорпусной выпарной установки с принудительной циркуляцией раствора при производстве хлорида кальция

Ключевые слова: выпарной апарат, принудительная циркуляция, хлорид кальция, отходы, сода

УДК 661.321

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫПАРНЫХ АППАРАТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Я. О. Магеря*

Контактный тел.: 093-419-77-79

E-mail: yano4ka_kp@mail.ru.

В. П. Михайличенко

Кандидат технических наук, доцент*

Контактный тел.: (057) 707-62-57

С. А. Гринь

Кандидат технических наук, доцент*

Контактный тел.: (057) 707-62-57

*Кафедра химической техники и

промышленной экологии

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

1. Введение

Безотходное или малоотходное производство – основная цель современной промышленности. Содовое

производство не является исключением. Сейчас себе трудно представить какую-нибудь отрасль, где бы не применялась сода или продукты из неё. Крупнейшими потребителями соды являются такие отрасли, как хи-

мическая, пищевая, металлургическая и другие [1, 3]. Но как и значительная часть производств, содовое производство имеет большое количество отходов. Достаточно большую часть этих отходов возможно переработать в выпарных аппаратах, поэтому исследование данных аппаратов является актуальной темой.

2. Цель работы

Состоит в исследовании и анализе отходов содового производства, а также получения хлорида кальция с применением выпарных аппаратов.

3. Основная часть

В первую очередь рассмотрим более подробно побочные продукты содового производства. В традиционной технологии соды на 1 тонну продукта приходится следующие отходы:

- хлоридные стоки, содержащие около 115–125 г/л CaCl_2 , 55–58 г/л NaCl и 20–25 г/л взвеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 и CaSO_4 – около 9,1 м³;
- шлам от очистки рассола, содержащий 250–300 г/л взвеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 0,1 м³, шлам дистилляции;
- недопал при обжиге мела или известняка, отделяемый в процессе получения известковой суспензии и содержащий CaCO_3 , CaO и золу топлива, около 55 кг.

В так называемые производственные отходы переходит весь содержащийся в сырье кальций, хлор и около 1/3 натрия. В пересчете на твердое состояние при производстве 1 т кальцинированной соды в отходах содержится около 1 т CaCl_2 , 0,5 т NaCl , 200 кг шлама и 55 кг недопала [1–3, 5].

Отходы содового производства сбрасываются в шламонакопители (так называемые "белые моря"), занимающие сотни гектаров земельных угодий и требующие для своего строительства и содержания очень больших капитальных затрат. Кроме того, систематическое накопление жидкости создает дополнительный напор на противофильтрационный экран, что увеличивает ее инфильтрацию из накопителя. При этом возникает угроза загрязнения подземных вод в районе шламонакопителей и попадания вредных веществ в источники водоснабжения, в том числе и питьевого, что может нанести необратимый ущерб как окружающей среде, так и здоровью человека [6].

Большую часть хлоридных стоков составляет CaCl_2 , в связи с этим его переработка является одним из главных вопросов переработки отходов содового производства. Что же представляет собой хлорид кальция и где его можно применять после того, как получим его из отходов содового производства?

Хлорид кальция CaCl_2 образует белые кристаллы кубической формы с плотностью 2,51 г/см³. Плавится при 772°C. Сильно гигроскопичен, на воздухе расплывается. Равновесная относительная влажность воздуха над $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при 20°C равна 22%, при 50°C – 17%, а над $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ при 10°C – 38%, при 20°C – 32,3%, при 24,5°C – 31%. Высушивание гранулирован-

ным хлоридом кальция при 25°C позволяет понизить влажность газа до 0,14 – 0,25 г воды в 1 л [7].

Переработанный и очищенный CaCl_2 используют в пищевой промышленности при производстве сыра, творога, сухого молока, джема, желе, мармелада, консервированных овощей и фруктов в качестве пищевой добавки Е-509 (хлористый кальций или хлорид кальция), при экстракции масел, а также в производстве хлорида бария, некоторых красителей, для коагуляции латекса, в химико-фармацевтической промышленности, при обработке сточных вод, в системах для кондиционирования воздуха [4].

Получение товарного хлорида кальция из дистиллерной жидкости содового производства заключается в последовательном выпаривании дистиллерной жидкости от концентрации ~ 10% CaCl_2 до 67%. Для получения кристаллического CaCl_2 используют вакуум-выпарные аппараты, обогреваемые паром, сушилку - в распылительных колоннах и др.

При выпаривании не очищенной от ионов SO_4^{2-} и OH^- дистиллерной жидкости в выпарном аппарате с естественной циркуляцией коэффициент теплопередачи за 92 ч снижается на 40% от своего первоначального значения. Опыт был выполнен с дистиллерной жидкостью следующего состава (в г/л): 122,7 – CaCl_2 , 62,84 – NaCl , 0,93 – CaSO_4 , 1,21 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; плотность 1,134 г/см³. Выпаривание с принудительной циркуляцией при скорости жидкости в трубах ~3,5 м/сек и при добавке кристаллической затравки в виде гипса (3 – 6% от веса жидкости) не предотвращает инкрустирования греющих поверхностей сульфатом кальция. Однако производительность аппарата при этом увеличивается в ~3 раза, а продолжительность работы до чистки – в ~2 раза. Интенсивность зарастания греющей поверхности и твердость образующейся корки сульфатов (состоящей из гипса, полугидрата сульфата кальция или ангидрита) сильно зависит от температурного режима выпарки. На некоторых содовых заводах выпаривают неочищенную дистиллерную жидкость, останавливая аппарат для удаления инкрустации после 25 – 35 суток непрерывной работы [8].

Осветленную дистиллерную жидкость выпаривают обычно в многокорпусных выпарных аппаратах. По достижении концентрации ~40% CaCl_2 выделяется в осадок почти вся содержащаяся в жидкости поваренная соль. Она может быть возвращена в производство соды при условии тщательной отмывки от CaCl_2 (во избежание увеличения расхода соды на стадии предварительной очистки рассола NaCl). Отфугованная от маточного раствора, промытая и высушенная поваренная соль очень чиста и пригодна для пищевых целей (если дистиллерная жидкость предварительно не обрабатывалась хлоридом бария). Попутное получение чистой пищевой поваренной соли является важным условием рентабельности производства хлорида кальция [8].

Из выше сказанного можно сделать вывод, что для переработки отходов содового производства, а именно получения очищенного хлорида кальция, целесообразнее применять многокорпусные выпарные установки с принудительной циркуляцией.

Выпарные аппараты с принудительной циркуляцией применяют для уменьшения инкрустации и повышения коэффициента теплопередачи. Применение

принудительной циркуляции целесообразно при выпаривании кристаллизующихся растворов (сокращаются простои во время очистки аппарата) и при выпаривании вязких растворов (что при естественной циркуляции требует наличия большой разности температур). На рис. 1 показан типовой выпарной аппарат, снабженный наружной циркуляционной трубой 3.

Циркуляция жидкости производится пропеллерным или центробежным насосом 2. Свежий раствор подается в нижнюю часть кипятыльника, а упаренный раствор отводится из нижней части сепаратора. Уровень жидкости поддерживается несколько ниже верхнего обреза кипятыльных труб. Поскольку вся циркуляционная система почти полностью заполнена жидкостью, работа насоса затрачивается не на подъем жидкости, а лишь на преодоление гидравлических сопротивлений. Давление внизу кипятыльных труб больше, чем вверху, на величину давления столба жидкости в трубах плюс их гидравлическое сопротивление. Ввиду этого на большей части высоты кипятыльных труб жидкость не кипит, а перегревается по сравнению с температурой кипения, соответствующей давлению в сепараторе. Закипание происходит только на небольшом участке верхней части трубы. Количество перекачиваемой насосом жидкости во много раз превышает количество испаряемой воды; поэтому отношение массы жидкости к массе пара в парожидкостной смеси, выходящей из кипятыльных труб, очень велико.

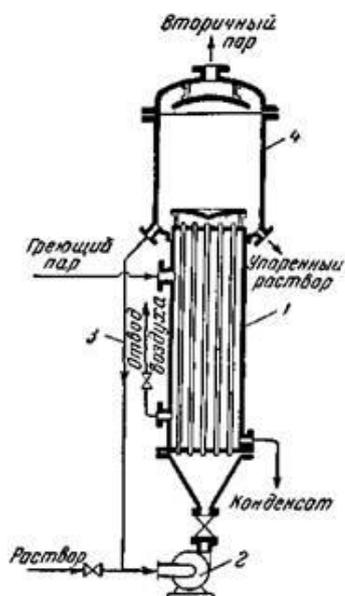


Рис. 1. Выпарной аппарат с принудительной циркуляцией: 1 — кипятыльник; 2 — циркуляционный насос; 3 — циркуляционная труба; 4 — сепаратор

Скорость циркуляции жидкости в кипятыльных трубах принимают равной 1,5-3,5 м/с. Скорость циркуляции определяется производительностью циркуляционного насоса и не зависит от уровня жидкости и парообразования в кипятыльных трубах. Поэтому аппараты с принудительной циркуляцией пригодны при работе с малыми разностями температур между греющим паром и раствором (3-5° С) и при выпари-

вании растворов с большой вязкостью, естественная циркуляция которых затруднительна.

Достоинствами аппаратов с принудительной циркуляцией являются высокие коэффициенты теплопередачи (в 3 – 4 раза больше, чем при естественной циркуляции), а также отсутствие загрязнений поверхности теплообмена при выпаривании кристаллизующихся растворов и возможность работы при небольших разностях температур.

Недостаток этих аппаратов – необходимость расхода энергии на работу насоса [9].

Объединение выпарных аппаратов в многокорпусные установки позволяет существенно снизить расходы пара, потому что в многокорпусной выпарной установке вторичный пар каждого корпуса (кроме последнего) используется для обогрева следующего корпуса. Давление от корпуса к корпусу уменьшается так, чтобы температура кипения раствора в каждом корпусе была ниже температуры насыщения пара, обогревающего этот корпус.

Применение многокорпусных выпарных установок дает значительную экономию пара. Если приблизительно принять, что с помощью 1 кг греющего пара в однокорпусном аппарате выпаривается 1 кг воды, то в многокорпусной выпарной установке на 1 кг греющего пара, поступившего в первый корпус, приходится количество килограммов выпаренной воды, равное числу корпусов, т. е. расход греющего пара на выпаривание 1 кг воды обратно пропорционален числу корпусов.

Так, в двухкорпусной выпарной установке одним килограммом греющего пара, поступившим в первый корпус, выпаривается в нем 1 кг воды, а образовавшимся при этом одним килограммом вторичного пара выпаривается во втором корпусе еще 1 кг воды; таким образом, всего на 1 кг греющего пара выпаривается 2 кг воды, а расход пара на 1 кг выпариваемой воды составляет 0,5 кг. Аналогично можно найти, что расход греющего пара на 1 кг выпариваемой воды в трехкорпусной выпарной установке составляет 0,33 кг, в четырехкорпусной – 0,25 кг и т. д.

Действительный расход греющего пара на 1 кг выпариваемой воды несколько выше.

В многокорпусных выпарных установках экономия пара достигается за счет увеличения поверхности теплообмена.

В зависимости от способа подачи раствора различают следующие основные схемы многокорпусных выпарных установок: прямоточные, противоточные и параллельные. Для выпаривания хлорида кальция лучше применять противоточную схему подачи раствора, т. к. этот метод имеет ряд преимуществ: не происходит значительного падения коэффициента теплопередачи в корпусе с наиболее концентрированным раствором и коэффициенты теплопередачи мало изменяются по корпусам., кроме того, при противоточном питании количество воды, выпариваемой в последнем корпусе, меньше, чем при прямоточном питании, что уменьшает нагрузку на конденсатор (при выпарке в вакууме) [10].

При схеме с противоточным питанием слабый раствор подается в последний корпус, из него в предпоследний и т. д.; следовательно, раствор и вторичный пар движутся из корпуса в корпус в противоположных направлениях. Так как в этом случае раствор поступает из корпуса с меньшим давлением в корпус с более

высоким давлением, то для передачи раствора между корпусами устанавливаются насосы, что является неотъемлемой частью принудительной циркуляции раствора.

4. Выводы

При производстве соды образуется большое количество отходов, а именно: в пересчете на твердое состояние при производстве 1 т кальцинированной соды в отходах содержится около 1 т CaCl_2 , 0,5 т NaCl , 200 кг шлама и 55 кг недопала. В связи с тем, что хлорид кальция занимает большую часть отходов, его переработка является одним из основных способов переработки отходов содового производства. Чаще всего отходы содового производства сбрасываются в шламонакопители,

которые только засоряют окружающую среду и не приносят дохода, предложенный способ получения хлорида кальция позволит не только очистить шламонакопители, но производить товарный хлорид кальция, что существенно может повысить рентабельность содового производства. Для выпаривания CaCl_2 были предложены многокорпусные выпарные аппараты с принудительной циркуляцией раствора, имеющие ряд преимуществ при выпаривании хлорида кальция. Применение принудительной циркуляции позволяет увеличить производительность аппарата в ~3 раза, продолжительность работы до чистки – в ~2 раза. Многокорпусные выпарные установки позволяют экономить греющий пар, за счет использования вторичного пара для обогрева последующих корпусов, что значительно снижает затраты на производство хлорида кальция.

Литература

1. Ткач, Г.А. Производство соды по малоотходной технологии [Текст]: монография / Г.А. Ткач, В.П. Шаповрев, В.М. Титов – Х.: ХГПУ, 1998. – 429 с.
2. Зайцев, И.Д. Производство соды [Текст]: И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач, Н.Д. Стоев. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
3. Шокин, И.Н. Технология соды [Текст]: Учебное пособие для вузов / И.Н. Шокин, С.А. Крашенинников – М.: Химия, 1975. – 287 с.
4. Беньковский, С. И. Технология содопродуктов [Текст]: С. И. Беньковский, С. М. Круглый, С. К. Секованов – М.: Химия, 1972. – 352 с.
5. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений [Текст]: учебник для техникумов / Е.Я. Мельников, В.П. Салтанова, А.М. Наумова, Ж.С. Блинова – М.: Химия, 1983. – 432 с.
6. Родионов, А. И. Технологические процессы экологической безопасности [Текст]: учебник для студентов технических и технологических специальностей / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, В. Г. Систер – 3 - изд., перераб. и доп. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
7. Химия и технология редких и рассеянных элементов [Текст]: монография / под ред. Большакова К.А. – 2-ое изд. – М.: Высшая школа, 1976. – 320 с.
8. Позин, М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) [Текст] / М.Е. Позин. – 4-ое изд. – Л.: Химия, 1974. – 792 с.
9. Попов, Н.П. Выпарные аппараты в производстве минеральных удобрений [Текст] / Н.П. Попов. – Л.: Химия, 1974. – 128 с.
10. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической технологии [Текст] / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. – М.: ГОСХИМИЗДАТ, 1962. – 846 с.

Abstract

The article deals with questions of low-waste and non-waste creation technologies in multitonnage soda production. Analysis of waste water in the production of soda shows that the main type of pollution is calcium chloride. Utilization of calcium chloride gives the opportunity to reduce ponds - storages ("white seas"), and the refined calcium chloride produced is used in metallurgical, chemical, food (in the production of cheese, yogurt, milk, jam, jelly, marmalade, canned vegetables and fruit as a food additive E-509 (calcium chloride), with the extraction of oil), and other industries. Producing of refined calcium chloride from distilled liquid soda production with 67 % of calcium chloride by evaporating is considered in this article. The implementation of process is recommended to fulfill in evaporators of multi-units. The schemes of multi-evaporator systems that significantly reduce the amount of heating steam are dealt with. It is proposed to use the counter-movement scheme medium, since this method has several advantages: there is no significant drop in heat transfer coefficient in shell with the most concentrated solution, and the heat transfer coefficients change a little in the cases, at counter-feeding the amount of water evaporated in the last case is less than at direct-feeding and it results in less load on condensor (at vacuum evaporation). It is shown that the application of the evaporator with forced circulation increases capacity of unit in ~ 3 times, and the duration of work to the cleaning in ~ 2 times.

Keywords: evaporator, forced circulation, calcium chloride, waste, soda