

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

اسماعیل رضایی\*<sup>+</sup>، مرجان قلی‌زاده

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

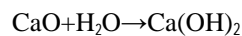
**چکیده:** کلسیم هیپوکلریت،  $Ca(ClO)_2$  با نام تجاری پرکلرین، یک اکسندۀ قوی است که برای ضد عفونی کردن آب آشامیدنی و آب استخرها جایگزین خوبی برای گاز کلر است. این ماده در واحد پرکلرین مجتمع‌های پتروشیمی شیراز، تبریز و اصفهان تولید می‌شود. مواد اولیه لازم برای تولید فراورده‌ی دانه ای سفید رنگ کلسیم هیپوکلریت، 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 به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش میزان کلسیم کربنات آهک مصرفی، میزان کلسیم کربنات در کیک و فراورده‌ی نهایی افزایش می‌یابد و در نتیجه میزان آب موجود در فراورده‌ی نهایی بیشتر شده و خلوص فراورده‌ی نهایی کاهش خواهد یافت.

**واژه‌های کلیدی:** کلسیم هیپوکلریت، کلسیم کربنات، گاز کلر، سودسوزآور، آهک.

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

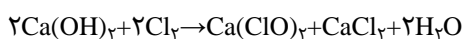
## مقدمه

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 به وسیله‌ی سیکلون‌های هوایی، آهک آبدار از ناخالصی‌ها که به طور عمدۀ سنگ آهک است، جدا می‌شود که از آهک آبدار شده برای تهیه شیرآهک به عنوان یکی از مواد اولیه واکنش استفاده می‌شود:

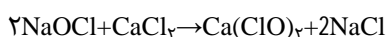
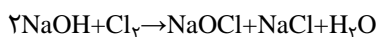
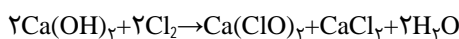


در واحد واکنش، مواد اولیه شامل: شیرآهک، کلر گازی و سود سوزآور در سه راکتور C.F.S.T.R که به صورت سری قرار دارند، واکنش داده و اسلاری تشکیل شده به واحد صاف کردن فرستاده می‌شود. واکنش در راکتورها به این شرح است:

در راکتور اول:



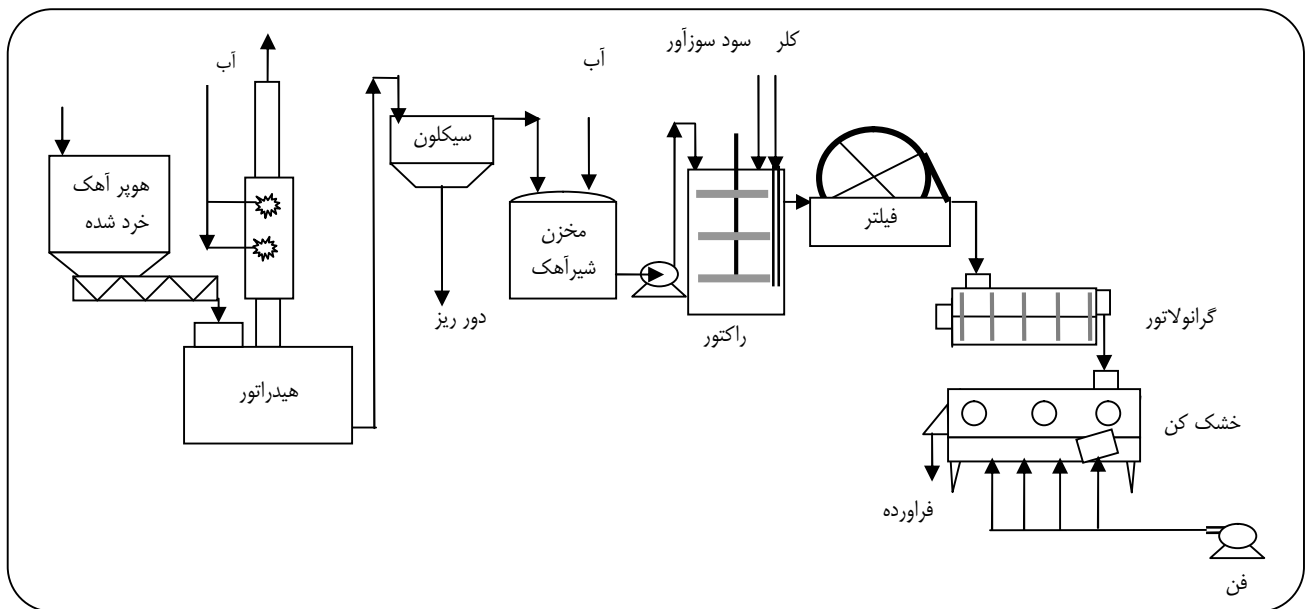
در راکتورهای دوم و سوم:



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

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: rezaie456@yahoo.com



شکل ۱- نمای ساده واحد تولید پرکلرین.

$$Y_1 = -0.28471 \times X_1 + 29.334 \quad (1)$$

$$Y_2 = -0.12806 \times X_1 + 12.62801 \quad (2)$$

در این معادله‌ها  $X_1$  درصد خلوص آهک مصرفی و  $Y_1$  و  $Y_2$  به ترتیب درصد کلسیم کربنات در فرآورده‌ی نهایی و کیک هستند.

### اثر خلوص آهک روی فرایند خشک شدن فرآورده

خشک کنی که برای خشک کردن فرآورده‌ی کلسیم هیپوکلریت به کار می‌رود از نوع خشک کن با بستر سیال همراه با لرزاننده است. با افزایش دمای خشک کن، دمای فرآورده‌ی خروجی از آن افزایش یافته و بهتر خشک می‌شود [۲].

شرایط دمای عملیاتی برای خشک کردن فرآورده‌ی کلسیم هیپوکلریت بین ۵۰ تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. اگر دمای فرآورده‌ی خروجی بالاتر از ۶۵ درجه سانتی‌گراد برود، احتمال تجزیه شدن آن افزایش می‌یابد و در صورتی که دمای فرآورده‌ی 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 می‌شود دمای فرآورده‌ی خروجی بین این دو دما کنترل شود [۲ و ۵].

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

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

### روش تحقیق

#### اثر خلوص آهک روی میزان کلسیم کربنات کیک و فرآورده

در تحقیق حاضر بیش از ۴۲۰ داده آزمایشگاهی استفاده شده که مطابق آنها میزان کلسیم کربنات کیک تشکیل شده در واحد صاف کردن و میزان کلسیم کربنات در فرآورده‌ی نهایی در مقایسه با خلوص آهک پخته شده مصرفی آورده شده است. لازم به ذکر است برای دستیابی به اطلاعات آماری دقیق‌تر به دلیل تفاوت زمانی ورود آهک کلوخه به واحد شیرآهک و مصرف آهک آب‌دار در واحد واکنش، از داده‌های 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 فرآورده‌ی 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 فرآورده‌ی نهایی کاهش می‌یابد. قابل ذکر است کلسیم کربنات موجود در شیرآهک مصرفی در واکنش شرکت نکرده و به عنوان ماده خنثی عمل می‌کند.

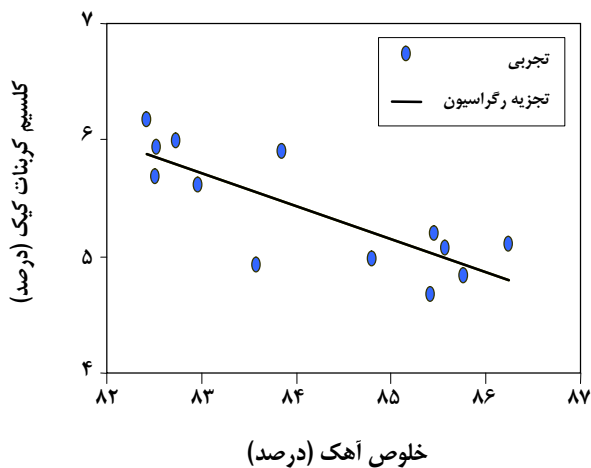
با انجام رگرسیون خطی داده‌ها، معادله‌های خط‌ها در شکل‌های ۲ و ۳ به دست آمده است [۳ و ۷]:

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

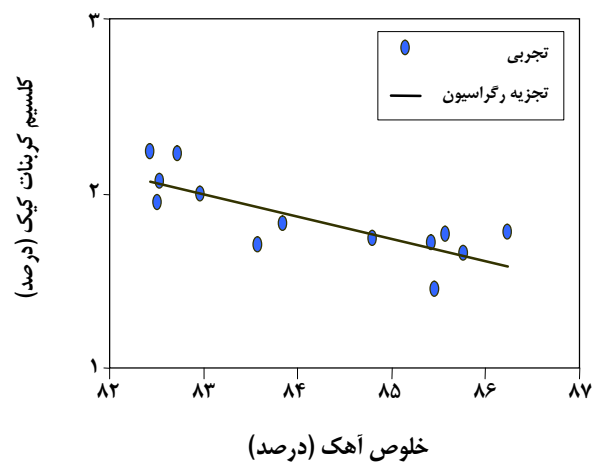
درصد خلوص آهک $X_2$	دمای فراورده ( $^{\circ}C$ )	درصد رطوبت فراورده $Y_2$	درصد خلوص فراورده $Y_3$
۸۶٫۶۳	۵۳٫۴	۸٫۳	۶۶٫۴
۸۶٫۲	۵۶٫۸	۶٫۵	۶۷٫۵
۸۵٫۷	۵۵٫۱	۸٫۵	۶۶٫۳
۸۵٫۷	۵۵	۷٫۳	۶۷٫۴
۸۵٫۶۷	۵۳٫۹	۹٫۸	۶۵
۸۵٫۴۳	۵۳٫۴	۹٫۲	۶۵٫۸
۸۵٫۲۷	۵۳٫۴	۸٫۱	۶۶٫۶
۸۵٫۰۳	۵۶٫۱	۸٫۶	۶۶٫۵
۸۴٫۱	۵۵٫۹	۱۱٫۴	۶۳٫۶
۸۳٫۶۷	۵۶٫۷	۹٫۱	۶۵
۸۳٫۵	۵۶٫۲	۱۰٫۱	۶۴
۸۲٫۰۷	۵۴٫۱	۱۴٫۳	۶۰٫۹
۸۲٫۰۳	۵۳٫۳	۱۳٫۴	۶۲

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

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



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



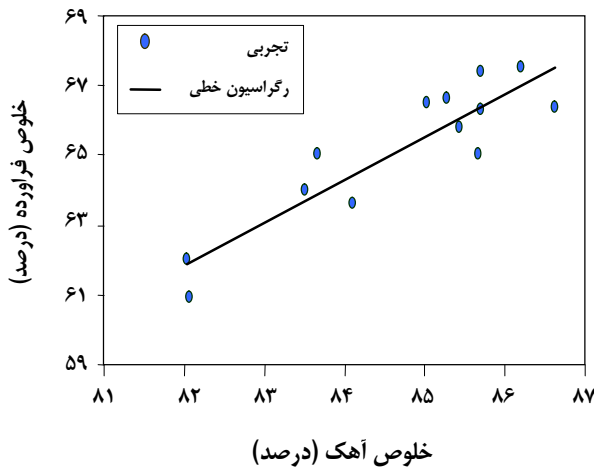
شکل ۲- اثر خلوص آهک روی میزان کلسیم کربنات کیک.

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 می‌یابد و همچنین با افزایش خلوص آهک، میزان رطوبت فراورده کاهش پیدا می‌کند.

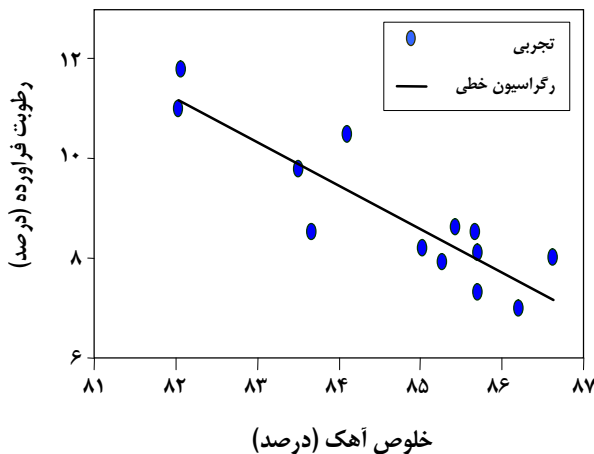
خلوص آن بالاتر می‌رود. به همین دلیل برای نشان دادن اثر کلسیم کربنات بر خشک شدن فراورده، با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی، داده‌هایی از فراورده‌ی گرم خروجی از خشک کن را که در یک گستره دمایی محدود و معین قرار دارند، انتخاب و در جدول ۲ ارائه شده است [۲، ۳، ۶ و ۸].

جدول ۳- تفاوت خلوص بین دو فراورده.

نمونه	درصد خلوص 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 ۴- اثر خلوص آهک روی خلوص فراورده.



شکل ۵- 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 می‌یابد و فراورده بهتر خشک می‌شود. به دلیل کاهش شدت جریان فراورده‌ی ورودی به خشک‌کن برای افزایش خلوص فراورده، از میزان تولید کاسته می‌شود. بهترین راه

با انجام رگرسیون خطی داده‌ها معادله‌های زیر برای خطوط در شکل‌های ۳ و ۴ به دست آمده است [۳ و ۷]:

$$Y_3 = 1,231553 \times X_4 - 39,1493 \quad (3)$$

$$Y_4 = -0,86832 \times X_4 + 82,4013 \quad (4)$$

در این رابطه‌ها  $X_4$  خلوص آهک مصرفی و  $Y_3$  و  $Y_4$  به ترتیب 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 نشده‌اند، به تقریب 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 به دست 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 درصد مربوط به افزایش کلسیم کربنات در فراورده‌ی نهایی است و بقیه آن مربوط به افزایش رطوبت فراورده‌ها (حدود ۴ درصد) است.

## روش آزمایش

روش انجام آزمایش‌ها مربوط به تعیین خلوص آهک ورودی، خلوص فراورده‌ی کلسیم هیپوکلریت، میزان کلسیم کربنات 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 به دست 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 می‌یابد و این افزایش کلسیم کربنات در فراورده‌ی نهایی موجب کاهش سرعت تبخیر رطوبت از فراورده می‌شود. با توجه به این که 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 که میزان کلسیم

### تشکر قدردانی

نویسندگان مقاله بدین وسیله از کلیه عزیزانی که در جمع آوری اطلاعات همکاری و هم فکری کردند، به ویژه 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 می نمایند.

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 ذره های کلسیم کربنات در سیکلون های هوایی وجود خواهد داشت و همچنین دیافراگم های روی سر سیکلون ها بسته شوند تا ذره های کلسیم کربنات بیشتری جدا شوند. این دو عمل موجب می شود که کلسیم کربنات کمتری به واحد واکنش و در نهایت به فراورده ی نهایی وارد شود و در نتیجه فراورده ی نهایی در خشک کن بهتر خشک می شود.

تاریخ دریافت: ۱۴/۹/۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۵/۲/۴

### 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).