

## TECHNOLOGICAL CALCULATIONS FOR THE PRODUCTION OF LIQUID CHLORINE CALCIUM DEFOLIANT

**Polvonov Khurshid Madaminovich**

**Fergana Polytechnic Institute, Associate Professor of the Department of  
Chemistry and Chemical Technology**

### **Annotation**

Based on technological research on the study of physico-chemical properties, filterability of solutions and pulp of sodium chlorate-chloride and calcium chlorate, processes of concentration, cooling of solutions and crystallization of salts, optimal conditions for obtaining concentrated liquid calcium chlorate defoliant and crystalline calcium chlorate have been established.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Проведение дефолиации хлопчатника является одним из важных условий успешной и качественной уборки урожая хлопка-сырца в доморозный период. После дефолиации хлопчатника улучшается аэрация воздуха и тепла, проникновение света в междурядье, в результате чего создаются благоприятные условия для их раннего созревания и раскрытия. Благодаря дефолиации улучшается производительность сбора урожая. Однако, в нашей Республике отсутствует производство эффективных дефолиантов, получаемых полностью на основе местного сырья. И эта проблема является весьма актуальной. Производимый в Республике и используемый в сельском хозяйстве хлорат магниевый дефолиант содержит в своем составе 36-38% действующего вещества и 11% - физиологически неэффективных хлоридов магния и натрия [1]. Поэтому норма его расхода велика, кроме того для производства хлората магния используется хлористый магний (бишофит), завозимый из Туркмении за валюту. Это приводит к повышению стоимости дефолианта.

Известно, что наиболее вредным и объемным отходом производства кальцинированной соды аммиачном способом является дистиллерная суспензия, образующаяся в количестве 8-10 м<sup>3</sup> на 1 тонну соды. Это предопределено самой существующей технологией, по которой невозможно достичь полного использования сырья. Дистиллерная суспензия представляет собой раствор хлоридов кальция и натрия, гидроксида и сульфата кальция с общим массовым содержанием компонентов 15-16%.

Одним из перспективных способов утилизации дистиллерной жидкости является ее использование в качестве сырья для получения концентрированного хлората кальциевого дефолианта.

На основе вышеизложенного можно сделать вывод, о том, что наиболее перспективным решением экологических проблем содовой промышленности является утилизация ее отходов путем получения высококачественных товарных продуктов, в частности эффективного хлорат кальциевого дефолианта, используемого для дефолиации хлопчатника.

При производстве соды на Кунградском содовом заводе Республики Узбекистан в качестве отхода образуется достаточное количество раствора хлорида кальция. Производство хлората натрия хорошо освоено на АО «Ферганаазот». Вышеизложенное обуславливает целесообразность получения концентрированного по действующему веществу, хлорат кальциевого дефолианта конверсией хлорида кальция хлоратом натрия.

**Цель исследования.** Целью настоящей работы явилось физико-химическое обоснование, установление оптимальных технологических параметров, разработка технологической схемы и норм технологического режима получения концентрированного жидкого и твердого хлорат кальциевого дефолианта на основе жидкого отхода содового производства.

**Методы исследования:** Двойные, тройные и четверные взаимные системы исследовали визуально-политермическим и изотермическим методами растворимости. При количественном химическом анализе жидких и твердых фаз были использованы общеизвестные методы аналитической химии. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-05, термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик-Эрдей. Измерение вязкости исследуемых растворов проводили с помощью вискозиметра типа ВПЖ, удельную массу растворов исследуемых растворов определяли пикнометрическим методом.

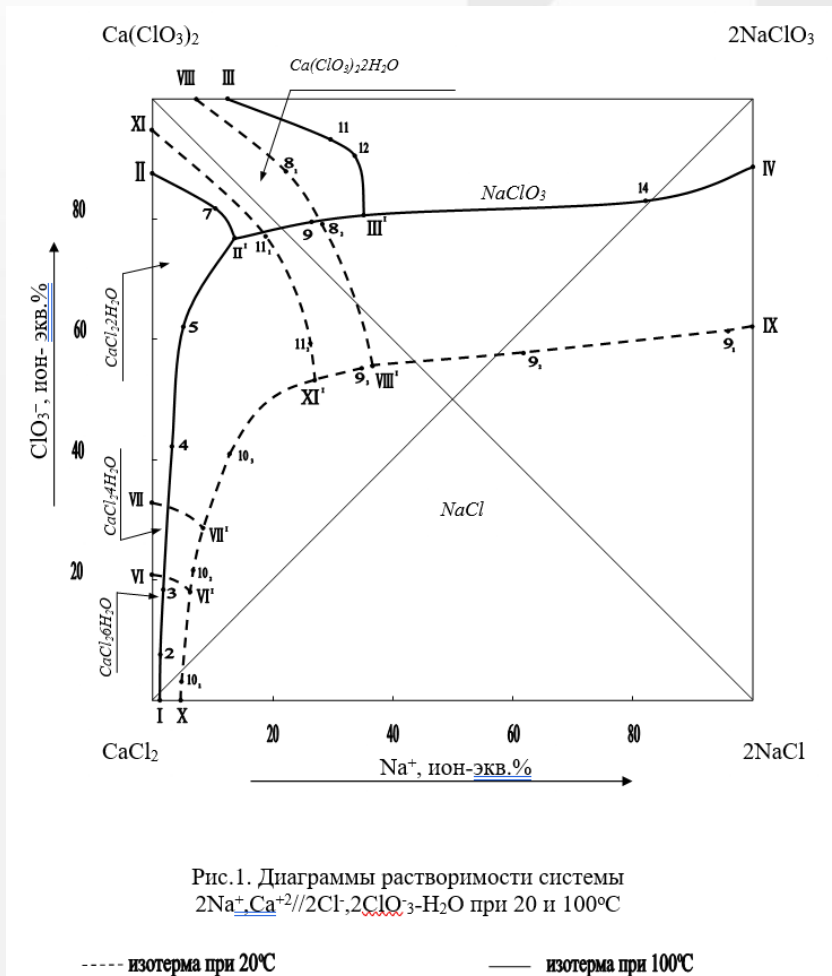
Измерение рН растворов хлората кальция и полученного дефолианта проводили на рН – метре 121-В с использованием платиновых электродов типа ЭПВ-1 в качестве индикатора.

### **Результаты исследования**

- раскрытие особенностей взаимодействия, получение данных по растворимости в водных системах, состоящих из хлоратов и хлоридов кальция и натрия для обоснования и выявления оптимальных условий создания концентрированного хлорат кальциевого дефолианта;
- анализ новых данных по разработке научных и технологических основ получения дешевого, концентрированного хлорат кальциевого дефолианта;
- разработка новых технических решений по созданию технологии получения концентрированного хлорат кальциевого дефолианта на основе

жидкого отхода содового производства и хлората натрия.

Растворимость в четверной взаимной системе  $2\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} // 2\text{Cl}^-, 2\text{ClO}_3^-, \text{H}_2\text{O}$  изучена при 20 и 100°C. Построены изотермические диаграммы растворимости данной системы (рис.1). На диаграмме четверной взаимной системы  $2\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} // 2\text{Cl}^-, 2\text{ClO}_3^-, \text{H}_2\text{O}$  разграничены поля кристаллизации исходных компонентов и гидратных форм хлоридов и хлоратов кальция. Установлено, что наибольшую часть диаграммы растворимости занимает поле кристаллизации хлорида натрия, которое возрастает с повышением



температуры. Это обуславливает возможность выделения хлорида натрия в твердую фазу при 100°C. Полученные результаты указывают на целесообразность проведения процесса конверсии при 90-100°C.

Приводим расчет получения жидкого хлорат кальциевого дефолианта и твердого хлората кальция путем конверсии хлорированного щелока дистиллерной жидкости с хлоратом натрия.

Диаграмма для обоснования процесса конверсии хлорированного щелока с хлоратом натрия представлена на рисунке 2. При смешивании хлората натрия с хлорированным щелоком, содержащие эквимольное количество хлорида кальция при 100°C образуется пульпа, состав которой на рисунке 2 определяется точкой «П<sub>100</sub>». Координаты пульпы «П<sub>100</sub>» по индексу Енеке в ион-эquiv. на 1 моль солей соответствуют  $2\text{Na}^+ - 0,4852; \text{Ca}^{2+} - 0,5148; 2\text{Cl}^- - 0,4853; 2\text{ClO}_3^- - 0,5147; \text{H}_2\text{O} - 6,6731$ .

Общее уравнение процесса конверсии выражается равенством:

$$a \cdot (26,61\% \text{ CaCl}_2 + 8,15\% \text{ Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2,73\% \text{ NaCl} + 62,51\% \text{ H}_2\text{O}) + b \cdot \text{NaClO}_3 =$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ ME «P}_{100}\text{»} \\ 2\text{Na}^+ - 0,4852 \\ \text{Ca}^{2+} - 0,5148 \\ 2\text{Cl}^- - 0,4853 \end{array} \right.$$

Отсюда  $a=0,5579$ ;  $b=0,4421$ .

Значит при смешивании и упаривании до насыщения при  $100^\circ\text{C}$   $0,5579$  молей хлорированного щелока с  $0,4421$  молями хлората натрия образуется 1МЕ (молярная единица) пульпы «P<sub>100</sub>» с осадками хлорида натрия. После разделения пульпы на твердую и жидкую фазу получаем хлорид натрия и раствор, координаты которого на рис.4.4 соответствуют точке «P<sub>100</sub>»:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ ME «P}_{100}\text{»} \\ 2\text{Na}^+ - 0,4852 \\ \text{Ca}^{2+} - 0,5148 \\ 2\text{Cl}^- - 0,4853 \\ 2\text{ClO}_3^- - 0,5147 \end{array} \right. = x \cdot \text{NaCl} + z \cdot \text{H}_2\text{O} + \left\{ \begin{array}{l} a \text{ ME «P}_{100}\text{»} \\ 2\text{Na}^+ - 0,2142 \\ \text{Ca}^{2+} - 0,7858 \\ 2\text{Cl}^- - 0,2143 \\ 2\text{ClO}_3^- - 0,7857 \end{array} \right.$$

Составляем частные уравнение по катионам, анионам и воде:

$$\begin{array}{l} 2\text{Na}^+ - 0,4852 = x + a \cdot 0,2142 \\ \text{Ca}^{2+} - 0,5148 = a \cdot 0,7858 \\ 2\text{Cl}^- - 0,4853 = x + a \cdot 0,2143 \\ 2\text{ClO}_3^- - 0,5147 = a \cdot 0,7857 \end{array}$$

После решения частных уравнений находим:  $a=0,6551$ ;  $x=0,3449$ ;  $z=3,4552$ . Таким образом, выпаривается 3,4525 молей воды и при фильтрации пульпы состава « $\Pi_{100}$ » выделяется 0,3449 молей хлорида натрия, образуется 0,6551 МЕ раствора « $P_{100}$ ». После охлаждения до  $20^\circ\text{C}$  раствора « $P_{100}$ » с температурой  $100^\circ\text{C}$  образуется 0,6551 МЕ пульпы « $\Pi_{20}$ » с осадками хлората натрия. Координаты этой пульпы соответствуют координатам раствора « $P_{100}$ ». Конечный состав вновь образующегося раствора определяется продолжением линии  $\text{NaClO}_3 - \text{«}P_{100}\text{»}$  в точке « $P_{20}$ » (рис.2).

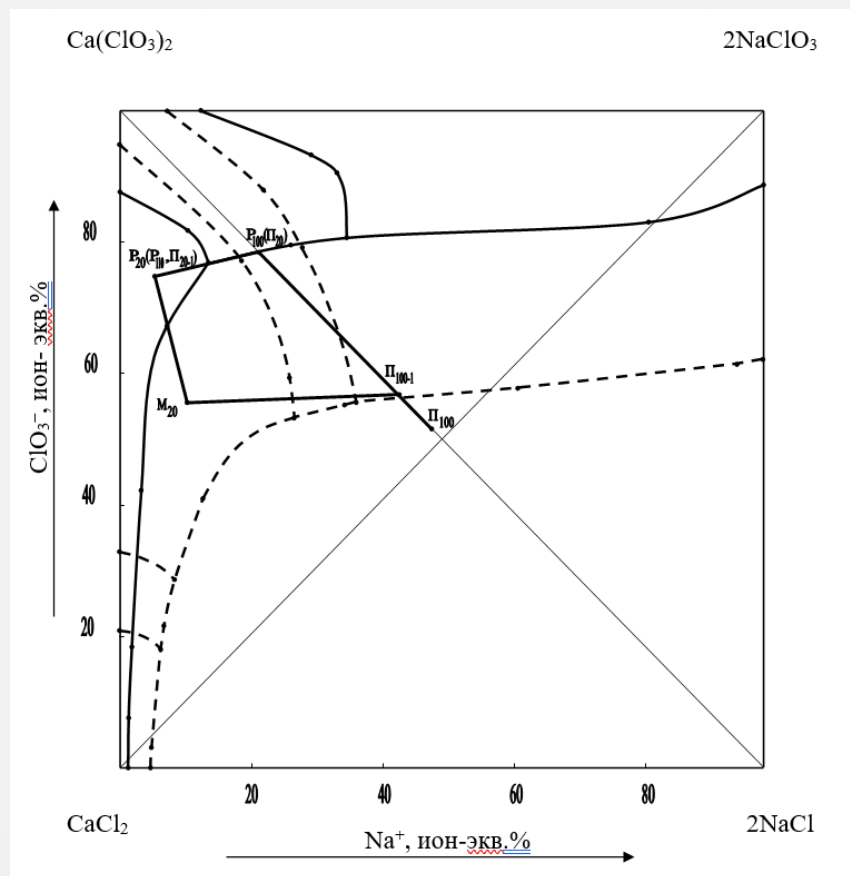
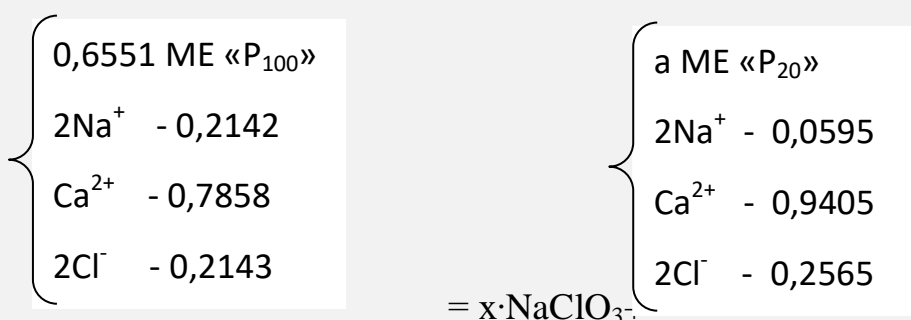


Рис. 2. Диаграмма для обоснования процесса получения жидкого хлорат-хлорид кальциевого дефолианта и кристаллического хлората кальция.

Координаты раствора «P<sub>20</sub>» в ион-эквивалентах 1 моль солей соответствует 2Na<sup>+</sup> - 0,0595; Ca<sup>2+</sup> - 0,9405; 2Cl<sup>-</sup> - 0,2565; 2ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> - 0,7435; H<sub>2</sub>O - 5,8796.

Уравнение процесса охлаждения 0,6551 ME раствора «P<sub>100</sub>» от 100°C до 20°C:



Составляем частные уравнение по катионам, анионам и воде:

$$2\text{Na}^+ - 0,2142 \cdot 0,6551 = x + a \cdot 0,0595$$

$$\text{Ca}^{2+} - 0,7858 \cdot 0,6551 = a \cdot 0,9405$$

$$2\text{Cl}^- - 0,2143 \cdot 0,6551 = a \cdot 0,2565$$

$$2\text{ClO}_3^- - 0,7857 \cdot 0,6551 = x + a \cdot 0,7435$$

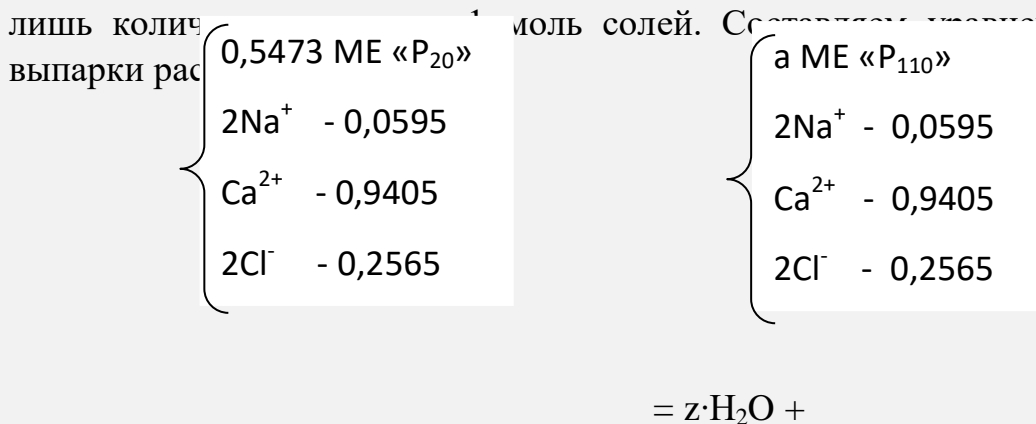
После решения частных уравнений находим: a=0,5473; x=0,10776.

Значит при охлаждении 0,6551 МЕ раствора «P<sub>100</sub>» от 100°C до 20°C образуется 0,6551 МЕ пульпы «П<sub>20</sub>», которая при фильтрации разделяется на 0,10776 молей хлората натрия и 0,5473 МЕ раствора «P<sub>20</sub>», содержащего 53,25% хлората кальция, 7,58% хлорида кальция, 2,41% хлорида натрия и 36,75% воды. Полученный раствор представляет собой прозрачный раствор со слегка желтоватым оттенком с температурой кристаллизации +8°C и является готовым жидким хлорат-хлорид кальциевым дефолиантом.

Для получения кристаллического двухводного хлората кальция необходимо удалить часть воды из 0,5473 МЕ раствора «P<sub>20</sub>». В связи с этим изучен процесс выпарки 0,5473 МЕ раствора «P<sub>20</sub>» при температурах его кипения в зависимости от продолжительности процесса (рис.3).

Полученные данные показывают, что по мере концентрирования раствора «P<sub>20</sub>» с удалением воды повышается температура его кипения. Установлено, что после удаления 41,98-42,12% воды относительно общего содержания его в исходном 0,5473 МЕ растворе «P<sub>20</sub>» образуется 0,5473 МЕ «P<sub>110</sub>». Температура кипения раствора повышается с 100°C до 110°C. Продолжительность удаления воды практически составляет 23-25 минут.

Координаты солевой части этого раствора по ион-эквиваленту на 1 моль солей одинаковы с координатами 0,5473 МЕ раствора «P<sub>20</sub>». Изменяется лишь количество солей. Составом уравнение процесса



Решение составленных частных уравнений по катиону, аниону и воде показывает, что a=0,5473; z=1,3550. Значит выпарка 1,3550 молей воды из 0,5473 МЕ раствора «P<sub>20</sub>» приводит к образованию нового 0,5473 МЕ раствора «P<sub>110</sub>», охлаждение которого с 110°C до 20°C приводит к образованию пульпы «П<sub>20-1</sub>» с осадками двухводного хлората кальция.

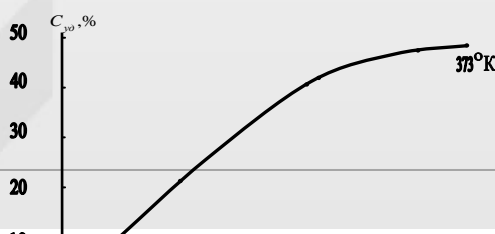
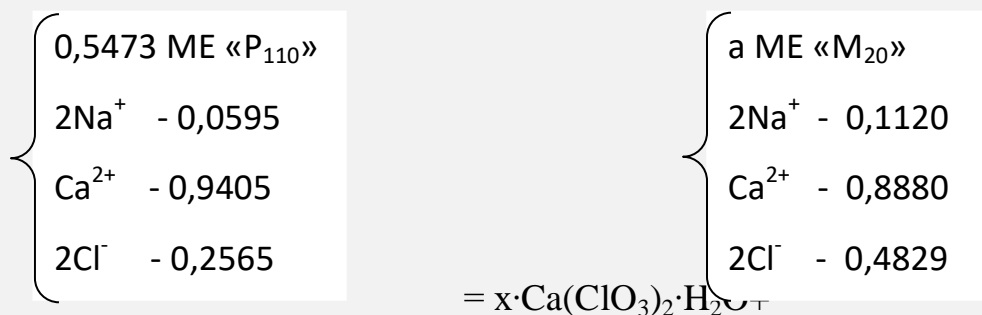


Рис.3. Кинетические кривые удаления воды из раствора «P<sub>20</sub>».

Координаты этой пульпы на рисунке 2 соответствуют координатам 0,5473 МЕ раствора «P<sub>110</sub>». Разделение пульпы на твердую и жидкую фазу фильтрацией приводит к выделению кристаллического двухводного хлората кальция и маточного щелока «M<sub>20</sub>», возвращаемого в первоначальный цикл конверсии.

Составляем уравнение процесса охлаждения 0,5473 МЕ раствора «P<sub>100</sub>»:



После составления и решения частных уравнений по воде и каждому индивидуальному иону определяем  $a=0,2907$ ;  $x=0,2566$ . Таким образом, после охлаждения 0,5473 МЕ раствора «P<sub>110</sub>» и фильтрации образующейся 0,5473 МЕ пульпы «P<sub>20-1</sub>» получим 0,2566 молей двухводного хлората кальция и 0,2907 МЕ раствора «M<sub>20</sub>», который является обратным щелоком для конверсии хлорированного щелока с хлоратом натрия.

Определяем количество хлорированного щелока и хлората натрия,



необходимое для проведения конверсии с применением оборотного щелока «M<sub>20</sub>».

Для поддержания стабильности цикла конверсии необходимо, чтобы после разделения пульпы с осадками хлорида натрия образовалось 0,6551 ME раствора «P<sub>100</sub>». Результаты расчета показали, что при конверсии должно образоваться 0,9117 ME пульпы с координатами 2Na<sup>+</sup>-0,4354; Ca<sup>2+</sup>-0,5646; Cl<sup>-</sup>-0,4354; ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>-0,5645; H<sub>2</sub>O-4,8456.

Составляем уравнение процесса конверсии и частные уравнения по ионам и воде:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0,2907 \text{ ME «M}_{20}\text{»} \\ 2\text{Na}^+ - 0,1120 \\ \text{Ca}^{2+} - 0,8880 \\ 2\text{Cl}^- - 0,4829 \end{array} \right. = x \cdot (26,61\% \text{CaCl}_2 + 8,15\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2,73\% \text{NaCl} +$$

$$+62,51\% \text{H}_2\text{O}) + y \cdot \text{NaClO}_3 = \left\{ \begin{array}{l} 0,9117 \text{ ME «P}_{100-1}\text{»} \\ 2\text{Na}^+ - 0,4354 \\ \text{Ca}^{2+} - 0,5646 \\ 2\text{Cl}^- - 0,4354 \end{array} \right.$$

$$2\text{Na}^+ - 0,1120 \cdot 0,2907 = y + 0,9117 \cdot 0,4354$$

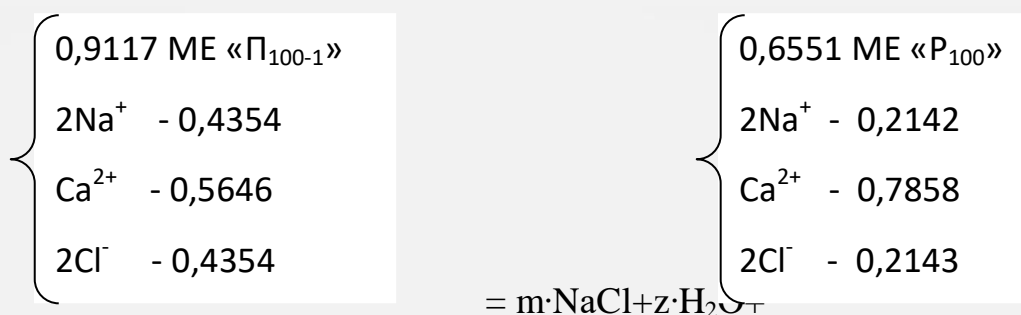
$$\text{Ca}^{2+} - 0,8880 \cdot 0,2907 = x + 0,9117 \cdot 0,5646$$

$$2\text{Cl}^- - 0,4829 \cdot 0,2907 = x + 0,9117 \cdot 0,4354$$

$$2\text{ClO}_3^- - 0,4829 \cdot 0,2907 = y + 0,9117 \cdot 0,5646$$

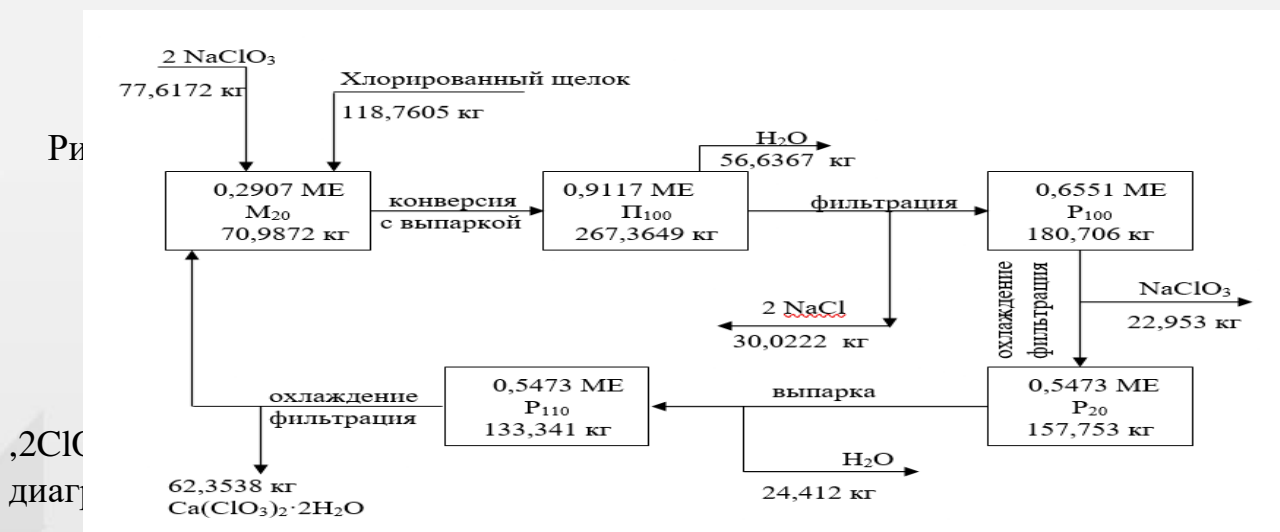
Решением частных уравнений находим  $x=0,2566$ ;  $y=0,3644$ . Значит, для получения 0,9117 МЕ пульпы «П<sub>100-1</sub>» необходимо к 0,2907 МЕ раствору «М<sub>20</sub>» добавить 0,3644 молей хлората натрия и 0,2566 молей хлорированного щелока.

Разделение 0,9117 МЕ пульпы «П<sub>100-1</sub>» приводит к образованию 0,6551 МЕ раствора «Р<sub>100</sub>» и 0,2566 молей (m) хлорида натрия. При этом должно выпариваться 3,14369 молей (z) воды.



Далее полученные 0,6551 МЕ раствора «Р<sub>100</sub>» перерабатывается в двухводный хлорат кальция описанными выше приемами.

Таким образом, процесс получения двухводного хлората кальция конверсией хлорированного щелока дистиллерного отхода содового производство соды с хлоратом натрия осуществляется циклическим способом по схеме «П<sub>100-1</sub>»-«Р<sub>100</sub>(П<sub>20</sub>)»-«Р<sub>20</sub>(Р<sub>110</sub>, П<sub>20-1</sub>)»-«М<sub>20</sub>», указанный на рисунке 4.



которое увеличивается с повышением температуры. Это обуславливает возможность получения более концентрированного раствора хлората кальция и выделения хлорида натрия в твердую фазу при 100°C.

На основе технологических исследований по изучению физико-химических свойств, фильтруемости растворов и пульпы хлорат-хлорид натрия и хлората кальция, процессов концентрирования, охлаждения растворов и кристаллизации солей установлены оптимальные условия получения концентрированного жидкого хлорат кальциевого дефолианта и кристаллического хлората кальция. На новый вид продукта разработаны нормы технологического режима производства и предложена принципиальная технологическая схема его получения, которая апробирована на укрупненной лабораторной установке и опытной установке при АО «Ферганаазот» с наработкой опытных партии жидкого хлорат кальциевого дефолианта и твердого хлората кальция.

### Список литературы

1. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, дефолиантов и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве Республики Узбекистан на 2002-2006 годы. - Ташкент.2002. - 96с.
2. Шрайбман С.С. Рейкефельд А.Г. Применение хлоратов калия, натрия, кальция. - М.-Л.: Оборонгиз, 1939.-С.52.
3. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод /Куйбышевский политехнический Институт/ - Куйбышев: 1977: -94с. /Деп. в ВИНТИ №584 -78 Деп.
4. Бергман А.Г., Лужная Н.П. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. -Москва: АН СССР, 1951. -232с.
5. Полвонов Х.М., Хамдамова Ш.Ш., Давлятова З.М. "Физико-химическое обоснование процесса получения хлорат-кальциевого дефолианта с использованием отходов содового производства." *Universum: технические науки* 11-3 (2019): 14-26.
7. Polvonov, Kh M. "Technological calculations for calcium chlorate defoliant." *Экономика и социум* 12-1 (2020): 224-230.
8. Azlarov, A. B., Polvonov, K. M., Askarova, M. K., & Tukhtaev, S. (2011). Isothermal solubility diagram of the  $2\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  |  $2\text{Cl}^-$ ,  $2\text{ClO}_3^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$  quaternary system at 20 and 100° C. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 56(1), 124-127.