

**Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»** <https://makston-engineering.ru/>

MASTER

**Discipline PROCESS:** calcium hypochlorite, sodium hypochlorite, neutral calcium hypochlorite, potassium chlorate, calcium chloride

**Name:** [Alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:Alexander.gadetskiy@inbox.lv)

**Sign.**

**Date:** 10.12.2022

ООО «ЭНКИ-АФИНА»

Специальная химия.

MASTER

**Discipline: PROCESS:** calcium hypochlorite, sodium hypochlorite, neutral calcium hypochlorite, potassium chlorate, calcium chloride

**Name:** [enkyafina@gmail.com](mailto:enkyafina@gmail.com)

**Sign.**

**Date:** 10.12.2022



**Аудит технологии PPG Industries, Inc (США), Nippon Soda Co, Ltd (Япония) и Hubei Xingfa Chemicals Group Co., Ltd (Китай) на производство нейтрального гипохлорита кальция.**



## Содержание

1. Введение.....	
2. Патентование и лицензирование. Термины и определения.....	
3. Исходные технологические данные используемые для выполнения аудита по процессам от PPG Industries, Inc (США), Nippon Soda Co, Ltd (Япония) и Hubei Xingfa Chemicals Group Co., Ltd (Китай) .....	
4. Принципиальные различия в технологиях. Расходы сырья, химикатов, энергоресурсов.....	
5. Выводы и рекомендации.....	

## Сокращения.

БП – базовый проект

ГПХСа – нейтральный гипохлорит кальция

АС – активный хлор

ГПХNa – гипохлорит натрия

BL – границы установки (battery limited)

1/2C –  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2$  полuosновная соль

**2/3C –  $3\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  дветретиосновная соль**, АС 55-60% (теория 70%)

1C –  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  основная соль

**2C –  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$  двухосновная соль**, АС 45% (теория 49%);

4C –  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  четырехосновная соль

**HC –  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  нейтральная соль, трехводный кристаллогидрат**, АС 65-80% (теория 99,2%).

\* фоном выделены соединения с доказанной кристаллографией

## Приложения.

1. Исходные данные по технологиям для производства нейтрального гипохлорита кальция PPG Industries, Inc (США), Nippon Soda Co, Ltd (Япония) и Hubei Xingfa Chemicals Group Co., Ltd (Китай).

2. Технические условия и паспорт безопасности на выпускаемую продукцию.

3. Патенты, принадлежащие PPG Industries, Inc (США), Nippon Soda Co, Ltd (Япония) и Hubei Xingfa Chemicals Group Co., Ltd (Китай).

## 1. Введение.

### 1.1 Форматы аудирования.

**1.1.1** Технический аудит в формате «**Как спроектировано**» используется для получения актуальной информации, в отношении оптимальности проектных решений базового инжиниринга, так и проектной документации выпущенной в стране строительства.

**1.1.2** Технический аудит в формате «**Как построено**» используется для получения актуальной информации, в отношении выполнения графика и бюджета строительства, как для основного производства, так и для ОЗХ (с детализацией по каждому из разделов строительства и монтажа). Имелась ли оптимизации проектных решений, предлагаемых или реализованных в ходе строительства. Выполняется сравнительный анализ по объектам аналогам, по срокам и стоимости строительства, если это возможно. Выполняется сравнительный анализ планируемого строительства и реализованного.

**1.1.3** Технический аудит в формате «**Как есть или, как работает**» может быть детализирован по направлениям:

1. Аудит, проводимый покупателями продукции всегда приветствуется и ограничивается исключительно производственными аспектами. Основная цель – понимание покупателем рисков, которые могут повлиять на качество приобретаемых ими товаров.

2. Аудит, проводимый согласно требованиям контролирующих органов по экологии, безопасности или для сертификации чего-либо.

3. Аудит, проводимый для предпродажной подготовки предприятия или при переходе на принципиально иные способы работы, а также используется для получения актуальной информации, в отношении оптимальности выбранной технологии или способа переработки, выполнения гарантийных технологических показателей, удобство обслуживания оборудования и технологического сервиса, в том числе удобство DCS.

**1.1.4** Несколько лет назад нами выполнялся аудит «как спроектировано» для производства нейтрального ГПХСа 15.000 т/год (3\*5.000), при содержании активного хлора до 70% <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-82new> В качестве дополнительного продукта рассматривалось получение ГПХNa. Потребность в ГПХСа для России и СНГ составляла 60 т. т/год, а выпуск едва достигал 20 т. т/год.

**1.1.5** Заказчик планирует занять свободную нишу, которая составляет в пессимистичном прогнозе 25 т. т/год или 45 т. т/год в оптимистичном, но для сокращения рисков рассматривает выпуск дополнительных продуктов: бертолетовой соли, плавленного хлористого кальция, ГПХNa, а также для сокращения количества отходов, ГПХСа имеющего АС не более 30-35%.

## 2. Патентование и лицензирование. Термины и определения.

**2.1** Лицензия – это документ, предоставляющий право на осуществление какой-либо деятельности, в частности использование синтезов, описанных в патенте, т.е. неотъемлемой частью лицензии является патент, на который поставщик технологии и должен был сослаться

**2.2** Патент – это документ, удостоверяющий авторское право, на что-то технически (технологически) новое. Большие химические компании для блокировки конкурентов тратят много денег на поддержание каких-то патентов активными. Для этого делают некоторые незначительные изменения и таким образом продолжают активность патента.

**2.3** «Ноу-хау» на оборудование – это техническая новизна имеющая авторские права, которые подтверждены документально, как правило, патентами. Очень редко оборудование патентуется полностью, обычно, элементами «ноу-хау» являются внутренние устройства аппаратов или отдельные устройства, например, смесители и т.д.

**2.4** Процессы производства нейтрального ГПХСа и ГПХНа давно и хорошо изучены не имеют коммерциализированных катализаторов, не содержат новизны и не лицензируются.

**2.5** Попытки поставщиков технологии ГПХСа и ГПХНа попытаться представить лицензионную «технологическую новизну» обойти достаточно просто, аналогичная ситуация с устройствами и деталями, якобы имеющими «ноу-хау», но они не являются уникальными и могут быть заменены аналогами.

**2.6** Иначе обстоят дела с технологиями бертолетовой соли и хлористого кальция, которые располагаются на отдельных технологических секциях. По бертолетовой соли поставщик технологии, как правило, имеет лицензию, а оборудование, используемое для получения поваленного хлористого кальция, имеет «ноу-хау».

### **3. Исходные технологические данные используемые для выполнения аудита по процессам от PPG Industries, Inc (США), Nippon Soda Co, Ltd (Япония) и Hubei Xingfa Chemicals Group Co., Ltd (Китай).**

**3.1** Для технологии PPG Industries, Inc рассматривался вариант с получением ГПХСа с концентрацией АС н/м 70% и фугата 12% ГПХСа в растворе. Исходными технологическими данными являлся hand book с одной из действующих установок. Руководство по эксплуатации включает в себя краткое изложение процесса в систематической форме, чтобы можно было быстро и легко навести справку по процессу, не допуская нарушений режима и опасных ситуаций:

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

И т.д.



**3.2** Для технологии Nippon Soda Co, Ltd рассматривался вариант с получением ГПХСа с концентрацией АС н/м 75%, бертолетовой соли и плавленного хлористого кальция. Исходными технологическими данными являлся базовый проект на производство ГПХСа, состоящий из следующих разделов:

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

И т.д.

Hand book на секцию получения бертолетовой соли. Руководство по эксплуатации включает в себя краткое изложение процесса в систематической форме, чтобы можно было быстро и легко навести справку по процессу, не допуская нарушений режима и опасных ситуаций:

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

И т.д.

Аналогичная документация была предоставлена и по секции хлористого кальция.

**3.3** Для технологии Hubei Xingfa Chemicals Group Co., Ltd рассматривался вариант с получением ГПХСа с концентрациями АС н/м 70% и н/м 30%. Исходными технологическими данными являлся расширенный базовый проект, который и являлся основой для проектирования <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-82new>

Расширенный базовый проект состоящий из следующих разделов:

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

И т.д.

#### **4. Принципиальные различия в технологии. Расходы сырья, химикатов, энергоресурсов**

**4.1** Технология по производству нейтрального ГПХСа (Induclor®Calcium Hypochlorite Tablets, АС 70%, min 65%), от поставщика PPG Industries, Inc. <https://www.ppg.com/>

**4.1.1** В **Таблице 1** приведены расходные показатели для установки нейтрального ГПХСа по технологии PPG Industries, Inc. Компания является одним из ведущих производителей ГПХСа на американском континенте, максимальная мощность до 50.000 т/год.


**Таблица 1.**


Хлор, т/т	0.72
Гидроксид кальция, т/т	1.15
Гидроксид натрия, т/т	0.42
Пар водяной, т/т	0.08

Электроэнергия, кВт\*час/т

195.00

**4.1.2** Отличительной особенностью технологии, расходные показатели которой приведены в **Таблице 1**, является:

- фугат  (содержание 12% масс. ГПХСа в растворе) полностью отправляется по трубопроводу в бассейны нейтрализации жидких стоков после цианидного выщелачивания золота. С этим связан повышенный расход гидроксида кальция. Достаточно низкий расход водяного пара обусловлен эффективностью сушильных аппаратов (воздух греется водяным паром).

- приготовление ГПХNa производится в отдельном реакторе, без добавления каких-либо известковых составляющих, что исключает загрязнение осаждаемого хлорида натрия и его очистка при возврате на электролиз производится по стандартной схеме. Для разбавления едкого натра 

- хлорирование второй и третьей ступеней ведется с добавлением фугата 

- использование свежей воды допускается только при компенсации потерь.

**4.2** Технология по производству нейтрального ГПХСа (HI-CHLON, AC 70%, min 65%), от поставщика Nippon Soda Co, Ltd <https://www.nippon-soda.co.jp/e/>


**4.2.1** В **Таблице 2** приведены расходные показатели для установки нейтрального ГПХСа по технологии Nippon Soda Co, Ltd. Компания является одним из ведущих производителей ГПХСа Японии, а также значительное количество продукции экспортируется. максимальная мощность до 25.000 т/год.

Таблица 2.

Хлор, т/т	0.81
Гидроксид кальция, т/т	0.98
Гидроксид натрия, т/т	0.49
Пар водяной, т/т	0.95
Электроэнергия, кВт*час/т	176.00

**4.2.2** Отличительной особенностью технологии, расходные показатели которой приведены в **Таблице 1**, является:

- очень низкий расход хлора, возможно это связано с тщательной отпаркой (повышенный расход водяного пара) и улавливанием хлора при дегазации

- фугат  (содержание 11-13% масс. ГПХСа в растворе) дополнительно хлорируется с получением хлората кальция и далее путем обменной реакции с хлористым калием получают товарную бертолетовую соль и плавленный хлористый кальций

- имеется дополнительный реакторный блок (при отсутствии спроса на хлористый кальций) для реакции хлорида кальция с концентрацией не менее 40% с гипохлоритом натрия в ГПХСа

- приготовление ГПХNa производится с использованием фугата ██████████, что снижает загрязнение осаждаемого хлорида натрия и его очистка при возврате на электролиз производится по стандартной схеме

- хлорирование второй и третьей ступеней ведется с добавлением фугата ██████████

- использование свежей воды допускается только при компенсации потерь, а также при растворении твердого гидроксида натрия

- в расходных показателях не учитывается получение бертолетовой соли и плавяного хлористого кальция

**4.3** Технология по производству нейтрального ГПХСа (Calhypo, AC 70%, min 65%) Hubei Xingfa Chemicals Group Co., Ltd <https://hubeixingfagroup.com/index.php>

**4.3.1** В **Таблице 3** приведены расходные показатели для установки нейтрального ГПХСа по технологии Hubei Xingfa Chemicals Group Co., Ltd Компания является крупным китайским производителем ГПХСа, максимальная мощность до 30.000 т/год.

**Таблица 3.**

Хлор, т/т	1.1
Гидроксид кальция, т/т	0.85
Гидроксид натрия, т/т	0.51
Пар водяной, т/т	3.2
Электроэнергия, кВт*час/т	200.00

**4.3.2** Отличительной особенностью технологии, расходные показатели которой приведены в **Таблице 3**, является:

- фугат ██████████ (содержание до 15% масс. ГПХСа в растворе) отправляется на получение низко концентрированного ГПХСа, AC н/б 30% именно с этим связан повышенный расход водяного пара.

- приготовление ГПХNa производится с использованием фугата ██████████, что снижает загрязнение осаждаемого хлорида натрия и его очистка при возврате на электролиз производится по стандартной схеме

- хлорирование второй и третьей ступеней ведется с добавлением фугата ██████████

- использование свежей воды допускается только при компенсации потерь, для растворения твердого гидроксида натрия используются щелочные отходы после абсорберов.

**4.4** При составлении **Таблиц 1, 2, 3:**

- расходные показатели приведены на 1 т сухого ГПХСа
- сырьевые компоненты приведены к 100%
- холод, вода свежая и деминерализованная, приведены в **Таблице 5**
- химикаты и добавки приведены в **Таблице 6**

Таблица 5

////////////////////////////////////

Таблица 6

////////////////////////////////////

**4.5** Практическая возможность получения нейтрального ГПХСа (АС 80-85%, min 70-75%), не является технологической проблемой. Вероятно, такие продукты не имеют рыночной востребованности, так как нам известно не более 2-3 производств работающих с такой концентрацией активного хлора, но это совершенно не исключает, что их значительно больше.

**4.6** Аудитор уведомляет, что существуют процессы получения ГПХСа, АС не менее 75%, работающие по двух реакторной схеме. Исключается реактор приготовления ГПХNa, а едкий натр подается в реактор, где проводится хлорирование известкового молока, когда содержание гидроксида кальция **////////////////////////////////////**. После добавления гидроксида натрия, хлорирование продолжается, до тех пор, когда содержание ГПХNa **////////////////////////////////////**. В этом процессе фугат третьей ступени **////////////////////////////////////**.

## 5. Выводы и рекомендации.

**5.1** Для получения дополнительной доходности, рекомендуется рассмотреть варианты с выпуском:

- бертолетовой соли
- плавленого хлористого кальция
- при отсутствии спроса на хлористый кальций, он может быть переработан в ГПХСа на дополнительном реакторном блоке по реакции хлорида кальция с концентрацией **////////////////////////////////////** с ГПХNa

- двух марок ГПХСа при содержании АС н/м 30% и н/м 75%.

- выпуск ГПХNa

**5.2** Для минимизации количества сточных вод используются:

- **////////////////////////////////////**

- **////////////////////////////////////**

- **////////////////////////////////////**

- конденсат паров после сушки возвращать на **////////////////////////////////////**

- определить оптимальное количество воды на **////////////////////////////////////**



- повысить концентрацию ГПХНа до ██████████%, а хлорида натрия в ██████████% поддерживать температуру на первой стадии хлорирования ██████████°С, а концентрацию едкого натра использовать ██████████% масс.

**5.3** Для стабилизации АС, в готовом продукте, хроматы, использовать соли хрома (██). Дозировка не превышает ██████████ масс. для ██████████ и значительно меньше для ██████████.

**5.4** Заказчик имеет полное право провести патентование, а при желании и лицензирование процесса получения ГПХСа, если найдет возможность добавить принципиальные изменения относительно предлагаемых технологий.