

氯化钙生产和应用综述

李 宁,王树轩,王寿江,李 波

(中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008)

摘 要: 氯化钙作为一种重要的化工产品,在工业、食品加工业和医药领域得到了广泛的应用。分别对工业级氯化钙和食品级氯化钙的应用和生产工艺作了详细的介绍。比较了粉状、片状和粒状氯化钙的特点和生产工艺。从全国氯化钙生产状况来看,工业氯化钙产品主要是采用制碱废液工艺生产。食品医药级氯化钙产品主要采用盐酸石灰石工艺生产。

关键词: 氯化钙;工艺;应用

中图分类号: TQ13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673 - 6850(2009)06 - 0042 - 02

Overview of Calcium Chloride Production and Application

Li Ning, Wang Shuxuan, Wang Shoujiang, Li Bo

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining
Qinghai 810008, China)

Abstract: The calcium chloride is widely used in the industry, food processing industry and medical field as a kind of important chemical products. Application and production technology of calcium chloride were introduced. The characteristics and production technology of powdery, the slice and granular calcium chloride were compared. From calcium chloride production technology of the state, the industrial calcium chloride production is mainly adopted technology of waste ammonia liquid of ammonia - soda. The pharmaceutical grade calcium chloride production is mainly adopted technology of the lime stone - hydrochloric acid.

Key words: calcium chloride; technic; application

1 前言

氯化钙为无色立方结晶,一般商品为白色或白色多孔块状或粒状、蜂窝状。无臭、味苦。相对密度 2.152,熔点 782℃,沸点 1600℃以上。吸湿性极强,暴露空气中极易潮解,易溶于水,同时放出大量的热,其水溶液呈碱性。溶于醇、丙酮、醋酸。与氨或乙醇作用,分别生成 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 复合物。在常温下由水溶液结晶析出的常为六水物。逐渐加热至 30℃ 时则溶解在自身结晶水中,继续加热逐渐失水,至 200℃ 变为二水物,再加热至 260℃ 则变为白色多孔状无水氯化钙。

2 氯化钙的应用

按氯化钙所含含量结晶水的多少分为二水氯化钙和无水氯化钙。主要产品有粉状、片状和粒状。

按级别分为:工业级氯化钙^[1]和食品级氯化钙^[2]。

2.1 工业级氯化钙应用

工业级氯化钙具有遇水发热且凝点低的特点,通常用作道路、高速公路、停车场、码头的融雪和除冰^[3-5]。并有吸水性强的功能,还可用做干燥剂,如用于氮气、氧气、氢气、氯化氢、二氧化硫等气体的干燥。是港口的消雾^[6]和路面的集尘^[7]、织物防火的最佳材料^[8]。氯化钙水溶液是冷冻机用和制冰用的重要制冷介质^[9]。生产醇、酯、醚和丙烯酸树脂的脱水剂。还有能加速混凝土的硬化和增加建筑砂浆的耐寒能力,是优良的建筑防冻剂。用作铝镁合金的保护剂、精炼剂。在煅烧水泥中加氯化钙添加剂,可使水泥熟料的煅烧温度降低 40℃ 左右,提高窑的生产能力。是生产色淀颜料的沉淀剂。用于废

纸加工脱墨。是生产钙盐的原料。氯化钙溶液用作海藻酸钠行业、豆制品行业的絮凝剂^[10-12]。

2.2 食品级氯化钙应用

食品级氯化钙主要用于食品加工的稳定剂、稠化剂、吸潮剂、口感改良剂等。如用于人造鱼翅^[13]、饴糖^[14]、花色雪糕及果脯^[15]等食品的制造;兔肉、牛肉等食品嫩化处理^[16];桑椹果、橙果粒饮料生产,与蔗糖酯等结合用于香蕉等食品保鲜。另外,还用于小麦面粉复合蛋白的改良和食品中的钙强化剂。在医药方面,氯化钙主要用于药物合成,如L-天门氨酸钙的生产需要氯化钙为原料;与溴化钠等配合用于寻麻疹病症的治疗;注射治疗内痔等。

3 氯化钙生产工艺的现状^[17-23]

3.1 不同形貌氯化钙生产工艺

粉状氯化钙是采用喷雾干燥法制备。粉尘吸水后容易粘附在设备、厂房和人员身上,以至危害设备的正常运转和人员的健康,而且粉状氯化钙吸湿性强,在使用时易吸收空气中的水份而具有腐蚀性。

片状氯化钙是将液体氯化钙蒸浓后冷却结晶,烘干脱水制得。该工艺劳动强度大,产品回收率低,含水和杂质较高,产品的形状不规则,不利于产品的包装、运输和使用。

粒状氯化钙外形接近于球形,使用时具有一定的流动性,包装运输方便,因此受到市场的广泛欢迎,而且市场价格比粉状、块状氯化钙高,市场需求量大,供不应求。球状氯化钙的生产工艺主要有流化床、高塔和喷雾造球。

3.2 工业级氯化钙生产工艺

国内工业氯化钙生产行业主要集中在东部沿海地区和江、浙、粤一带。东部沿海地区利用海盐为原料,采用氨碱法生产纯碱,制碱废液综合利用回收氯化钙产品,这是国内氯化钙产品的主要生产原料。

以纯碱废液为原料生产氯化钙工艺有以下两种:

(1)直接蒸发工艺。一般情况下,纯碱废液密度为 $1.12\text{ g/cm}^3 \sim 1.13\text{ g/cm}^3$,其中 CaCl_2 含量为 76.8 g/L 左右, NaCl 含量为 42.9 g/L ,同时还含有少量氢氧化钙、石膏、铵盐和悬浮物杂质。经净化处理后,采用多效钛板蒸发器提浓,当氯化钙浓度达到40%左右时,氯化钠结晶析出,高效析盐分离后,固相制备精制工业盐。

分离氯化钠以后的氯化钙溶液质量浓度达

$45\% \sim 50\%$,密度约 1.45 g/cm^3 ,送升降膜蒸发器继续快速提浓,待氯化钙浓度升至50%左右,进行造片或造粒并干燥制得二水或无水氯化钙产品。

(2)盐田预蒸发工艺。在自然蒸发量较大的地区,通常采用盐田摊晒对纯碱废液进行自然蒸发,使废液在盐田中得到沉降和初步提浓,当溶液波美度升至 29 Be 时,氯化钠开始析出,随着蒸发量的不断加大,溶液波美度可以升高至 $32\text{ Be} \sim 35\text{ Be}$,此时约有50%的氯化钠析出,初步析盐以后的氯化钙溶液进入设备蒸发、析盐精制,生产操作与直接蒸发工艺的操作基本相同。该工艺在内地沿海地区,蒸发速度很慢,而且很难自然摊晒至 29 Be 以上,自然蒸发效率很低。适合于在干燥少雨、自然蒸发量较大且有足量土地面积的地区。

3.3 食品级氯化钙生产工艺

江、浙、粤等工业相对发达地区,利用化工副产低浓度盐酸和石灰石为原料,生产质量较高的氯化钙产品,如食品医药级氯化钙和化学试剂等,该方法生产的氯化钙产品总体规模很小,约占氯化钙总生产能力的5%左右。

食品医药级氯化钙的生产工艺以盐酸石灰石法为主,即采用工业盐酸或副产盐酸将石灰石溶解成为氯化钙溶液,根据溶液中杂质成分情况,采取不同的精制技术加以去除,蒸发浓缩后造粒干燥即可得到相应的产品。目前国内食品医药级氯化钙产品主要采用盐酸石灰石工艺生产,只有华东制钙等少数企业利用纯碱废液进行生产。

4 结语

氯化钙在工业、食品加工业和医药领域得到了广泛的应用,而且随着经济的发展对氯化钙的需求也是呈增长趋势,氯化钙已成为不可替代的重要的化工产品。从全国氯化钙生产状况来看,工业氯化钙产品主要是采用制碱废液工艺生产。食品医药级氯化钙产品主要采用盐酸石灰石工艺生产。

【参考文献】

- [1] HG/T 2327—2004 工业氯化钙[S].
- [2] GB 22214—2008 食品添加剂 氯化钙[S].
- [3] 韩春兰,刘宇娜,常洪林,等. 纯碱工业. 2004, (1): 24-26.
- [4] 王军,袁俊生,孟兴智,等. 除雪技术的开发现状[J]. 盐湖盐与化工(现《盐业与化工》), 2005, 34 (2): 27-29.
- [5] 高存厚,陆季挺. 道路冰雪清除方法及其运用[J]. 山西交通科技, 2000, 4(2): 51-62.

(下转第 46页)

成溴化苯乙烯,再次进行聚合完成的。我国生产的是份有限公司、山东寿光市海洋化工有限公司、江苏张家港港市信谊化工有限公司等,合计生产能力约 1000t/a,基本没形成工业化规模的生产。

4 前景展望

当前,尽管溴系阻燃剂的发展受到了有关人类健康和环境保护方面因素的困扰,人们对溴系阻燃剂将采取审慎的态度,迫使阻燃剂的研发和生产转向环保化发展。但是近期内还无法找到性价比和溴系阻燃剂相抗衡的阻燃剂或阻燃材料,阻燃剂的无卤化需要一个相当长期的研究与探索过程,从长远发展的角度考虑,新型阻燃体系,如膨胀型阻燃体系、聚合物层状硅酸盐纳米阻燃体系、有机硅阻燃体系等,将是未来阻燃领域的研发重点,另外新型溴系阻燃剂(聚合型溴系阻燃剂)及新型溴阻燃协效剂和溴-磷、溴-硅等协效阻燃体系也将在近几十年内成为研究和应用的热点。

目前,我国的阻燃剂工业仍处于比较低级的阶段,生产和检测技术落后,生产规模过小,质量也与国外产品存在差距。在 21 世纪,我国塑料工业将会进行重大结构调整,对一些高新技术产业使用的塑料提出更严格的阻燃要求,阻燃剂市场蕴藏着巨大的潜力。另外阻燃剂市场在很大程度上是由法规提供的,法规是阻燃剂市场的巨大推动力,近年来我国

溴化聚苯乙烯,主要生产厂家有山东东营万达集团火灾发生的频率、规模及造成的经济损失呈递增趋势,其中人员聚集的公共娱乐场所的群死群伤火灾最为突出,使防火安全问题日显突出。为此,公安部消防局发出《关于进一步加强公共场所阻燃制品监督管理的通知》,规定自 2008 年 7 月 1 日起公共场所若未按规定采用阻燃制品,验收一律不予通过。另外我国电子电气及汽车工业生产规模逐年增长,其中相应的塑料制品及阻燃剂需求也会逐年增加,这必将为我国阻燃剂生产商提供良好的发展机遇,推动我国阻燃剂逐步发展壮大。

[参考文献]

- [1] 欧育湘. 国外阻燃剂发展动态及对发展我国阻燃剂工业之浅见 [J]. 阻燃材料与技术, 2003 (1): 1 - 5.
- [2] 李响, 钱立军, 孙凌刚, 等. 几种高分子聚合型阻燃剂概述 [J]. 阻燃材料与技术, 2003 (6): 5 - 8.
- [3] 欧育湘. 世界阻燃剂市场及阻燃剂工业发展特点 [J]. 阻燃材料与技术, 2005 (6): 1 - 6.
- [4] 周政懋, 钱立军, 孙凌刚, 等. 阻燃剂的介绍及其在阻燃塑料中的应用 [J]. 塑料加工, 2003, 38 (3): 12 - 16.
- [5] 李永华, 曾幸荣. 苯乙烯系阻燃塑料合金的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2002, 30 (11): 60 - 63.
- [6] 辛敬琦, 刘春艳. 磷、溴阻燃剂在 PC/ABS 合金中的应用 [J]. 塑料助剂, 2006 (2): 32 - 34.
- [7] 欧育湘, 韩廷解, 孟征. RoHS 指令与阻燃塑料的发展 [J]. 塑料, 2007, 36 (1): 17 - 21.
- [8] 贾玉强, 张静, 李广臣. 人工喷雾原理和方法 [J]. 现代农业科技, 2006, 35 (09S): 214 - 215.
- [9] 钮景付, 陈绵, 王辉. 氯化钙溶剂在露天矿冬季道路防尘中的应用 [J]. 露天采矿技术, 2007, 23 (1): 14 - 15.
- [10] 杨俊玲, 潘胜华. 织物阻燃整理的现状及发展 [J]. 天津纺织科技, 1998, 37 (1): 37 - 40.
- [11] 崔群, 陶刚. 固体吸附制冷吸附剂的研究进展 [J]. 南京化工大学学报, 1999, 21 (6): 102 - 107.
- [12] 王家宏. 氯化钙的生产与应用 [J]. 大化科技, 1998, 10 (4): 7 - 10.
- [13] 孙广智. 大化环境保护工作总结和展望 [J]. 大化科技, 1998, 10 (3): 8 - 10.
- [14] 罗巨生. 旧报纸脱墨碎浆工艺探讨 [J]. 西南造纸, 1999, 28 (5): 5 - 7.
- [15] 张研, 叶绿时. 人造鱼翅生产技术 [J]. 技术与市场, 2005, (05A): 27.
- [16] 魏乐, 冯克宽. 酶制剂制备马铃薯淀粉饴糖的研究 [J]. 青海科技, 2000, 7 (1): 16 - 19.
- [17] 印韵芝, 毕光扬. 人造营养果脯的研制 [J]. 郑州轻工业学院学报, 1994, 9 (1): 60 - 64.
- [18] 丛玉艳, 薛可, 张建勋. 氯化钙处理对牛肉嫩度影响的研究 [J]. 食品工业科技, 2005, 27 (3): 80 - 82.
- [19] 赵乃光. 固定流化床在氯化钙造粒生产中的应用 [J]. 苏盐科技, 2008, 35 (3): 24 - 25.
- [20] 张淑祥. 医药级二水氯化钙工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2008, 40 (12): 39 - 40.
- [21] 王树轩, 邓良明. 高海拔地区纯碱蒸氨废液综合利用技术研究 [J]. 盐业与化工, 2007, 36 (6): 12 - 13.
- [22] 钟代夫, 邵桂元, 王葆兰, 等. 青海省海西州 600kt/a 氯化钙项目可行性研究报告 [R]. 西宁: 中蓝连海设计研究院, 2006, 9.
- [23] 赵志强. 蒸氨废液的综合治理及利用 [J]. 中国环保产业, 2001, 7 (4): 37.
- [24] 李索海, 李全昶, 王全宏. 蒸氨废液回收二水氯化钙工艺 [J]. 化工设计通讯, 1999, 25 (4): 41 - 44.
- [25] 王维乡, 门闯. 氨碱厂蒸氨废液综合利用及技术经济分析 [J]. 纯碱工业, 1998, (2): 45 - 50.

(上接第 43 页)

- [6] 贾玉强, 张静, 李广臣. 人工喷雾原理和方法 [J]. 现代农业科技, 2006, 35 (09S): 214 - 215.
- [7] 钮景付, 陈绵, 王辉. 氯化钙溶剂在露天矿冬季道路防尘中的应用 [J]. 露天采矿技术, 2007, 23 (1): 14 - 15.
- [8] 杨俊玲, 潘胜华. 织物阻燃整理的现状及发展 [J]. 天津纺织科技, 1998, 37 (1): 37 - 40.
- [9] 崔群, 陶刚. 固体吸附制冷吸附剂的研究进展 [J]. 南京化工大学学报, 1999, 21 (6): 102 - 107.
- [10] 王家宏. 氯化钙的生产与应用 [J]. 大化科技, 1998, 10 (4): 7 - 10.
- [11] 孙广智. 大化环境保护工作总结和展望 [J]. 大化科技, 1998, 10 (3): 8 - 10.
- [12] 罗巨生. 旧报纸脱墨碎浆工艺探讨 [J]. 西南造纸, 1999, 28 (5): 5 - 7.
- [13] 张研, 叶绿时. 人造鱼翅生产技术 [J]. 技术与市场, 2005, (05A): 27.
- [14] 魏乐, 冯克宽. 酶制剂制备马铃薯淀粉饴糖的研究 [J]. 青海科技, 2000, 7 (1): 16 - 19.