

металлоемкость. Обе конструкции имеют гидравлическое сопротивление в 1,6-1,9 раза большее, чем одна противоточная тарелка с перфорациями большого диаметра (ПТКП), но, поскольку и КЭОК, и КЭКТ эквивалентны двум ПТКП, можно говорить, что они оказывают меньшее сопротивление проходу газа. Кроме того, гидродинамические режимы КЭОК и КЭКТ отличаются от ПТКП большей стабильностью и воспроизводимостью.

Литература

1. Ткач Г.А. Моделирование десорбционных процессов содового производства. / Г.А. Ткач, В.Д. Смоляк – Л.: Химия, 1973. – 208 с.
2. Лукьяненко Т.В. Исследование процесса испарительного охлаждения воды на крупнодарчатых тарелках // Сборник научных трудов Государственного научно-исследовательского и проектного института основной химии (НИОХИМ). Серия: Интенсификация технологических процессов и аппаратов содового и смежных производств. – Харьков, 1985. – Т.60. – С. 9 – 13.
3. Фрумин В.М. Гидродинамика противоточных тарелок крупной перфорации в десорберах содового производства // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». – Харьков: ХГПУ, 2000. – Вып. 83.– С. 44 – 45.
4. Егоров Н.Н. Охлаждение газа в скрубберах. – М. : Росхимиздат, 1954. – 142 с.
5. Авт. свид. СССР 288877, МКИ В 01 d 3/26. Прямоточная колонна для скоростного массообмена / О.И. Прокопов (СССР). Заявл. 26.11.69. Оpubл. 08.02.71.

УДК 661.833.532:66.048.54:621.187.3

В.И. Алексеев, канд. техн. наук; Е.А. Сивакова, В.А. Левицкий
(ТУ «НИОХИМ»); **А.В. Алексеев** (УкрНИИГаз)

Образование инкрустаций на теплообменных поверхностях и примесей в продукте при выпаривании сульфат-хлоридных растворов в производстве сульфата натрия

Обговорено результати аналізу накипу з греючих камер першого корпусу випарних батарей, що працюють під тиском. З урахуванням наявних даних про можливість утворення при підвищеній температурі складних з'єднань, обумовлених наявністю домішок кальцію і магнію в системі Na^+ , $Mg^{2+}||Cl, SO_4^{2-}, H_2O$, зроблено висновок про ймовірність утворення на теплообмінних поверхнях крім інкрустацій сульфату натрію також вантгоффіту, глауберіту та гіпсу. Для підвищення ступеня вилучення сульфату натрію з розчинів методом доупарювання скидного фугату та запобігання при цьому інкрустацій гіпсу рекомендовано очищення його від кальцію та магнію, або видалення з нього сульфату у вигляді мірабіліту методом охолоджувальної кристалізації.

Обсуждены результаты анализа накипи с греющих камер первых корпусов выпарных батарей, работающих под давлением. С учетом имеющихся данных о возможности образования при повышенной температуре сложных соединений, обусловленных наличием примесей кальция и магния в системе Na^+ , $Mg^{2+}||Cl, SO_4^{2-}, H_2O$, сделан вывод о вероятности образования на теплообменных поверхностях кроме инкрустаций сульфата натрия также вант

гоффита, глауберита и гипса. Для повышения степени извлечения сульфата натрия из растворов методом доупаривания сбросного фугата и предотвращения при этом инкрустаций гипса рекомендуется очистка его от кальция и магния, либо выделение из него сульфата в виде мирабилита методом охлаждающей кристаллизации.

Scale analysis results are discussed for heating chambers of first effect of pressurized evaporators. With due consideration of available data on eventual formation of complex compounds under elevated temperatures due to calcium and magnesium impurities in system Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O we postulated that on a par with sodium sulfate crust, vanthoffite, glauuberite and gypsum may form on heat exchange surfaces as well. To increase sodium sulfate yield from solution by additional evaporation of discharged fugate, while preventing gypsum scaling, we advise to remove calcium and magnesium from this fugate or to precipitate sulfate in the form of mirabilite by freezing crystallization.

Ключевые слова: мирабилит, растворение, выпаривание, инкрустации, сульфат натрия, примеси.

Постановка исследований вызвана необходимостью выявить причины и механизм образования инкрустаций на теплообменных поверхностях и примесей в продукте при выпаривании сульфат-хлоридных растворов, содержащих примеси магния и кальция, в производствах сульфата натрия. Полученные результаты должны стать основой для теоретических выводов и практических рекомендаций по усовершенствованию процессов получения высококачественного сульфата натрия из гидроминерального сырья.

Технологический процесс получения сульфата натрия непрерывный и состоит из следующих стадий:

- плавление и полное растворение мирабилита;
- очистка растворов сульфата натрия;
- выпаривание растворов сульфата натрия;
- центрифугирование пульпы сульфата натрия;
- сушка сульфата натрия.

На стадии плавления мирабилита используются подогреватели – теплообменники кожухотрубного типа. В подогреватели поступает насыщенный раствор сульфата натрия с температурой не менее 60 °С, после прохождения через подогреватели раствор имеет температуру от 80 °С до 105 °С. Во время работы подогревателей внутренняя поверхность трубок инкрустируется кристаллами сульфата натрия, что значительно ухудшает теплообмен. В этой связи предусматривается отключение подогревателей по мере забивания трубок для проведения их промывки. Длительность промывки невелика – от 15 мин до 20 мин.

После растворения мирабилита осуществляется очистка растворов от нерастворимого остатка. Очищенные и осветленные насыщенные растворы сульфата натрия с примесями хлоридов натрия и магния направляются на выпарку.

Ион магния принято пересчитывать на хлорид магния и считать его невыпадающим компонентом. Но это справедливо, по-видимому, при концентрировании природных рассолов и технологических растворов при относительно невысоких температурах. Выпаривание же сульфатных щелоков на действующих производствах СНГ, использующих природное гидроминеральное сырье, осуществляется в выпарных установках, работающих под давлением выше атмосферного, причем в первых корпусах выпарных батарей выпаривание осуществляется при температуре (137-147) °С.

Из литературных источников известно [1], что в процессе переработки мирабилита с высоким содержанием иона магния и с недостаточным объемом сброса хлоридных растворов с выпарки в твердой фазе может присутствовать вантгоффит $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Приведенная на рис. 1 диаграмма растворимости в системе Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O при 150°C свидетельствует о том, что поле кристаллизации тенардита (безводного сульфата натрия) очень мало и при наличии примеси солей магния (пересчет на сульфат и хлорид условен) весьма вероятно, что в первом корпусе выпарной батареи, как примесь сульфата натрия, образуется вантгоффит. Возможно, что при перетоке суспензии из первого корпуса во второй, а затем и в третий с понижением температуры ее до $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ вантгоффит может частично или полностью разложиться. Поскольку отбор суспензии из первого корпуса при проведении нами обследования не представлялся возможным (не предусматривается на действующих производствах), то аргументировать вероятность образования вантгоффита на теплообменных поверхностях в первых корпусах выпарных батарей можно косвенными методами.

При рассмотрении приведенной на рисунке диаграммы становятся понятными имеющиеся в литературе [2] указания, что ухудшение качества мирабилита, обусловленное примесями кальция, магния, приводит к ухудшению качества сульфата натрия в процессе выпаривания растворов при повышенной температуре и приводит к необходимости понизить температуру кипения. При переходе к трехкорпусной установке с использованием вакуума в третьем корпусе возможно увеличение выхода сульфата натрия даже при увеличении содержания примесей. В этой связи утверждается [2], что повышение содержания примесей солей понижает вероятность применения схемы с испарительной кристаллизацией, хотя возможно использование установки, работающей под вакуумом.

Рассмотрим результаты химического анализа пробы накипи, отобранной с греющей камеры выпарного аппарата первого корпуса на одном из действующих производств.

В водной вытяжке определена массовая доля: нерастворимого остатка 74,46 %, растворимых солей, следовательно: $100\% - 74,46\% = 25,54\%$, в том числе по данным химического анализа массовая доля компонентов: $\text{Ca}^{2+} - 1,63\%$, $\text{Mg}^{2+} - 0,12\%$, $\text{Cl}^- - 1,63\%$, $\text{SO}_4^{2-} - 17,93\%$, $\text{HCO}_3^{2-} - 0,09\%$.

При пересчете кальция на сульфат кальция получим: $(136,14/40,08) \cdot 1,63\% = 5,54\%$, (где 136,14 и 40,08 – молекулярная и атомная массы CaSO_4 и Ca^{2+} в г, соответственно), в том числе $5,54\% - 1,63\% = 3,91\%$ сульфат-иона. Магний может быть отнесен как к хлориду, так и сульфату магния (оба соединения растворимы в воде). Допустим, магний в пересчете на хлорид магния составит: $(95,22/24,3) \cdot 0,12 = 0,47\%$ (где 95,22 и 24,3 – молекулярная и атомная массы MgCl_2 и Mg^{2+} в г, соответственно), в том числе $0,47\% - 0,12\% = 0,35\%$ – хлор-ион, связанный с магнием. Оставшийся несвязанным хлор-ион ($1,63\% - 0,35\% = 1,28\%$) связываем с натрием (пересчитываем на хлорид натрия): $\text{NaCl} = 1,28\% \cdot (58,44/35,45) = 2,11\%$ (где 58,44 и 35,45 – молекулярная и атомная массы NaCl и Cl^- в г, соответственно). Оставшийся несвязанным сульфат-ион ($17,93\% - 3,91\% = 14,02\%$) пересчитываем на сульфат натрия: $14,02\% \cdot (142,04/96,06) = 20,7\%$ (где 142,04 и 96,06 – молекулярная и ионная массы Na_2SO_4 и SO_4^{2-} в г). Таким образом, можно предположить, что водорастворимая часть инкрустаций представлена сульфатом натрия с примесью хлоридов натрия и магния, а также сульфата кальция.

Результаты анализа солянокислотной вытяжки показывают, что нерастворимый в воде остаток представляет смесь сульфатов натрия, кальция и магния, по-видимому, в виде двойных, а возможно и тройных солей.

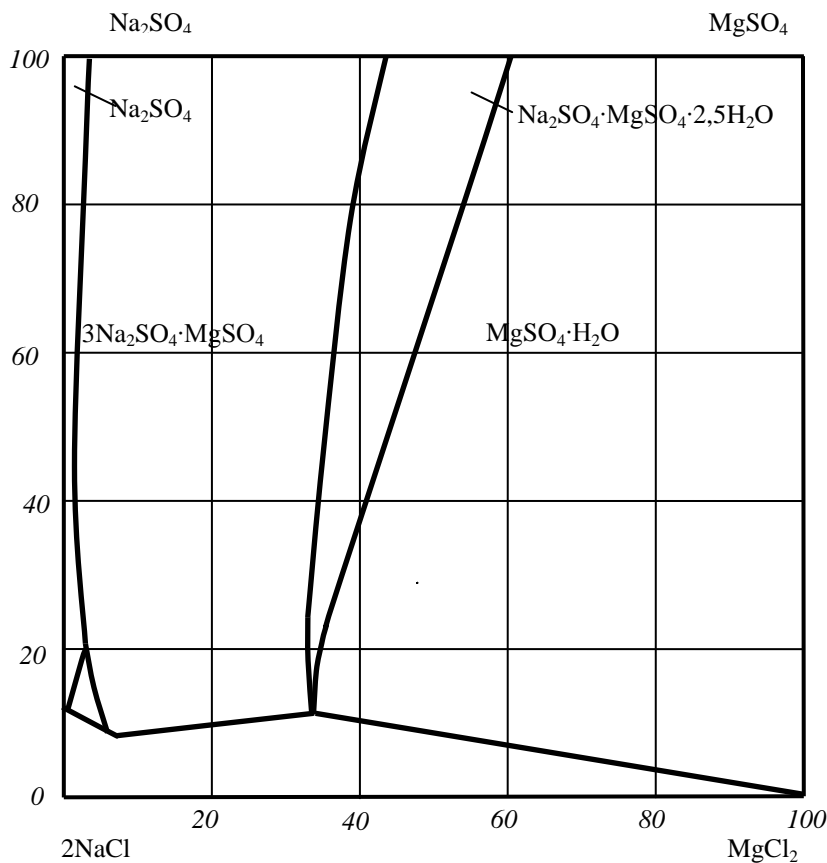


Рисунок. Диаграмма растворимости системы Na^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , H_2O при 150°C

При пересчете $10,31\%$ Ca^{2+} в CaSO_4 получим $(136,14/40,08) \cdot 10,31 = 35,02\%$, в том числе $35,02 - 10,31 = 24,71\%$ SO_4^{2-} . Оставшийся несвязанным сульфат ион $(44,15 - 24,71 = 19,44\%)$ должен быть связан с магнием и натрием в соответствующие сульфаты: $\text{MgSO}_4 = 4,86 \cdot (120,37/96,06) = 6,09\%$, (где $120,37$ и $96,06$ – молекулярная и ионная массы MgSO_4 и SO_4^{2-} в г, соответственно), в том числе $6,09 - 4,86 = 1,23\%$ SO_4^{2-} . Массовая доля сульфата натрия $(19,44 - 1,23) \cdot (142,04/96,06) = 26,93\%$. Можно попытаться определить ориентировочно минералогический состав кислоторастворимой части инкрустаций. Сульфат магния может быть связан с сульфатом натрия в виде вантгоффита ($3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$): $6,09 \cdot (546,49/120,37) = 27,65\%$, (где $120,37$ и $546,49$ молекулярные массы сульфата магния и вантгоффита в г, соответственно). В составе вантгоффита $(142,04 \cdot 3)/546,49 = 0,78$ массовая доля сульфата натрия, т.е. $27,65 \cdot 0,78 = 21,57\%$ массы кислоторастворимых соединений. Таким образом, из вычисленных $26,93\%$ сульфата натрия $21,56\%$ может быть в составе вантгоффита, а оставшая часть $26,93 - 21,57 = 5,36\%$ – вполне вероятно связана с частью сульфата кальция в виде труднорастворимого в воде глауберита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$). Массовая доля глауберита $5,36 \cdot (278/142,04) = 10,49\%$, (где $142,04$ и 278 – молекулярные массы сульфата натрия и глауберита в г, соответственно). В составе глауберита сульфата кальция $10,49\% - 5,36\% = 5,13\%$. Таким образом, из $35,05\%$ сульфата кальция

вычисленного ранее, 5,13 % связано с сульфатом натрия в виде глауберита, а оставшиеся 35,05 % – 5,13 % = 29,9 % могут присутствовать в виде двуводного гипса, который дегидратируется до полуводного при температуре от 140 °С до 190 °С.

Расчетная массовая доля $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составит $29,9 \cdot (172,18/136,14) = 37,85 \%$.

Таким образом, вероятные массовые доли компонентов в составе кислоторастворимой части инкрустаций: вантгоффита – 27,65 %, глауберита – 10,49 %, двуводного гипса – 37,85 %, нерастворимого в кислоте остатка – 3,01 %. Сумма всех определенных анализом компонентов составляет 79 %. Это говорит о сложности химического и минералогического состава накипи.

В литературных источниках [3] имеются сведения о том, что в системе Na^+ , $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, H_2O повышение температуры приводит к образованию глауберита, а также солей $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Последние появляются вначале в качестве метастабильных фаз и лишь при повышении температуры переходят в область стабильных состояний. Содержание кальция в них уменьшается в эвтонических растворах при повышении температуры до 100 °С.

Появление метастабильных состояний приводит в ряде случаев к повышению концентрации сульфата кальция в растворе. Это должно отрицательно сказываться на процессах производства сульфата натрия, поскольку выведение системы из метастабильного состояния приводит к повышению содержания сульфата кальция в готовом продукте. Практическое значение система имеет при получении сульфата натрия из мирабилита, содержащего в какой-либо форме сульфат кальция. Такого сорта мирабилит образуется в бассейновых системах при переработке природных рассолов [3]. Достаточно сложные расчеты минералогического состава инкрустаций и примесей приведены нами потому, что в случае доупаривания сульфатных щелоков при повышенной температуре (145 – 148) °С – в первом корпусе) в существующих ли аппаратах, либо в новых, но работающих под давлением, при повышенных концентрациях хлоридов (от 10 до 20 %) может привести к нежелательным последствиям без предварительной очистки сульфатных растворов от кальция, а возможно и от магния.

Нами выполнен химический анализ инкрустаций, взятых с греющей камеры первого корпуса выпарной батареи. Установлено, что в водной вытяжке содержится в основном сульфат натрия с примесью небольших количеств соединений кальция, магния и хлоридов (массовая доля, %: Ca^{2+} – 0,04; Mg^{2+} – 0,03; Cl^- – 0,11). В нерастворимом в воде остатке, массовая доля которого составляла 2,3 % массы образца, массовая доля нерастворимых в соляной кислоте веществ составила 36,7 %, а остальное – сульфаты кальция, магния и натрия.

На действующих предприятиях содержание гипса в мирабилите не регламентируется. Фактически массовая доля его в мирабилите меняется довольно значительно – от 0,01 % до 0,15 %, что не считается нарушением технологии.

Одним из способов предотвращения инкрустаций гипса и двойных солей при повышенной температуре растворов и массовой доле хлоридов от 10 % до 20 % (особенно в 1-м корпусе.) могло бы быть улучшение очистки растворов мирабилита, направленное на полное или частичное удаление из раствора мирабилита катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Этим будет обеспечено стабильное удволение существующих и перспективных требований различных потребителей сульфата натрия по содержанию в нем примесей этих элементов.

Снижение концентрации в растворе Mg^{2+} будет способствовать увеличению степени извлечения Na_2SO_4 из упариваемого раствора.

После прохождения через подогреватели раствор имеет температуру $(100 \pm 110)^\circ\text{C}$.

Массовая доля растворенного сульфата натрия при 60°C составляет 31,3 %, при 80°C – 30,3%, при 105°C – 29,7 %, при 130°C – 29,55 %, при $145\text{--}150^\circ\text{C}$ – 29,7. Таким образом, при нагревании щелоков от 60°C до 100°C массовая доля растворенного Na_2SO_4 уменьшается с 31,3 % до 29,7 %, т.е. возникает пересыщение на: $(31,3 - 29,7)/29,7 = 2\%$ и, как следствие, реализуется возможность инкрустаций сульфата натрия на внутренней поверхности трубок подогревателя. При дальнейшем подогревании растворов от 100°C до 150°C предпосылки для инкрустаций исчезают. В этой связи подогрев растворов, поступающих в 1-й и 2-й корпуса выпарных батарей до температур, близких к температурам кипения растворов в этих корпусах, представляется эффективным и будет способствовать увеличению производительности выпарных установок по выпаренной воде.

При более низкой температуре – от 100°C и ниже достигается высокий выход беспримесного сульфата натрия, судя по растворимости в системе Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , H_2O . Возможность инкрустаций тенардита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$), гипса и других соединений, обусловленных наличием кальция в сульфатных щелоках, поступающих на выпаривание и, естественно, содержащихся и в сбросном фугате, обосновывается как на основании литературных данных, так и результатов анализов проб инкрустаций, приведенных нами ранее. На основании имеющихся данных можно утверждать о недопустимости сверхнормативного межпромывочного пробега выпарных аппаратов для предотвращения инкрустаций кислоторастворимых соединений.

Выводы

1. Обоснована и подтверждена анализом инкрустаций вероятность образования вангоффита в первых корпусах многокорпусных выпарных батарей, работающих под давлением. Вероятно также образование глауберита, а также солей $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

2. Повышение степени упарки растворов, подаваемых на действующие выпарные установки даже после их реконструкции в титановом исполнении может потребовать очистки упариваемого раствора от примеси CaSO_4 .

3. Извлекать Na_2SO_4 из сбросных фугатов методом их доупаривания желательно при условии их предварительной очистки от CaSO_4 .

4. Извлекать Na_2SO_4 из сбросных фугатов без их очистки от CaSO_4 можно методом кристаллизации охлаждением в интервале температур от 32°C до 0°C . Метод выделения мирабилита лишен этих недостатков, присущих выпариванию растворов с повышенным содержанием примесей, однако в этом случае получается промежуточный продукт, требующий применения дополнительного оборудования и определенное усложнение технологии.

5. В случае очистки раствора мирабилита от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} будет обеспечено стабильное удовлетворение существующих и перспективных требований различных потребителей Na_2SO_4 по содержанию в нем примесей этих элементов. Снижение концентрации в растворе Mg^{2+} будет способствовать увеличению степени извлечения Na_2SO_4 из упариваемого раствора. При использовании технологии извлечения Na_2SO_4 из сбросных фугатов в виде мирабилита отпадет полностью или частично необходимость очистки исходного раствора от Ca^{2+} и Mg^{2+} (в зависимости от фактического содержания этих примесей в добытом мирабилите).

Литература

1. Фроловский Е. Е. Производство сульфата натрия из рассолов озера Кучук / Е. Е. Фроловский. – Санкт-Петербург: Изд-во Санкт.-Петерб. ун-та, 2001. – 444 с.
2. Соколов И. Д. Переработка природных солей и рассолов / И. Д. Соколов, А. В. Муравьев, Ю. С. Сафрыгин и др. – Л.: Химия, 1985. – 208 с.
3. Шихеева Л. В. Сульфат натрия. Свойства и производство / Л. В. Шихеева, В. В. Зырянов. – Л.: Химия, 1978. – 240 с.

УДК 661.833.532:66.065. 001.5

В.И. Алексеев канд. техн. наук; **Е.А. Сивакова**, (ГУ «НИОХИМ»);
А.В. Алексеев (УкрНИИГаз)

Расчетно-экспериментальный метод исследования кристаллизации мирабилита в системе Na^+ , Mg^{2+} ||СГ, SO_4^{2-} , H_2O с использованием показателя плотности жидкой фазы

Пропонований метод дослідження кристалізації мірабіліту у взаємній водно-сольовій системі, яка містить хлориди та сульфати натрію і магнію, заснований на використанні розрахунку густини розчинів методом коефіцієнтів, запропонованим Л. Л. Езрохі. Розраховані із застосуванням цього методу графічні та аналітичні залежності густини рідкої фази (маточного розчину) як функції показників масового складу вихідного розчину та виходу мірабіліту дозволяють, знаючи склад вихідного розчину, визначати очікуваний масовий склад маточного розчину та вихід мірабіліту по густині рідкої фази, експериментально визначеної в процесі кристалізації.

Предлагаемый метод исследования кристаллизации мирабилита во взаимной водно-солевой системе, содержащей хлориды и сульфаты натрия и магния, основан на использовании расчета плотности растворов методом коэффициентов, предложенным Л. Л. Эзрохи. Рассчитанные с применением этого метода графические и аналитические зависимости плотности жидкой фазы (маточного раствора), как функции показателей массового состава исходного раствора и выхода мирабилита позволяют, зная состав исходного раствора, определять ожидаемый массовый состав маточного раствора и выход мирабилита по плотности жидкой фазы, экспериментально определяемой в процессе кристаллизации.

The proposed method of mirabilite crystallization study in a mutual aqueous salt system containing sodium and magnesium sulfates and chlorides is based on solution density calculation by method of coefficients as taught by L.L.Ezrohi. Graphic and analytical dependencies of liquid phase density (mother liquor) as a function of initial solution composition and mirabilite yield, as calculated by this method, permit with known initial solution composition to determine expected mother liquor composition and mirabilite yield from liquid phase density as determined experimentally in the course of crystallization.

Ключевые слова: растворы, плотность, состав, расчетный метод, выход мирабилита.