

www.rudmet.ru

ISSN 0372-2929

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

4. 2013

В номере:

Институту «Норильскпроект» — 75 лет (с. 34)

Горно-геологическому университету
«Св. Иван Рилски» — 60 лет (с. 85)



Выпаривание растворов солевых систем с обратной температурной растворимостью накипеобразующих компонентов

(В порядке обсуждения)

УДК 669.712

В. Г. Казаков, В. А. Липин*

На примере выпаривания высококремнистых алюминатных растворов исследовали выпаривание растворов с обратной температурной растворимостью накипеобразующих солей. Установлено, что растворимость кремнезема находится в прямой зависимости от концентрации алюминатного раствора. Если алюминатный раствор на входе в первый корпус выпарной батареи находится в метастабильном состоянии, то по мере выпаривания он будет переходить в область ненасыщенных растворов по кремнезему. По результатам исследований предложена прямоточная схема осуществления процесса выпаривания при концентрации этих солей в растворе, отвечающей области ненасыщенного состояния по ним. По мере выпаривания раствора в прямоточной схеме температура раствора будет снижаться, а концентрация глинозема — повышаться по мере продвижения раствора от корпуса к корпусу выпарной батареи. Такие условия позволяют избежать образования накипи по этим солям на теплообменных поверхностях.

Ключевые слова: выпаривание, обескремнивание, алюминатный раствор, накипь, гидроалюмосиликат натрия, растворимость, глинозем.

К солевым системам, имеющим обратную температурную растворимость, относят такие системы, в которых с увеличением температуры растворимость солей уменьшается. Выпаривание таких растворов, как правило, сопряжено с определенными трудностями.

Так, при осуществлении многоступенчатого выпаривания в производстве сульфитной и сульфатной целлюлозы [1, 2] в первом корпусе выпарного аппарата образуется накипь на основе сульфата кальция. Выпаривание растворов с обратной растворимостью имеет место также при переработке алюминийсодержащего сырья на глинозем [3–6] в процессе упаривания кремнийсодержащих растворов. В этом случае в качестве накипеобразующих соединений выступают гидроалюмосиликаты щелочных металлов.

И те и другие соединения, выделяющиеся из растворов при их упаривании, имеют высокую адгезию к теплообменной поверхности. Имея низкую теплопроводность и высокую скорость зарастания теплообменной аппаратуры, полученная накипь в конечном счете определяет низкую производительность выпарных батарей.

При выпаривании растворов с содержанием солей с обратной температурной растворимостью задача состоит в том, чтобы организовать процесс выпаривания при концентрации этих солей в растворе, отвечающей области ненасыщенного состояния по этим

солям. Создание таких условий позволяет предотвратить образование накипи этих солей на теплообменных поверхностях.

Выпаривание растворов солевых систем с обратной температурной растворимостью исследовали на примере высококремнистого алюминатного раствора. Процесс проводили в многоступенчатой выпарной батарее при концентрации SiO_2 в исходном растворе $1,5 \text{ г/дм}^3$, молекулярном отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (каустический модуль α_k) 1,5. Концентрация Al_2O_3 увеличилась от 70 до 140 г/дм^3 . В этом алюминатном растворе растворимость диоксида кремния падает с повышением температуры. В области температур $150\text{--}160^\circ\text{C}$ (в первом корпусе выпарной батареи) равновесная концентрация SiO_2 составляла $0,35\text{--}0,40 \text{ г/дм}^3$.

При рассмотрении системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ были приняты во внимание следующие факты.

1. Независимо от структуры и условий их образования ГАСН имеют общее свойство, связанное с понижением растворимости от температуры для алюминатных растворов.

2. Все формы ГАСН имеют общее свойство повышения растворимости от концентрации в алюминатных растворах.

Данные по растворимости (рис. 1) показывают, что упариваемый раствор по содержанию SiO_2 находится в области пересыщенных растворов. В процессе удаления растворителя из таких растворов следует ожидать интенсивное выделение на теплообменных поверхностях накипеобразующих компонентов, основу которых составляет гидроалюмосиликат натрия. Причем чем выше температура, тем больше слой накипи.

Однако растворимость диоксида кремния в алюминатных растворах находится в прямой зависимости от концентрации глинозема (рис. 2). Это означает, что выпаривание алюминатного раствора необходимо

* В. Г. Казаков, проф. каф. промышленной теплоэнергетики факультета промышленной энергетики, e-mail: k64089@yandex.ru, Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, г. Санкт-Петербург; В. А. Липин, проф. каф. «Физическая химия, микро- и нанотехнологии» факультета технологии и исследования материалов, e-mail: vadim.lipin@kpm.ru, Санкт-Петербургский политехнический университет, г. Санкт-Петербург.

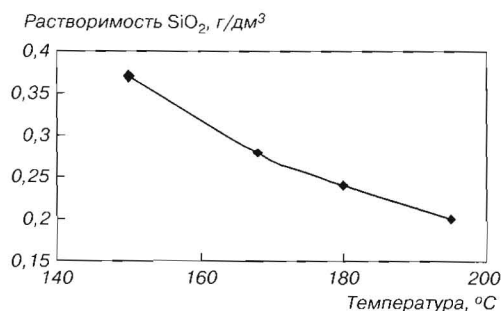


Рис. 1. Зависимость растворимости SiO₂ от температуры в алюминатных растворах с концентрацией 100 г/дм³ Al₂O₃ и $\alpha_k = 1,5$

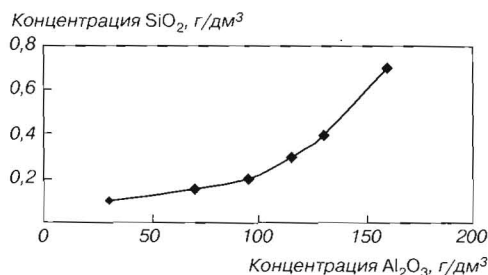


Рис. 2. Зависимость растворимости SiO₂ от концентрации Al₂O₃ в алюминатных растворах с $\alpha_k = 1,5$ при температуре 120 °C

организовать таким образом, чтобы создать условия одновременного повышения концентрации глинозема и уменьшения температуры. Только в этом случае параметры выпаривания обеспечивают поддержание системы в ненасыщенном состоянии по кремнезему в алюминатных растворах.

Наиболее полно этим требованиям отвечает прямоточная система выпаривания. Все другие известные схемы выпаривания (противоточная, смешанная) могут лишь частично решить эту проблему.

На рис. 3 представлена зависимость равновесного кремневого модуля μ_{Si} (массовое отношение Al₂O₃/SiO₂) от концентрации глинозема в растворе при $\alpha_k = 1,5$. Область растворов, не насыщенных по кремнезему, для рассматриваемых условий располагается выше кривой растворимости и в процессе выпаривания кремневый модуль не меняется.

В начале процесса выпаривания раствор перед первым корпусом выпарной установки находится в мета-

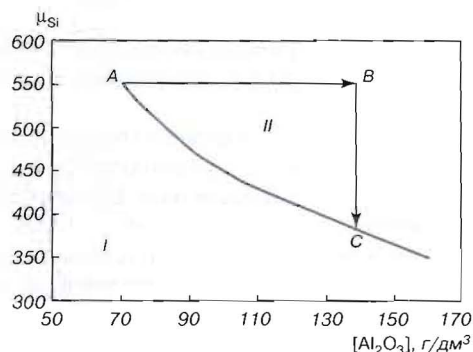


Рис. 3. Зависимость равновесного кремневого модуля μ_{Si} (массовое отношение Al₂O₃/SiO₂) от концентрации глинозема в растворе при $\alpha_k = 1,5$. I — область пересыщенных растворов; II — ненасыщенных

стабильном состоянии по кремнезему. Концентрация кремнезема в растворе близка к равновесной, соответствующей состоянию для исходного раствора (70 Al₂O₃; 1,4 г/дм³ SiO₂; кремневый модуль 550). Если по каким-то причинам в этом состоянии будет создано локальное пересыщение по кремнезему, то оно тут же будет ликвидировано, так как процесс ведется при большом расходе затравки. Затравкой в данном случае является ГАСН, выделившийся в результате выдержки раствора до выпаривания. Концентрирование алюминатного раствора (при условии сохранения кремневого модуля) будет расширять область ненасыщенных растворов. При постоянном кремневом модуле ($\mu_{Si} = 550$), соответствующем исходному раствору, процесс выпаривания будет характеризоваться прямой, параллельной оси абсцисс, от 70 до 140 г/дм³. Растворимость кремнезема при концентрации 140 г/л соответствует $\mu_{Si} = 375$.

Таким образом, наименьшая равновесная концентрация SiO₂ в растворе будет отвечать условиям выпаривания в первом корпусе прямоточной выпарной батареи (наивысшая температура и наименьшая концентрация SiO₂ исходного раствора — точка A). Задача состоит в том, чтобы привести систему в состояние, близкое к равновесному по концентрации SiO₂ в растворе. Это возможно путем предварительной выдержки нагретого исходного раствора при температуре кипения или несколько выше в первом корпусе выпарного аппарата. Следовательно, если алюминатный раствор на входе в первый корпус выпарной батареи находится в метастабильном состоянии, то по мере выпаривания он будет переходить в область ненасыщенных растворов по кремнезему (точка B). По мере выпаривания раствора в прямоточной схеме температура раствора будет снижаться, а концентрация глинозема повышаться по мере продвижения раствора от корпуса к корпусу выпарной батареи.

Из рис. 3 видно, что если в начале процесса выпаривания раствор находится в метастабильном состоянии, то при концентрации Al₂O₃ 140 г/дм³ для того, чтобы привести систему в равновесное состояние по кремнезему, необходимо направить процесс по линии A-B-C. Точка C находится на пересечении кривой растворимости с прямой, параллельной оси ординат и отвечающей концентрации глинозема 140 г/дм³. Таким образом, процесс выпаривания ведется в области ненасыщенных растворов по кремнезему (область ABC), что исключает образование алюмосиликатной накипи на кипятыльниках выпарных аппаратов.

При снижении температуры алюминатного раствора (см. рис. 1) растворимость кремнезема повышается, что также способствует расширению области ненасыщенных растворов при прямоточной схеме выпаривания.

В практике обескремнивания большое значение имеет время, затрачиваемое на очистку растворов от кремнезема. Чем оно меньше, тем выше скорость обескремнивания растворов. Существенное влияние на скорость оказывают такие факторы, как температура, расход и природа затравки, ее удельная поверхность.

Длительность выдержки алюминатного раствора перед выпариванием определяется кинетическими особенностями процесса обескремнивания алюминатных растворов. За 2–3 ч система приближается к равновесию, и этот процесс в основном заканчивается [7, 8]. Исходя из этого, целесообразно принять время выдержки раствора перед выпариванием 2 ч.

Таким образом, прямоточная схема выпаривания является обоснованной с физико-химических позиций и обеспечивает предотвращение образования силикатной накипи на теплообменных поверхностях кипятильников выпарных аппаратов.

Одной из проблем реализации такой схемы является предварительный нагрев исходного раствора и

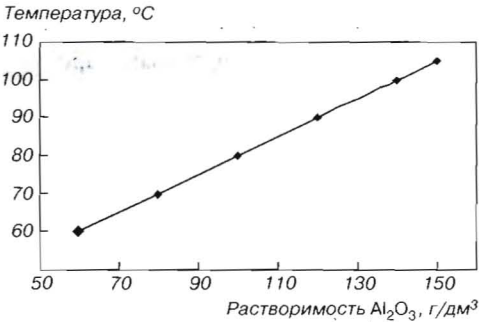
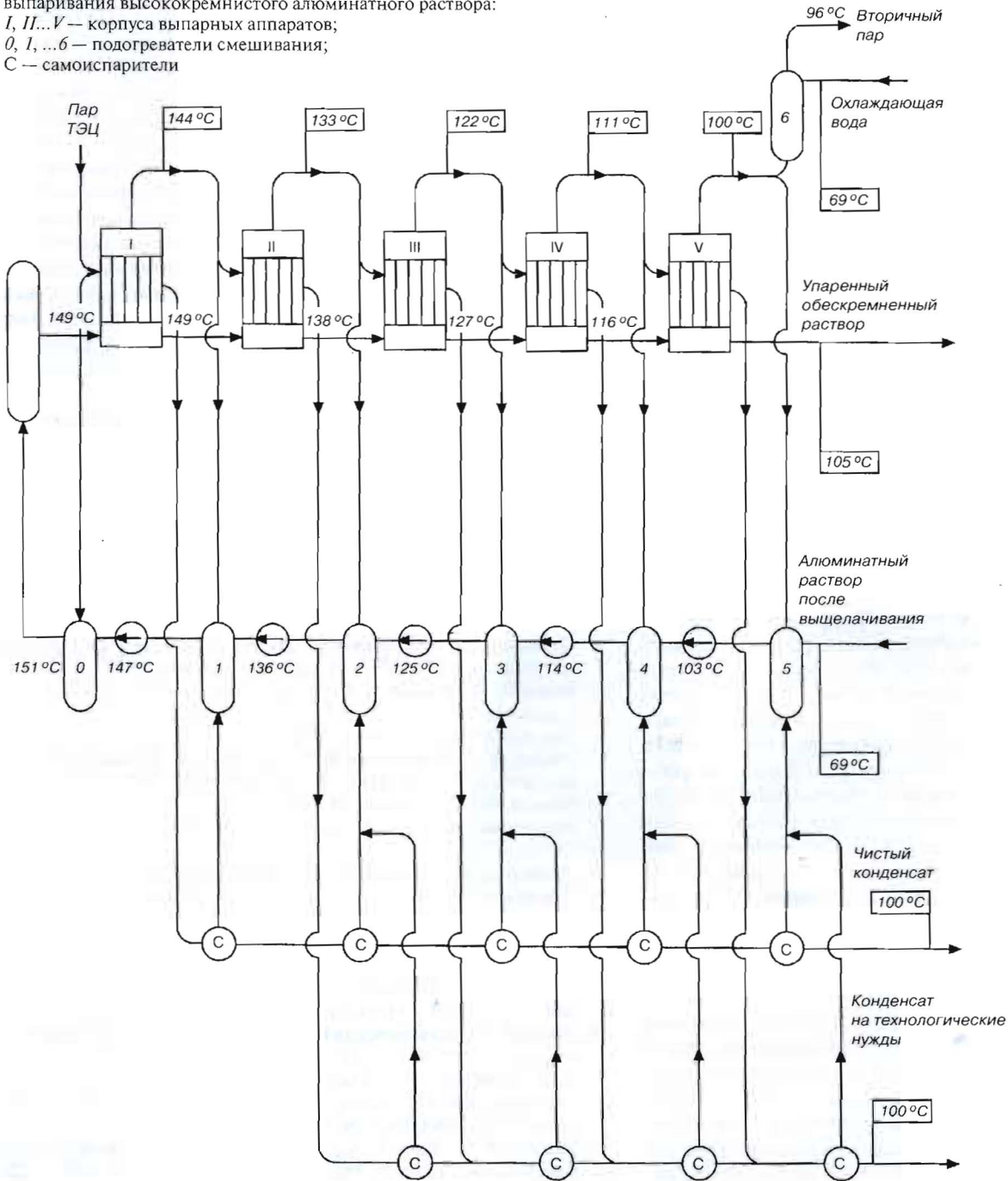


Рис. 4. Зависимость растворимости глинозема в алюминатных растворах от температуры при $\alpha_k = 1,5$

Рис. 5. Усовершенствованная аппаратурно-технологическая схема выпаривания высококремнистого алюминатного раствора:
I, II...V — корпуса выпарных аппаратов;
0, I, ...6 — подогреватели смешивания;
С — самоиспарители



выдержка его при высокой температуре. Обычно в выпарных батареях раствор нагревают в рекуперативных теплообменниках вторичным паром корпусов выпарных аппаратов.

В рассматриваемом случае такая организация нагрева раствора привела бы к интенсивному зарастанию теплообменной аппаратуры и, как следствие, к выводу ее из эксплуатации. В связи с этим предложена организация теплообмена с использованием теплообменников смешивания. При такой организации теплообмена выпадение отложений на стенках соответствующей аппаратуры не влияет на его интенсивность, и эксплуатация таких теплообменников будет устойчивой в течение длительного времени.

При нагреве исходного высококремнистого алюминатного раствора в теплообменниках смешения в прямоточной схеме выпаривания приведет к некоторому разбавлению исходного раствора конденсатом водяного пара, что положительно отразится на глубине обескремнивания. Этот эффект проявляется в связи с уменьшением растворимости кремнезема при уменьшении концентрации алюминатного раствора (см. рис. 2).

Температуру греющего пара, поступающего в первый корпус выпарной установки, принимают, исходя из технико-экономических соображений, и она обычно находится в области 150–160 °С. Эта же область температур определяется также из зависимости кремневого модуля раствора от концентрации в нем глинозема (см. рис. 3). Снижение растворимости кремнезема для промышленных алюминатных растворов происходит в интервале температур 100–180 °С.

Температура раствора после последнего выпарного аппарата прямоточной выпарной батареи (в продукционном корпусе) определяется из результатов исследования зависимости растворимости глинозема в алюминатных растворах от температуры в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4). На представленной зависимости область ненасыщенных по Al_2O_3 растворов находится выше кривой растворимости, а пересыщенных растворов — ниже этой кривой; равновесной концентрации глинозема при 140 г/дм³ Al_2O_3 соответствует температура 100 °С. Ниже этой температуры находится область пересыщенных растворов, поэтому эта точка соответствует началу кристаллизации гидроксида алюминия. Выше этой температуры находится область ненасыщенных растворов. Однако повышение температуры раствора много выше 100 °С приведет к эксплуатационным трудностям вследствие повышения давления в продукционном корпусе выпарного аппарата.

Температура кипения раствора после выпарного аппарата при концентрации Al_2O_3 140 г/дм³ и атмосферном давлении, с учетом физико-химической температурной депрессии, составляет 105 °С. Такая температура соответствует области, при которой раствор находится в не насыщенном по Al_2O_3 состоянии.

Поэтому температура 105 °С принята в качестве температуры «крепкого» раствора на выходе из выпарной батареи. Другими словами, область ненасыщенных растворов при концентрации глинозема 140 г/дм³ определена температурой выше 100 °С. Поэтому в продукционном корпусе принято атмосферное давление. В этих условиях температура кипения раствора с учетом физико-химической температурной депрессии равна 105 °С.

Реализация данной технологии выпаривания высококремнистых алюминатных растворов в полупромышленных и промышленных условиях (рис. 5) показала отсутствие выделения силикатной накипи, а также растворение ранее выпавшей накипи на теплообменных поверхностях выпарных аппаратов [9, 10].

Эти наблюдения создали основу при разработке схемы выпаривания. Здесь рекомендуется пересыщение по ГАСН снимать путем выдержки алюминатного раствора перед выпариванием. Рассмотренная в статье установка может быть использована в технологии выпаривания для повышения энергетической эффективности процесса переработки алюминатного раствора. Так, в этой установке возможно совмещение процессов обескремнивания и выпаривания в технологии переработки высококремнистого алюминиевого сырья. Можно при изложенном подходе при упаривании кремнийсодержащих алюминатных растворов повысить производительность выпарной установки и снизить удельный расход пара. Такая возможность открывается вследствие повышения коэффициента теплопередачи в корпусах выпарных аппаратов.

Изложенные технологические принципы организации процесса могут быть использованы для выпаривания или нагрева других растворов с содержанием солей, имеющих обратную температурную растворимость.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Поляков Ю. А., Рошин В. И. Производство сульфатной целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 1987. — 311 с.
2. Коган В. Б., Волков А. Д. Процессы и аппараты целлюлозно-бумажной промышленности: учеб. пособие. — М.: Лесная промышленность, 1990. — 576 с.
3. Мальц Н. С., Бернштейн В. А., Медведев В. В., Багаев А. С. // Научные труды ВАМИ. — Л.: ВАМИ, 1970. № 70. С. 109–119.
4. Мальц Н. С., Зайцев М. И. Повышение эффективности получения глинозема из бокситов. — М.: Metallurgy, 1978. — 112 с.
5. Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайнер Ю. А., Певзнер И. З. Производство глинозема. — М.: Metallurgy, 1978. — 344 с.
6. Абрамов В. Я., Николаев И. В., Стельмакова Г. Д. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья: щелочные способы. — М.: Metallurgy, 1985. — 287 с.
7. Певзнер И. З., Макаров Н. А. Обескремнивание алюминатных растворов. — М.: Metallurgy, 1974. — 113 с.
8. Липин В. А., Захаржевская В. О., Тихонов Н. Н. и др. // Цветные металлы. 1994. № 4. С. 32–36.
9. А. с. 1019769. Установка обескремнивания алюминатных растворов / В. Г. Казаков, Н. Г. Потапов, А. Е. Бобров и др.; заявл. 22.01.1983, Бюл. № 19.
10. Kazakov V. G., Lipin V. A. // Light Metals. 2012 / ed. R. Huglen, The Minerals, Metals & Material Society. 2012. P. 175–180. 

VAPORIZATION OF SALT SYSTEM SOLUTIONS WITH THE TEMPERATURE SOLUBILITY OF REVERSE SCALE FORMATIVE COMPONENTS

Information about authors

V. G. Kazakov¹, Professor of the Chair of Industrial Heat and Power Engineering (Faculty of Industrial Power Engineering), e-mail: k64089@yandex.ru

V. A. Lipin², Professor of the Chair "Physical chemistry, micro- and nanotechnologies" (Faculty of Technology and Materials Research, e-mail: vadim.lipin@km.ru

¹ Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Saint Petersburg, Russia.

² Saint Petersburg State Polytechnical University, Saint Petersburg, Russia.

Abstract

Based on experiment about vaporization of high silica aluminate liquors the vaporization of solutions with reverse scale formative salts temperature solubility was investigated. It is established that solubility of silica is in direct dependence with aluminate liquor concentration. If aluminate liquor on an input in the first case of the evaporating battery is in a metastable condition in process of vaporization it will pass in area of nonsaturated solutions by silica. According to research results of the vaporization realization technique at concentration of mentioned above salts in a solution responsible for the unsaturated condition area of reverse scale formative salts is offered. In process of vaporization of liquor in the direct-flow scheme the temperature of liquor will decrease and concentration of alumina to raise in process of promotion of liquor from the case to the case of the evaporating battery. These vaporization conditions allows to avoid formation of salts scale on heat exchange surfaces. The organization of heat exchange with use of mixture heat exchanger is offered. At such heat exchange loss of adjournment on walls of heat exchange equipments does not influence intensity of heat exchange and operation such heat exchanger will be steady for a long time. At heating of initial high siliceous aluminate liquor in mixture heat exchanger in the direct-flow scheme of vaporization will lead to the some dilution of initial liquor by condensate of water vapor

that will positively be reflected in depth of desilication. This effect is shown in connection with reduction of solubility of silica at reduction of aluminate liquor concentration.

Key words: vaporization, desilication, aluminate liquor, scale, sodium hydroalumosilicate, solubility, alumina.

References

1. Polyakov Yu. A., Roshchin V. I. *Proizvodstvo sulfatnoy tsellyulozy* (Manufacturing of sulfate cellulose). Moscow : Lesnaya Promyshlennost, 1987. 311 p.
2. Kogan V. B., Volkov A. D. *Protsessy i apparaty tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti: uchebnoe posobie* (Processes and apparatuses of pulp-and-paper industry : tutorial). Moscow : Lesnaya promyshlennost, 1990. 576 p.
3. Malts N. S., Bernshteyn V. A., Medvedev V. V., Bagaev A. S. *Nauchnye trudy Vserossiyskogo Alyuminievo-magnievogo Instituta — Scientific proceedings of All-Russian Aluminium and Magnesium Institute*. 1970. No. 70. pp. 109–119.
4. Malts N. S., Zaytsev M. I. *Povyshenie effektivnosti polucheniya glinozema iz boksitov* (Increasing the efficiency of obtaining of alumina from bauxites). Moscow : Metallurgiya, 1978. 112 p.
5. Layner A. I., Eremin N. I., Layner Yu. A., Pevzner I. Z. *Proizvodstvo glinozema* (Manufacturing of alumina). Moscow : Metallurgiya, 1978. 344 p.
6. Abramov V. Ya., Nikolaev I. V., Stelmakova G. D. *Fiziko-khimicheskie osnovy kompleksnoy pererabotki alyuminievoogo syr'ya: shchelochnye sposoby* (Physical and chemical basis of complex processing of aluminium raw materials: alkaline methods). Moscow : Metallurgiya, 1985. 287 p.
7. Pevzner I. Z., Makarov N. A. *Odeskremnivanie alyuminatnykh rastvorov* (Desilicization of aluminate solutions). Moscow : Metallurgiya, 1974. 113 p.
8. Lipin V. A., Zakharzhevskaya V. O., Tikhonov N. N. et al. *Tsvetnye Metally — Non-ferrous metals*. 1994. No. 4. pp. 32–36.
9. V. G. Kazakov, N. G. Potapov, A. E. Bobrov et al. *Ustanovka obeskremlivaniya alyuminatnykh rastvorov* (Apparatus for desilicization of aluminate solutions). Certificate of Authority No. 1019769. Applied : January 22, 1983. Bulletin No. 19.
10. Kazakov V. G., Lipin V. A. TMS. Light Metals. Under the editorship of R. Huglen. The Minerals, Metals & Material Society. 2012. pp. 175–180.