

АЛЕКСАНДР БАЗАНОВ*, ВАЛЕРЬЯН БЛИНИЧЕВ**

МЕХАНИЗМ СЕЛЕКТИВНОГО УНОСА
РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ
ВЫПАРИВАЕМЫХ РАСТВОРОВ

SALT SELECTIVITY PRIMING IN EVAPORATING
DEVICES OF THE CHEMICAL INDUSTRY

Аннотация

В данной работе исследован механизм селективного уноса растворенного вещества, выпариваемого из растворов солей при различных физических и химических характеристиках процесса дистилляции. Рассмотрены основные факторы, влияющие на чистоту полученного продукта перегонки.

Ключевые слова: опреснение, процесс выпаривания

Abstract

In the given work the mechanism of selective dissolved substance priming and carryover from salts solutions at various physical and chemical characteristics of the distillation process has been examined. The major factors influencing cleanliness of received distillate have been shown.

Keywords: carryover, distillate process

* К. т. н. доцент Александр Базанов, Институт Химии Растворов РАН.

** Д. т. н. профессор Валерьян Блиничев, Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет.

Для термического опреснения соленых вод и получения высококачественного дистиллята в различных отраслях промышленности (химической, пищевой, металлургической и др.) широко применяются процессы выпаривания. Качество получаемого дистиллята, определяется, в числе прочих факторов, величиной загрязнения дистиллята за счет уноса растворенного вещества из выпариваемого раствора, препятствующему использованию дистиллята для получения высокочистых растворов.

Основные виды уноса растворенного вещества в зависимости от типа установки могут быть представлены следующим образом:

- а) брызго-капельный унос,
- б) образование пены и унос паром части её, либо продуктов её разрушения в паровое пространство выпарной установки,
- в) молекулярный унос химических соединений вследствие испарения и растворимости их в водяном паре.

При высоких концентрациях раствора и высоких нагрузках зеркала испарения унос солей с паром происходит главным образом по двум первым механизмам.

Многими исследователями отмечается [1, 2], что все виды уноса селективны, однако при оценке практической значимости этой селективности мнения расходятся. В отечественной и зарубежной литературе нет систематизированных сведений, экспериментально доказывающих селективность уноса солей в выпарных аппаратах химической промышленности.

Селективность уноса растворенного вещества из выпариваемого раствора зависит от характеристик ионов и молекул растворителя, концентрации растворенного вещества, температуры протекания процесса и т.п. Основная часть их связана со свойствами (природой) растворенного соединения. На этой основе целью и задачей исследования явился анализ влияния основной физико-химической природы раствора на унос растворенного вещества с паром.

Для исследования уноса растворенных веществ при испарении и выпарке была спроектирована и изготовлена лабораторная установка, представляющая собой выпарной аппарат с сепаратором. Корпус выпарной установки, конденсатор, сборник конденсата, сепаратор изготовлены из стекла, что исключало вероятность попадания дополнительных ионов, например, продуктов коррозии аппаратуры. Температура в зоне кипения и в термостате контролировалась термометрами с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Объектами исследования являлись выпариваемые растворы солей NaCl, KCl, BaCl₂, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄, MgSO₄, CuSO₄, ZnSO₄. Данные соли были выбраны по следующим причинам: при нагреве не разлагаются; обладают хорошей растворимостью в воде; катионно-анионный состав солей позволяет анализировать влияние, как положительного, так и отрицательного иона на унос растворенного вещества из выпариваемого раствора; данные соединения широко применяются в химико-технологических процессах. Вся работа велась с растворами солей марки «ХЧ». В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

Солевой раствор различной начальной концентрации помещался в объем выпарной установки, после чего происходил процесс выпаривания и отбирался конденсат. Исследования проводились, как при испарении растворов, при котором капельный унос был исключен, так и в режимах устойчивого и неустойчивого кипения. Полученный конденсат анализировался с помощью атомно-абсорбционного

спектрофотометра «SATURN» для определения концентрации положительных ионов солей (катионов) в конденсате, относительное стандартное отклонение составляло $\pm 2\%$. Метод титриметрии использовался для определения концентрации отрицательных ионов солей (анионов) в конденсате, относительное стандартное отклонение составляло $\pm 8\%$.

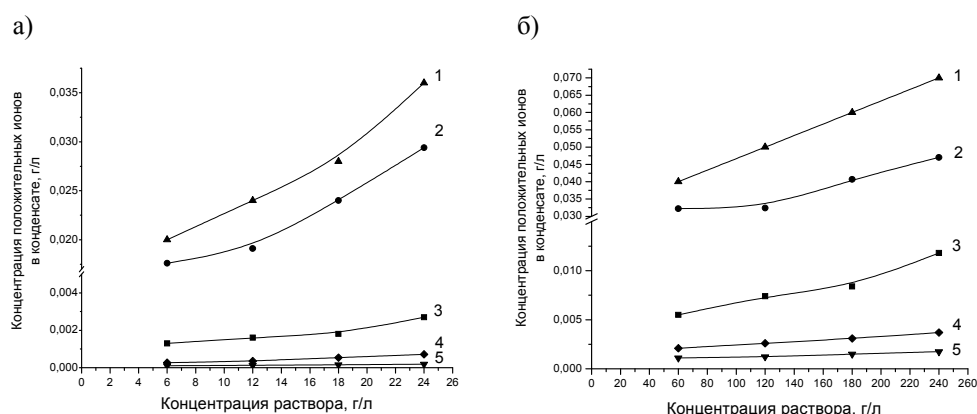


Рис. 1. Зависимость концентрации положительных ионов (1 – Ba²⁺ (BaCl₂); 2 – K⁺ (KCl); 3 – Na⁺ (NaCl); 4 – Ca²⁺ (CaCl₂); 5 – Mg²⁺ (MgCl₂)) в конденсате от начальной концентрации раствора при испарении ($t = 98^\circ\text{C}$)

а) в диапазоне концентраций раствора 6–24 г/л; б) в диапазоне концентраций 60–240 г/л

Fig. 1. Positive ions concentration dependence (1 – Ba²⁺ (BaCl₂); 2 – K⁺ (KCl); 3 – Na⁺ (NaCl); 4 – Ca²⁺ (CaCl₂); 5 – Mg²⁺ (MgCl₂)) in condensate from the solution initial concentration ($t = 98^\circ\text{C}$)

а) in solution concentration range 6–24 g/l; б) in concentration range 60–240 g/l

Для определения зависимости уноса растворенного вещества из выпариваемых растворов от их начальной концентрации в режиме испарения (температура – 98°C) был проведен целый ряд экспериментов. Результаты представлены на рис. 1 и 2.

Результаты экспериментальных исследований (рис. 1, 2) показывают, что при увеличении концентрации раствора от 6 до 240 г/л концентрация растворенного вещества в конденсате существенно возрастает. Так, при начальной концентрации 6 г/л концентрация Na⁺ в конденсате составляла 0,001 г/л, а при начальной концентрации раствора 240 г/л – 0,011 г/л.

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 1, следует, что природа положительного иона оказывает исключительно большое влияние на концентрацию ионов в конденсате. Сравнивая концентрацию положительных ионов в конденсате при выпаривании растворов NaCl и KCl (начальная концентрация – 120 г/л), можно отметить, что концентрация иона K⁺ в 4 раза больше концентрации иона Na⁺. Концентрация в конденсате иона Ba²⁺ (при выпаривании раствора BaCl₂) в десятки раз больше концентрации иона Ca²⁺ (CaCl₂) и Mg²⁺ (MgCl₂) во всем диапазоне изменения начальной концентрации раствора от 6 до 240 г/л. Особенно низкий унос

(рис. 1, 2) наблюдается для ионов Mg^{2+} ($MgCl_2$, $MgSO_4$). Например, концентрация ионов Ba^{2+} (при выпаривании раствора $BaCl_2$) в конденсате при начальной концентрации выпариваемого раствора 60 г/л составляла 0,04 г/л, а для ионов Mg^{2+} ($MgCl_2$) при этой же начальной концентрации раствора – 0,001 г/л, т. е. меньше почти в 35 раз. С ростом начальных концентраций выпариваемых растворов разница в концентрации вышеуказанных ионов в конденсате становится еще больше. Молекулярный унос солей при испарении носит, явно селективный характер. При постоянном солесодержании выпариваемого раствора различные соли переходят в пар в количествах, далеко не пропорциональных их солесодержанию в растворе.

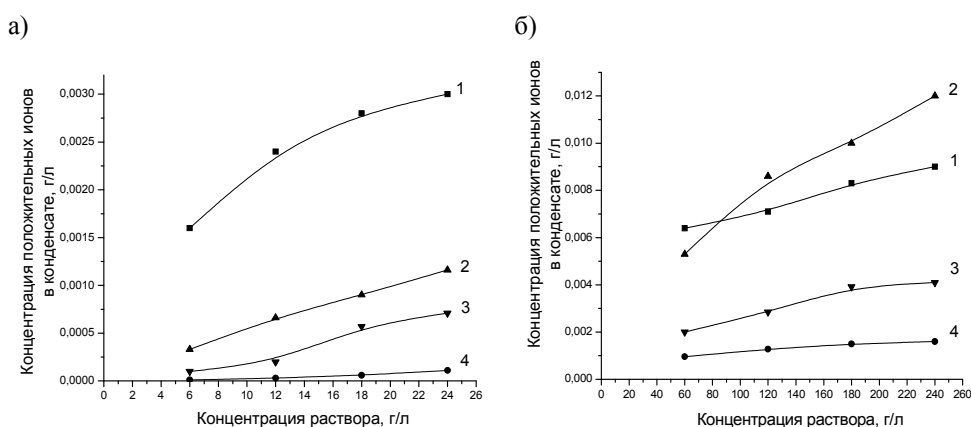


Рис. 2. Зависимость концентрации положительных ионов (1 – Na^+ (Na_2SO_4); 2 – Cu^{2+} ($CuSO_4$); 3 – Zn^{2+} ($ZnSO_4$); 4 – Mg^{2+} ($MgSO_4$)) в конденсате от начальной концентрации раствора при испарении ($t = 98^\circ C$)

а) в диапазоне концентраций раствора 6–24 г/л; б) в диапазоне концентраций 60–240 г/л

Fig. 2. Positive ions concentration dependence (1 – Na^+ (Na_2SO_4); 2 – Cu^{2+} ($CuSO_4$); 3 – Zn^{2+} ($ZnSO_4$); 4 – Mg^{2+} ($MgSO_4$)) in condensate from the solution initial concentration ($t = 98^\circ C$) а) in solution concentration range 6–24 g/l; б) in concentration range 60–240 g/l

На рис. 3, 4 представлено влияние природы отрицательного иона выпариваемых растворов солей на унос растворенного вещества вторичным паром на примере хлоридов и сульфатов натрия и магния.

Из рис. 3 наглядно видно, что в области начальных концентраций выпариваемых растворов от 6 до 24 г/л различие в концентрации растворенного вещества в конденсате определяется как природой положительного иона, так и отрицательного иона. Например, при начальной концентрации раствора 18 г/л концентрация положительных ионов в конденсате составляет для Na^+ (при выпаривании раствора $NaCl$) – 0,0018 г/л, (Na_2SO_4) – 0,0028 г/л, Mg^{2+} ($MgCl_2$) – 0,00015 г/л, ($MgSO_4$) – 0,00006 г/л, т.е. разница между концентрацией Na^+ при выпаривании растворов $NaCl$

и Na_2SO_4 составляет 1,5 раза, а разница между концентрацией Mg^{2+} при выпаривании растворов MgCl_2 и MgSO_4 2,5 раза.

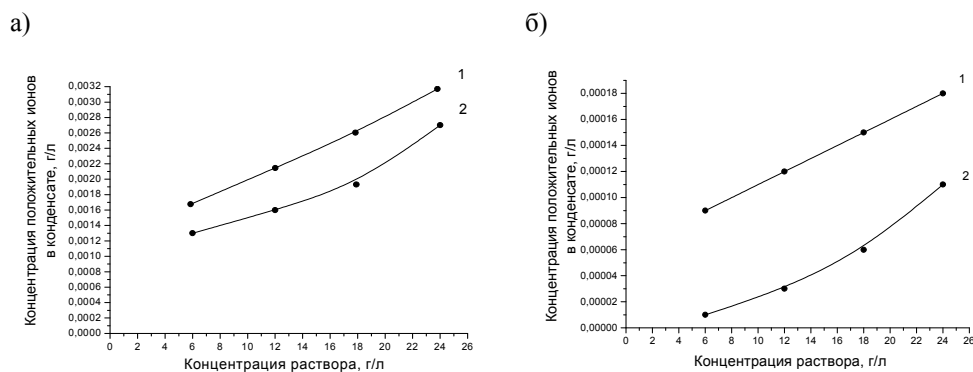


Рис. 3. Влияние природы отрицательного иона на унос растворенного вещества вторичным паром при начальных концентрациях выпариваемого раствора 6–24 г/л ($t = 98^\circ\text{C}$)
а) 1 – Na^+ (Na_2SO_4); 2 – Na^+ (NaCl); б) 1 – Mg^{2+} (MgCl_2); 2 – Mg^{2+} (MgSO_4)

Fig. 3. Negative ion nature influence on dissolved substance priming at initial concentration of an evaporated solution 6–24 g/l ($t = 98^\circ\text{C}$)

а) 1 – Na^+ (Na_2SO_4); 2 – Na^+ (NaCl); б) 1 – Mg^{2+} (MgCl_2); 2 – Mg^{2+} (MgSO_4)

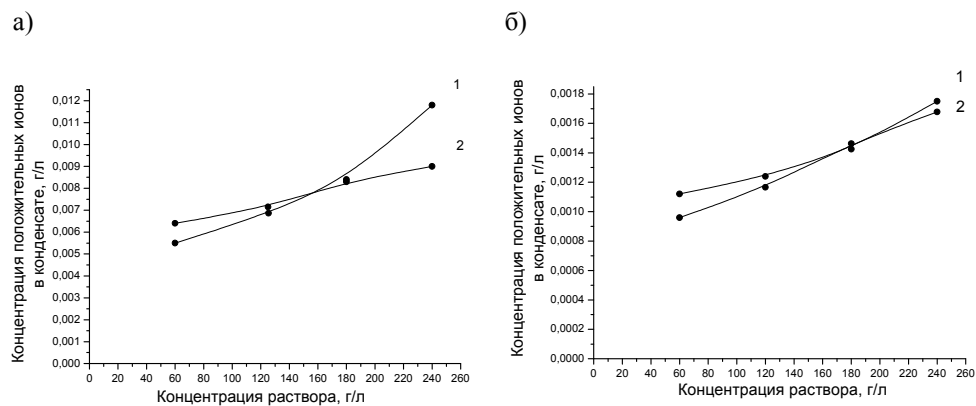


Рис. 4. Влияния природы отрицательного иона на унос растворенного вещества вторичным паром при начальных концентрациях выпариваемого раствора 60–240 г/л ($t = 98^\circ\text{C}$)
а) 1 – Na^+ (NaCl); 2 – Na^+ (Na_2SO_4); б) 1 – Mg^{2+} (MgCl_2); 2 – Mg^{2+} (MgSO_4)

Fig. 4. Negative ion nature influence on dissolved substance priming at initial concentration of an evaporated solution 60–240 g/l ($t = 98^\circ\text{C}$)

а) 1 – Na^+ (NaCl); 2 – Na^+ (Na_2SO_4); б) 1 – Mg^{2+} (MgCl_2); 2 – Mg^{2+} (MgSO_4)

Анализ полученных экспериментальных результатов в области начальных концентраций раствора ≥ 60 г/л (рис. 4) показывает, что унос растворенного вещества практически не зависит от природы отрицательного иона, а зависит лишь от природы положительного иона растворенного вещества. Из рис. 4 наглядно видно, что концентрация положительных ионов в конденсате является близкой для солей с одинаковыми положительными ионами, но разными отрицательными ионами, например NaCl и Na₂SO₄, MgCl₂ и MgSO₄. При начальной концентрации выпариваемого раствора 180 г/л концентрация положительных ионов составляет для Na⁺ (NaCl) – 0,0084 г/л, (Na₂SO₄) – 0,0083 г/л, Mg²⁺ (MgCl₂) – 0,0015 г/л, (MgSO₄) – 0,0015 г/л, т.е. разница между концентрацией положительных ионов в конденсате для хлоридов и сульфатов натрия и магния в области высоких начальных концентрации раствора незначительна.

Исследовалось также влияние температуры испарения и кипения раствора (98 – 103°C) на унос растворенного вещества из выпариваемых растворов на примере растворов NaCl и Na₂SO₄. Зависимости уноса растворенного вещества от температуры и начальной концентрации для раствора NaCl представлены на рис. 5.

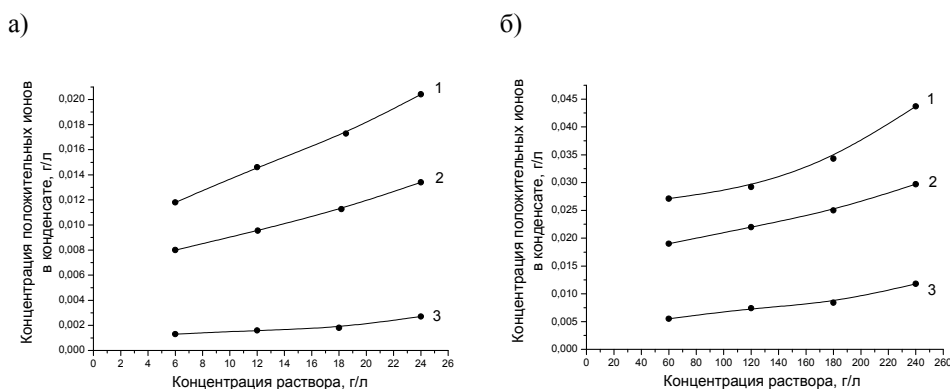


Рис. 5. Зависимость концентрации ионов Na⁺ в конденсате от температуры:
1 – 103°C; 2 – 101°C; 3 – 98°C

а) в диапазоне концентраций раствора 6–24 г/л; б) в диапазоне концентраций 60–240 г/л

Fig. 5. Na⁺ ions dependence concentration in a condensate from temperature:
1 – 103°C; 2 – 101°C; 3 – 98°C

а) in a range of concentration of a solution 6–24 g/l; б) in a range of concentration 60–240 g/l

Анализ полученного экспериментального материала показал, что унос практических всех соединений при высоких температурах оказывался зависящим от нагрузки зеркала испарения – унос вторичными парами увеличивался с её ростом (рис. 5). Увеличение температуры от 98°C до 101°C показало, что по своей природе газожидкостный поток в граничной нестабильной зоне кипения не является установившимся. В силу этого размер пузырей, образующийся на поверхности нагрева, не может быть стабильным, и характеризуется целым спектром размеров,

что приводит к большим погрешностям при оценочных замерах уноса растворенного вещества из выпариваемого раствора вторичным паром, за счет локальных интенсивных выбросов капель в нестабильной зоне кипения, первый режим нестабильного барботажа. При дальнейшем росте температуры, а, следовательно, нагрузки зеркала испарения было замечено, что подъемное движение пузырей при интенсивном кипении обуславливает ускорение частиц жидкости, барботируемой пузырями, и, в конечном итоге, участие части жидкости в подъемном движении вместе с пузырями. Поток, характеризуемый наличием цепочек пузырей (рис. 5, температура 103°C), наиболее устойчив, т.к. ему отвечает саморегулируемое, а потому наиболее устойчивое распределение фаз, условие стабильного барботажа.

При режимах неустойчивого и устойчивого кипения основным фактором уноса растворенного вещества с паром является капельный унос. Из данных, представленных на (рис. 5), наглядно видно, что даже при наличии в установке сепарирующего устройства унос растворенного вещества в режиме неустойчивого кипения (101°C) возрос по сравнению с испарением примерно в 6, а в режиме устойчивого кипения (103°C) в 8–10 раз.

Выводы

1. Полученные количественные значения уноса растворенного вещества вторичным паром из выпариваемых растворов NaCl, KCl, BaCl₂, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄, MgSO₄, CuSO₄, ZnSO₄ (в диапазоне начальных концентраций от 6 до 240 г/л) показали, что даже в режиме испарения ($t = 98^\circ\text{C}$) при увеличении начальной концентрации выпариваемого раствора концентрация ионов в конденсате существенно возростала.
2. Установлено, что природа растворенного вещества оказывает огромное влияние на растворимость веществ в паре. В области начальных концентраций от 6 до 24 г/л различие в растворимости веществ во вторичном паре определяется природой как положительного, так и отрицательного ионов. При начальных концентрациях растворов (≥ 60 г/л) растворимость веществ в паре не зависит от природы отрицательного иона, а зависит лишь от природы положительного иона растворенного вещества.
3. Анализ экспериментальных данных показал, что размер наночастиц пара отрывающихся от поверхности испарения зависит от природы растворенного вещества.
4. Показано, что переход от режима испарения к режимам неустойчивого и устойчивого кипения раствора приводит к резкому увеличению уноса растворенного вещества из выпариваемых растворов вторичными парами. При режимах неустойчивого и устойчивого кипения основным фактором уноса растворенного вещества с паром является капельный унос.

Литература

- [1] Катковская К. Я., Дубровский И. Я.: *Исследование растворимости неорганических соединений в водном теплоносителе сверхкритических параметров*, М., МЭИ, 1973, 160.
- [2] Стырикович М. А., Мартынова О. И., Миропольский З. Л.: *Процессы генерации пара на электростанциях*, М., Энергия, 1969, 312.