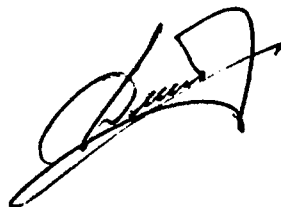


0- 794984

На правах рукописи

ТРЕТЬЯКОВ ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ



**ПРОЦЕССЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ХЛОРМАГНИЕВОГО РАСТВОРА И
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ ХЛОРИДОВ В ВАКУУМНЫХ УСТАНОВКАХ**

05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2012

Работа выполнена в Свердловском научно-исследовательском институте химического машиностроения Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом»

Научный руководитель	Чемезов Владимир Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, референт Генерального директора по науке
Официальные оппоненты	Ермаков Сергей Анатольевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Процессы и аппараты химической технологии» ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (г.Екатеринбург) Халитов Рифкат Абдрахманович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры ОХЗ ФГБОУ ВПО «КНИТУ» (г.Казань)
Ведущая организация	ЗАО ВНИИ Галургии (г. С-Петербург)

Защита состоится «25» мая 2012 г. в 14.00 часов на заседании Диссертационного Совета Д 212.080.06 при Казанском национальном исследовательском технологическом университете по адресу: г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68, ауд. А-330. С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета.

Автореферат разослан «19» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.080.06
д.т.н., профессор



НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000807814

С.И. Поникаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Производственная деятельность ГОК «Ураласбест» привела к образованию в отвалах 4 млрд. т серпентинита, действующее производство увеличивает эти запасы на 30 млн. т ежегодно. Серпентинит содержит 20-22% магния. В связи с возрастающей потребностью в производстве магния и для ликвидации отвалов в г.Асбесте реализуется проект строительства магниевого завода. При этом решаются следующие задачи:

- малоотходная переработка отвалов серпентинита с получением дешевого магния в количестве 30 тыс.т/год и сопутствующих продуктов;
- организация порядка 1500 рабочих мест.

Важнейшие процессы при получении металлического магния – концентрирование хлормагниевого раствора и кристаллизация синтетического карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. В рамках разработки оборудования для обеспечения этого процесса нами были выполнены исследования и расчеты.

Цель исследования – теоретическое и экспериментальное обоснование новых технологических и технических решений в производстве синтетического карналлита; выбор конструкционных материалов и разработка оборудования трех установок.

Научные задачи:

- исследование на лабораторной установке поведения хлормагниевого раствора при различных степенях концентрирования и нахождение предельной степени, обеспечивающей безкристаллизационный режим концентрирования; определение теплофизических и физико-химических свойств раствора, параметров контроля и управления установками;

- получение экспериментальных данных на выпарном аппарате опытного стенда при концентрировании в нём хлормагниевого раствора, проведение стендовых испытаний по отработке узлов аппаратов;

- исследование кинетики процесса кристаллизации синтетического карналлита;

- проведение коррозионных исследований с целью выбора конструкционных материалов для оборудования.

Научная новизна

1. На лабораторной установке и опытном стенде получены данные по физико-химическим и теплофизическим свойствам при упаривании хлормагниевого раствора с примесями.

2. Экспериментально подтверждена пригодность использования в промышленной вакуум-выпарной установке аппаратов с падающей пленкой для концентрирования хлормагниевого раствора.

3. Впервые для карналлитового раствора исследуемого состава определено время снятия 80% пересыщения при массовой доле кристаллов до 18%.

4. Проведены коррозионные исследования различных металлических сплавов, неметаллических материалов и покрытий в условиях работы установки кристаллизации отработанного электролита. Доказана возможность применения неметаллических материалов или углеродистой стали с покрытием для оборудования, эксплуатируемого при атмосферном давлении.

Практическая значимость

На основании результатов выполненных исследований, проведенных НИОКР по процессам выпарки и кристаллизации, разработаны технические проекты оборудования

цеха производства синтетического карналлита в г.Асбесте, что позволит перерабатывать отвалы серпентинита, по малоотходной технологии получать магний и ряд сопутствующих продуктов. В 2010 году получен патент РФ на полезную модель кристаллизатора.

На защиту выносятся:

- результаты лабораторных исследований по упариванию и кристаллизации, экспериментальных исследований процессов на стенде, коррозионных исследований;
- установки промышленного назначения.

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в девяти статьях, пять из которых – согласно «Перечня российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук», доложено на международной научно-практической конференции по титану, посвященной 50-летию промышленного производства титана на ВСМПО (В-Салда, 14-16.03.07 г.), а также на отраслевой конференции «Титан в атомной промышленности» (Колонтаево, 29-30.10.08 г.). Кроме того, четыре статьи переведены и опубликованы в журнале «Chemical and Petroleum Engineering».

Вклад автора в разработку

Автору принадлежит формулировка и обоснование цели исследования, руководство выполнением экспериментальных исследований, участие в обсуждении, обработке и анализе результатов. Разработка технических проектов установок проводилась под непосредственным руководством автора.

Объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и девяти приложений. Работа изложена на 156 страницах, включая 140 основного текста, в том числе 60 рисунков и 17 таблиц.

Представленные в диссертации и публикациях результаты исследований получены под руководством автора и при его непосредственном участии.

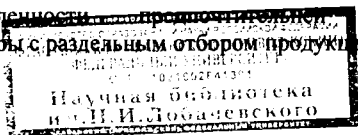
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель, научные задачи, указаны научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 аналитически исследованы по литературным источникам: гетерофазные процессы в системе твердое-жидкое; массо-теплообмен в аппаратах при выпаривании и кристаллизации; конструкции промышленных кристаллизаторов; изобретения по группам кристаллизаторов; экспериментальные методы исследования процесса кристаллизации веществ из растворов.

По результатам анализа научно-технической и патентной литературы выявлено:

- выпарные аппараты с падающей пленкой (АПП) предпочтительней аппаратов с принудительной циркуляцией по коэффициентам теплопередачи, металлоемкости и времени пуска-останова.
- нет надежных опытных данных о поведении хлормagneвиевого раствора с примесями солей хлоридов при концентрировании в АПП.
- в промышленности предпочтительнее использовать ступенчатые кристаллизаторы с разделным отбором продукционной суспензии и маточного



раствора.

- только изучение предкристаллизационного состояния пересыщенных растворов, кинетики зародышеобразования и роста кристаллов может дать представление о процессе кристаллизации, что позволит рассчитать установку.

Вторая глава посвящена экспериментальным исследованиям процессов в лабораторных условиях и на стенде:

2.1 Упаривание хлормagneвского раствора с примесями

Лабораторные исследования проводили при атмосферном давлении. Решались следующие научные задачи:

- определение теплофизических свойств раствора (плотность, температура кипения) при различном содержании основного компонента - $MgCl_2$;
- изучение поведения раствора при различной степени концентрирования без добавок $KCl+NaCl$ и с этими добавками;
- определение степени концентрирования, при которой в растворе происходит кристаллизация солей.

Методика проведения исследований

На основе анализа методов исследования процесса кристаллизации, поставленных целей и технической возможности, была собрана лабораторная установка, представленная на рис.1. На установке определяли физико-химические свойства упариваемого хлормagneвского раствора, результаты которых использованы в тепло-технических и гидравлических расчетах оборудования.

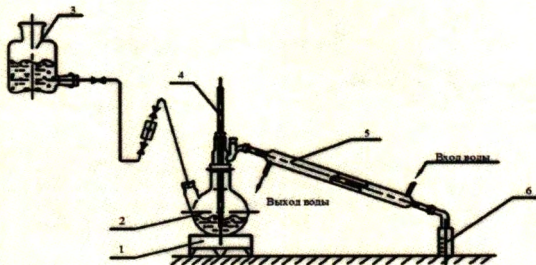


Рис.1. Схема лабораторной вакуум-выпарной установки:
1- электроннагреватель; 2- колба с кипящим раствором; 3- емкость для подпитки исходным раствором; 4- ртутный термометр; 5- холодильник; 6- сборник выпаренного конденсата.

Раствор выпаривали в круглодонной колбе типа КГУ-2 с двумя горловинами, расположенными под углом. Пары выпаренной воды конденсировали в холодильнике шарикового типа XIII, полученный конденсат измеряли мерным цилиндром вместимостью 100 см^3 . В качестве источника тепловой энергии использовали электрическую плитку. Измерения проводили аттестованными приборами.

Плотность раствора определяли с помощью набора ареометров по ГОСТ 18481-84. Полученные результаты приводили к нормальному давлению 760 мм рт.ст. Концентрации в растворе суммы солей $MgCl_2+CaCl_2\%$ определяли, используя методику «Определение $MgCl_2$ и $CaCl_2$ в растворах соляной кислоты», а также «Комплексонометрический метод определения магния в присутствии кальция» (ГОСТ 26449.1-85).

В каждом эксперименте проводили по 5-6 опытов. Погрешность эксперимента составила $\pm 6,3\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Результаты проведенных исследований и их анализ

Исследовали реальный хлормagneвский раствор, состав которого приведен в табл.1.

Таблица 1 - Химический состав исходного раствора

Компоненты	KCl	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	CaSO ₄	H ₂ O
Массовая доля, %	0,00	0,62	0,35	26,60	0,00	72,43

При объемном коэффициенте концентрирования раствора $n_{об}=1,04-1,5$ получили опытные данные по температуре кипения исходного раствора, температурной депрессии относительно кипящей при 100⁰C воды, плотности раствора, определили концентрацию примеси солей MgCl₂+CaCl₂ для указанного диапазона изменения степени концентрирования, табл.2. Объемную степень концентрирования вычисляли по выражению $n_{об} = \frac{S}{S-w}$, где S - объем пробы, см³; w - объем выпаренной из пробы воды, см³.

На основании полученных данных сделали вывод, что концентрация исходного раствора до величины в $n_{об}=1,4$ при содержании MgCl₂ до 38,04% не приведет к отложению солей на теплообменных поверхностях аппаратов вакуум-выпарной установки (ВВУ).

При степени $n_{об}=1,5$ образование кристаллической фазы начинается при температуре 83⁰C. Добавка хлорида натрия в количестве 9,9 г/дм³ приводит к началу образования кристаллической фазы при температуре 116⁰C и степени $n_{об}=1,4$.

При добавках NaCl и KCl допустимая степень концентрирования, при которой не должно происходить кристаллизации на поверхности, понизилась с $n_{об}=1,5$ до $n_{об}=1,3$.

Таблица 2 - Поведение хлормagneйного раствора при охлаждении

Объемная степень концентрирования $n_{об}$	Плотность ρ , г/см ³ при температуре 100 ⁰ C	Концентрация MgCl ₂	Температура кипения при атмосферном давлении	Депрессия	Внешний вид раствора
		г/дм ³	°C		
1,04	1,225	333,2	110,20	10,94	Раствор прозрачный, без осадка при охлаждении до 20 ⁰ C
1,20	1,289	447,4	116,30	17,07	При охлаждении до температуры 20 ⁰ C не изменил цвет, осадка нет
1,40	1,316	509,3	122,24	22,24	Раствор, охлажденный до 38⁰C, начал мутнеть.
1,50	1,339	-	125,74	25,74	Раствор, охлажденный до 83 ⁰ C, начал мутнеть. При 70 ⁰ C происходит массовая кристаллизация.
1,40 с навеской NaCl=9,9 г/дм ³	1,321	-	124,91	24,91	Раствор начал мутнеть, при температуре 116,5 ⁰ C. При охлаждении до 104,5 ⁰ C происходит массовая кристаллизация раствора.

Подтвержденное лабораторными исследованиями существенное влияние солей NaCl и KCl на поведение системы MgCl₂-NaCl-KCl-H₂O при концентрировании приводит к необходимости обеспечения непрерывного автоматического приборного контроля за

распределительных устройств: винтового, пластинчатого, струйного с целью выбора наиболее эффективного из них для аппаратов ВВУ, рис.2. При предварительных испытаниях устройств на воде и растворе практически равноценными оказались пластинчатое и струйное. Винтовое устройство проявило склонность к закупорке каналов механическими загрязнениями, присутствующими в растворе, поэтому применение его в промышленных аппаратах представляется нецелесообразным.

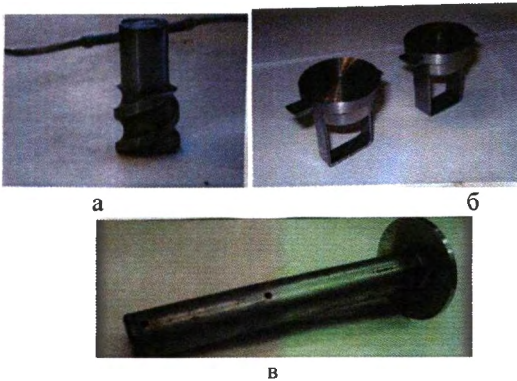


Рис.3. Распределительные устройства (а- винтовое, б- пластинчатое, в- струйное)

Расчетным путем определяли расход раствора, объемную плотность орошения, температуру кипения, полезную разность температур, недогрев раствора, производительность по вторичному пару, плотность теплового потока, коэффициент теплопередачи, коэффициент упаривания.

Полученные данные впоследствии использовали в тепло-технических и гидравлических расчетах оборудования.

Для определения концентраций солей, при которых происходит кристаллизация на поверхности теплообменной трубы, исследовали более концентрированные по примесям растворы. Химический состав исследованных хлормagneйных растворов приведен в табл.3. Состав растворов, обозначенных как P_1 , P_2 , P_3 , готовили добавлением в полученный от заказчика раствор P_0 сухих солей $NaCl$ и KCl с увеличением их содержания для определения критической концентрации солей $KCl+NaCl$, при которой высаливающее воздействие $MgCl_2$ приведет к выделению в растворе кристаллов KCl и $NaCl$. Как видно из табл.3, содержание $NaCl$ было доведено до 4,57%, т.е. увеличено в 2,2 раза по сравнению с заданным в техническом задании (2,08%). Солеcодержание KCl увеличено в 2,1 раза. Что касается содержания $MgCl_2$, то эту соль не добавляли в исходный раствор, поэтому ее содержание снизилось до 24,19%.

Таблица 3 - Составы исследованных хлормagneйных растворов

Обозначение раствора	Концентрация, %			
	$MgCl_2$	KCl	$NaCl$	$CaCl_2$
P_0	26,60	0,00	0,62	0,35
P_1	25,90	1,83	1,51	0,35
P_2	25,17	3,15	2,78	0,35
P_3	24,19	5,04	4,57	0,35

Далее провели опыты по упариванию реального хлормagneйного раствора, состав которого приведен в табл.1. Испытания проводились как при периодической (по 8 ч), так и непрерывной работе стенда (в течение рабочей недели). Экспериментально измеряли: расход раствора и конденсата вторичного пара, температуру, плотность и химический состав исходного и упаренного раствора, температуру греющего пара, давление в конденсаторе и греющей камере.

Режим работы выпарного аппарата приведен в табл.4, а полученные составы упаренных растворов - в табл.5.

Таблица 4 - Режимы работы выпарного аппарата при концентрировании хлормagneйных растворов

№ режима	Обозначение состава раствора	Температура греющего пара, °С	Давление греющего пара (избыточное), МПа	Недогрев раствора, °С	Полезная разность температур, °С	Производительность по вторичному пару, кг·ч ⁻¹	Плотность орошения, м ³ ·м ⁻¹ ·ч ⁻¹	Удельная плотность теплового потока, кВт·м ⁻²	Коэффициент теплопередачи, кВт·м ⁻² ·К ⁻¹
1	P ₀	133±2	0,20±0,02	15±5	17±5	21±0,2	1,59±0,2	23,1	1,36
2	P ₀	138±1	0,25±0,02	13±4	23±5	22±0,5	1,59±0,2	23,7	1,03
3	P ₁	138±1	0,25±0,02	17±1	22±3	25±0,3	1,59±0,2	27,4	1,24
4	P ₂	138±1	0,25±0,02	13±4	22±3	30±0,3	1,59±0,2	31,4	1,43
5	P ₃	138±1	0,25±0,02	10	24	15	1,59±0,2	16,4	0,68
6	P ₀	156±2	0,48±0,02	-	-	16	1,59±0,2	17,3	-

Во время опытов по показаниям приборов фиксировали значения технологических параметров работы стэнда и отбирали пробы раствора для последующего химического анализа. По окончании каждого опыта проводили визуальный осмотр состояния теплообменной поверхности выпарного аппарата.

Таблица 5 - Составы упаренных хлормagneйных растворов

Раствор:	Условное обозначение раствора	Концентрация, %				
		MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂	H ₂ O
поставленный Заказчиком	P ₀	35,41±1,68	0,00	0,76±0,04	0,53±0,09	63,30
с однократной добавкой соли	P ₁	30,71±0,44	1,77±0,30	1,50±0,33	0,42±0,05	65,60
с двукратной добавкой соли	P ₂	30,8±1,20	3,90	3,40	0,40	61,50
с трехкратной добавкой соли	P ₃	27,10	5,60	5,10	0,40	61,70

Давление в верхней растворяющей камере при всех проведенных испытаниях было атмосферное. Как видно из табл.4, аппарат нормально работал в режимах с первого по четвертый. При указанных тепловых нагрузках аппарат работал в режиме поверхностного испарения (пузырьковое кипение наступает при тепловом потоке не менее 52 кВт·м⁻²).

Визуальным осмотром внутренней поверхности теплообменной трубы (верхняя и нижняя растворяющие камеры сняты) было установлено, что при работе аппарата в режимах 1 и 2 (табл.4) с упариванием раствора до концентрации по MgCl₂ 35,4-37,1% и концентрации NaCl 0,8% - кристаллизации солей на поверхности теплообменной трубы не происходит. Аналогично в режимах 3 и 4. Быстротечная массовая кристаллизация солей происходила при работе аппарата в режимах 5 и 6 (табл.4). При этом в режиме 6 температура греющего пара достигала 158°С и содержание магния в кристаллах составило 42,7%. Следует отметить, что в режиме 6 в аппарат поступал раствор состава

P_0 , т.е. без соли KCl.

Полученные данные подтверждают возможность применения в ВВУ аппаратов с падающей пленкой в качестве первого корпуса, а также второго и третьего, при условии, что при проектном содержании в упаренном растворе, выходящем из первого корпуса, 34,5% $MgCl_2$ концентрация в нем NaCl и KCl не будет превышать соответственно 3,4 и 3,9%. Полученные данные подтверждаются и лабораторными исследованиями.

В результате исследований установлено следующее:

1. В качестве эксплуатационно-надежного для АПП рекомендуется распределительное устройство струйного типа.
2. Подтверждена пригодность АПП в промышленной ВВУ для концентрирования хлормagneзиевого раствора проектного состава в проектном температурно-солевом режиме.
3. Безкристаллизационный режим выпаривания обеспечивается при условии работы первого по пару корпуса в следующем режиме:
 - концентрация упаренного раствора по солям, не более, %:
 $MgCl_2 - 35,0$; $NaCl - 3,4$; $KCl - 3,9$;
 - объемная плотность орошения $1,2-1,8 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{ч})$;
 - температура кипения раствора в первом корпусе до 124°C .
4. Установлено, что приближение к началу кристаллизации солей NaCl и KCl сопровождается помутнением упариваемого раствора. Поэтому необходимо обеспечить непрерывный контроль данного параметра.

2.3 Исследование закономерностей кристаллизации из раствора

Диаграмма растворимостей хлоридов натрия и калия в системе $KCl-NaCl-MgCl_2-H_2O$, рис.4, не полностью отражает действительный более сложный состав подлежащего кристаллизации карналлитового раствора из-за сложного состава выщелачиваемого серпентинита и добавки хлористого калия. Поэтому необходимо провести ряд экспериментов.

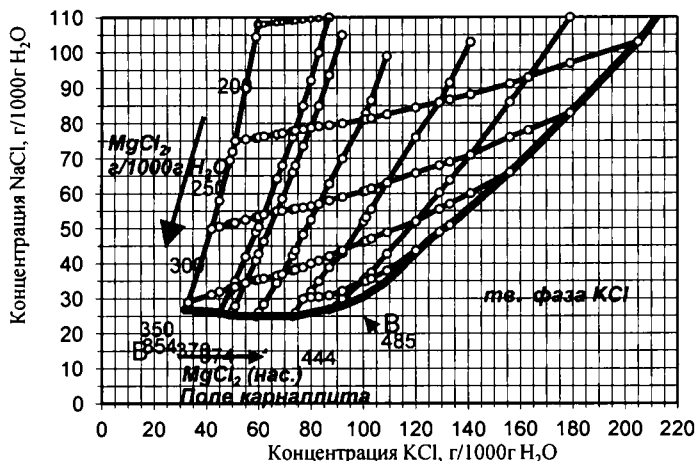


Рис.4. Диаграмма растворимости NaCl и KCl в системе $KCl-NaCl-MgCl_2-H_2O$.

Для расчета величины рабочего объема кристаллизатора необходимо знать продолжительность снятия пересыщения (время одного цикла прохождения суспензии через зону кристаллизации) кристаллизующего вещества при различных условиях.

В лабораторных условиях для оценки продолжительности снятия пересыщения в присутствии твердой фазы следует насыщенный при определенной температуре раствор переохлаждать и, введя в него твердую фазу, контролировать по времени изменение концентрации кристаллизующегося вещества в растворе до момента установления равновесного состояния.

Предварительные опыты показали, что в случае кристаллизации карналлитового раствора процесс идет довольно быстро, и снять кинетику кристаллизации отбором проб раствора и его химического анализа не представляется возможным. Можно воспользоваться лишь инструментальным способом.

Методика проведения опытов

Эксперименты проводили на аттестованной рефрактометрической установке, рис.5. Для проведения эксперимента насыщенный карналлитовый раствор готовили следующим образом. Раствор выдерживали при заданной температуре насыщения в течение часа. Выделившиеся кристаллы отделяли на воронке Бюхнера, подогретой на 5°C выше температуры насыщения раствора. Осветленный раствор (1,5 л) заливали вновь в сосуд 8 и нагревали на 10°C выше температуры насыщения. Затем раствор медленно в течение 1,5-2,0 ч охлаждали до заданного пересыщения.

Одновременно в отдельном стакане при этой же температуре термостатировали затравочные кристаллы, полученные при конверсии и охлаждении карналлитовой суспензии. Устанавливали необходимую частоту вращения мешалки в сосуде 8, через специальное приспособление в пересыщенный раствор вводили термостатированные затравочные кристаллы и фиксировали секундомером начало опыта. Затем через определенные промежутки времени одновременно снимали показания термометра и рефрактометра n_D и по ним с помощью подсчета определяли текущее пересыщение.

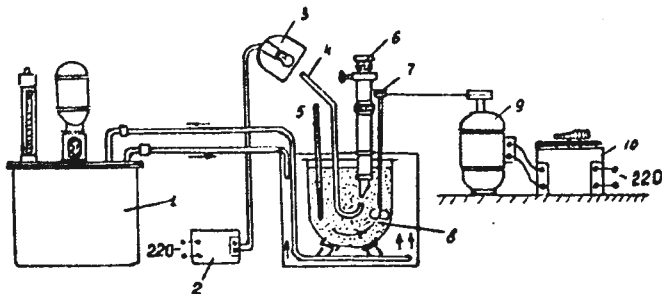


Рис.5. Схема рефрактометрической установки:

- 1- термостат УТ-15; 2- трансформатор 229/8 В; 3- электролампа; 4- гибкий световод; 5- термометр ТР-4; 6- рефрактометрическое устройство; 7- мешалка; 8- термостатированный реактор; 9- электродвигатель ПЛ-062; 10- ЛАТР.

В каждом эксперименте проводили по 5 опытов. Погрешность эксперимента составила $\pm 4,2\%$ при доверительной вероятности 0,95.

На рис.6 представлена диаграмма изменения показателя n_D при переходе раствора из ненасыщенного состояния в пересыщенное и изменение значений величины n_D после ввода затравочных кристаллов. Тангенс угла наклона этой линии составил 0,45.

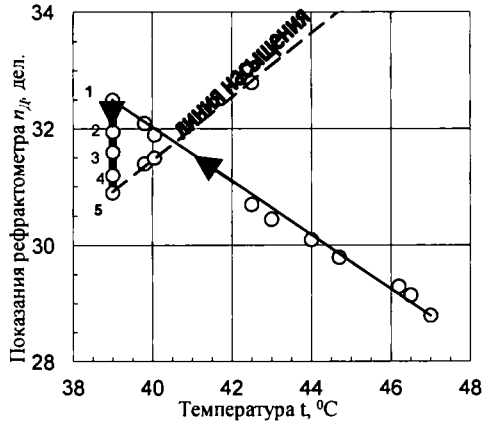


Рис.6. Ход изменения показателя n_D (деления шкалы рефрактометра) от температуры в процессе создания и снятия пересыщения: точка 1- ввод затравочных кристаллов; точка 5- достижение равновесного состояния.

Кристаллизация синтетического карналлита, как и других солей, характеризуется относительно высокой скоростью в начале процесса и низкой в конце опыта. В табл.6 и на рис.7 показано характерное изменение показания рефрактометра n_D и остаточного пересыщения по времени одного из опытов.

Для всех опытов строили кривые изменения остаточного пересыщения и по ним определяли продолжительность снятия 90 и 80% начального пересыщения.

Таблица 6 - Изменение величины n_D и остаточного пересыщения во времени

Время от начала опыта t , с	Показатель рефрактометра n_D , дел. шкалы	Остаточное пересыщение S , %
0	37,10	100,0
15	35,30	51,3
30	34,60	32,4
45	34,50	30,0
60	34,30	20,3
75	34,10	18,9
90	33,90	13,5
120	33,90	13,5
150	33,85	12,2
180	33,85	12,2
210	33,80	10,8
240	33,50	2,7
300	33,50	2,7
360	33,50	2,7
480	33,50	2,7
600	33,50	2,7
900	33,40	0,0
1500	33,40	0,0

При проведении кристаллизации без ввода затравки (опыт №7), но с высоким начальным пересыщением продолжительность снятия 90% начального пересыщения составила 240 с, а 80% - 170 с. Учитывая, что кристаллизация карналлита в непрерывно действующем циркуляционном аппарате будет всегда проходить в присутствии твердой фазы, а ее массовая доля в суспензии будет составлять более 15%, продолжительность одного цикла прохождения раствора через зону кристаллизации должна быть для 90%-ного снятия пересыщения 150 с, а для 80%-ного - 60 с.

Таблица 7 - Результаты опытов по кинетике кристаллизации синтетического карналлита

№ опыта	Температура, °С		Начальное переохлаждение Δt , град.	Массовая концентрация твердой фазы α , %	Продолжительность снятия пересыщения τ , с	
	Начальн ая	Конечн ая			90% от начального	80% от начального
1	37,9	37,9	3,0	15,0	140	100
2	34,7	34,9	4,9	13,0	160	100
3	39,1	38,3	5,0	8,0	330	240
4	44,4	41,2	5,1	22,0	140	30
5	30,9	29,8	5,3	18,0	150	60
6	45,5	44,2	9,0	21,0	160	80
7	37,0	34,1	10,0	0,0	240	170

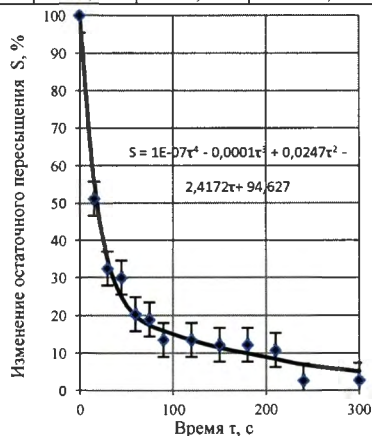


Рис.7. Изменение остаточного пересыщения S (%) во времени τ , с.

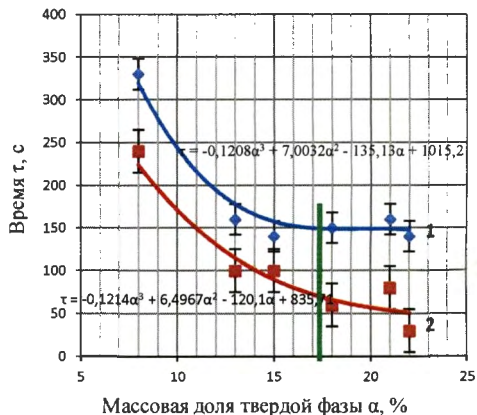


Рис.8. Зависимость продолжительности снятия пересыщения (τ , с), соответствующего переохлаждению в 5°C , от массовой доли твердой фазы α в суспензии α , %:
1- доля снятого пересыщения 90% от начального пересыщения; 2- доля снятого пересыщения 80% от начального пересыщения.

Остаточное пересыщение определяли для каждого времени измерения как отношение разности текущего и конечного показателя к разности начального и конечного. В конце опыта изменение показателя составляло 0,05-0,1 деления за 5-10 мин, т.е. находилось в пределах погрешности отсчетов по рефрактометру. В связи с этим зафиксировать четко конец снятия пересыщения практически не представлялось возможным.

Поэтому для сопоставления результатов опытов были выбраны продолжительность снятия 90 и 80% начального пересыщения, когда уменьшение n_D было более существенным по сравнению с концом опыта. Так, в опыте, приведенном в качестве примера (табл.7, рис.8), продолжительность снятия 90% пересыщения (10% остаточного) равна 160, а 80% - 60 с.

В результате установлено, что для расчета рабочей зоны аппарата во избежание сильного увеличения его габаритов следует принимать продолжительность одного цикла

прохождения раствора через зону кристаллизации, равной 60 с (снятие 80% пересыщения).

2.4 Выбор конструкционных материалов

Наибольшей коррозионной стойкостью в подобных исследуемых средах при температурах до 200^oC обладает титан. В целях снижения стоимости изготовления основного оборудования вакуум-кристаллизационной установки (ВКУ) для кристаллизации хлорида калия была проведена работа по исследованию коррозионной стойкости различных материалов. В требуемых интервалах температур и давления, составов растворов данные в доступной справочной литературе не обнаружены.

Выбор конкретного полимерного материала для оборудования, трубопроводов и арматуры проектируемой установки возможен только на основании экспериментального исследования применительно к условиям работы установки.

Аналитически рассмотрены и в лабораторных условиях исследованы **коррозионностойкие металлы и неметаллические материалы** (покрытия).

Методика проведения исследований

В каждом опыте испытывали не менее трех образцов, которые изолировали друг от друга фторопластовыми прокладками. Подготовку образцов проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 9.905–2007.

Измерения проводили аттестованными приборами. Погрешность опытов составила ±2,4% при доверительной вероятности 0,95. Скорость коррозии оценивали гравиметрическим методом - по изменению массы образца в процессе испытаний, которое относили к площади его поверхности и продолжительности испытаний, и рассчитывали по формуле: $K = \frac{M_0 - M_1}{S \cdot \tau} \frac{\tau}{m^2 \times \text{час}}$, где M_0 и M_1 – массы образцов до и после испытаний, г; S – площадь активной (соприкасающейся с раствором) поверхности образцов, см²; τ – продолжительность испытаний в растворе, час.

Скорость проникновения коррозии рассчитывали по формуле: $\Pi = 8,76 \times \frac{K}{d} \frac{\text{мм}}{\text{год}}$,

где: d – плотность материала образца, г/см³.

Состояние поверхности образцов до и после испытаний контролировали визуально и при помощи микроскопа марки МБС–9 с увеличением 8^x.

Металлические материалы. Лабораторные испытания в статических условиях были проведены в течение 1000 ч в растворах, содержащих 25% твердой фазы (кристаллов солей). Эксперименты проводили в герметичных фторопластовых стаканах, установленных в термостатируемые водяные бани. В табл.8 показаны составы растворов, которые имитировали возможные технологические среды.

Таблица 8 - Состав исследуемых растворов, г/дм³

Соль	раствор №1, 35 ^o C	раствор №2, 55 ^o C	раствор №3, 85 ^o C	раствор без твердой фазы
KCl	234,25	260,85	277,75	129,0
NaCl	119,00	120,75	135,00	88,0
MgCl ₂ ·6H ₂ O	240,22	225,75	205,00	273,3

Испытания коррозионной стойкости материалов в потоке раствора с твердой фазой проводили на специально созданной установке, позволяющей в широком диапазоне температур и составов растворов метрологически строго оценивать результаты, с вращающимися образцами в виде труб. Схема установки приведена на рис.9.

Испытания проводили при температуре 85^oC в течение 24 ч в растворах двух типов:

раствор №3 и раствор без твердой фазы.

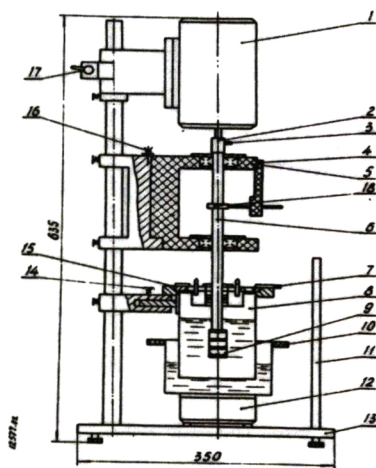


Рис.9. Схема установки для коррозионных испытаний в потоке раствора

Ст.3 сп. размером $40 \times 20 \times 2$ мм, на которые покрытие наносилось с соблюдением требований технологии подготовки поверхности и технологии его нанесения. В качестве *второго* типа использовали образцы из металлической сетки, на которую наносили покрытие для исследований его стойкости под вакуумом.

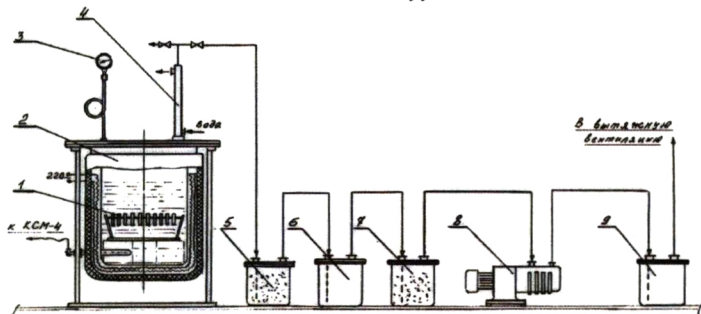


Рис.10. Схема установки для коррозионных испытаний при кипении раствора под вакуумом:

1- образцы; 2- автоклав; 3- вакуумметр; 4- обратный холодильник; 5, 7- ловушка с насадкой; 6, 9- ловушка; 8- вакуумный насос.

Химическую стойкость **покрытий** исследовали в насыщенном растворе №3 при разрежении $0,65 \text{ кгс/см}^2$ (330 ч) и в растворе №1 при разрежении $0,9 \text{ кгс/см}^2$ (170 ч).

Химическую стойкость определяли в соответствии с ГОСТ 12020-72 «Методы определения стойкости к действию химических сред», а образцов резин – в соответствии с ГОСТ 9.030-74 «Методы испытаний резин на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред». Оценку стойкости неметаллических образцов к воздействию технологического раствора проводили по изменению их массы.

Испытания образцов материалов в паровой фазе и в имитатах технологических растворов, **кипящих под вакуумом**, проводили на установке, рис.10, которая имитировала условия работы проектируемых вакуум-кристаллизаторов.

Продолжительность испытаний составила 80 ч при температуре 35°C и 50 ч при температуре 85°C .

Исследования **неметаллических** материалов (покрытий). Применительно к условиям эксплуатации проектируемого оборудования и трубопроводов ВКУ в данной работе исследована коррозионная и химическая стойкость образцов некоторых неметаллических материалов (покрытий).

Для испытаний использовали образцы двух типов. В качестве образцов *первого* типа - образцы из углеродистой стали

Анализ и рекомендации по результатам исследования

В табл.9 приведены результаты коррозионных испытаний металлических материалов в статических условиях в имитатах растворов и при температурах, которые будут соответствовать составам и температурам растворов в корпусах проектируемой ВКУ при ее эксплуатации.

Таблица 9 - Коррозия сварных образцов – колец исследуемых материалов в имитатах растворов ВКУ при разных температурах

Материалы	Скорость проникновения коррозии, мм/год		
	35 ⁰ С	55 ⁰ С	85 ⁰ С
12Х18Н10Т	0,003 (0,1)	0,007 П (0,1–0,3)	0,009 П (0,2–0,5)
10Х17Н13М3Т	0,003 П (0,5–0,8)	0,002 П (0,1–0,3)	0,010 П (0,2–0,4)
08Х22Н6Т	0,003 П (0,1)	0,005 П (0,1–0,2)	0,015 П (0,1–0,3); Псш (0,6–0,8)
08Х21Н6М2Т	0,002 П (0,4–0,6)	0,002 П (0,1–0,3)	0,005 Л; П (0,1–0,3)
06Х28МДТ	0,003 П (0,2–0,3)	0,007 (0,2)	0,016 Л; П (до 0,8)
Титан ВТ 1–0	0,000	0,000	0,000

Примечания. П (0,1) – питтинг глубиной 0,1 мм; К – сплошная коррозия поверхности образцов; Псш (0,6–0,8) – питтинг металла сварного шва глубиной 0,6–0,8 мм; Л – локальное активирование поверхности образцов.

Из табл.9 следует, что образцы всех исследованных сталей и сплава 06ХН28МДТ при температурах 35, 55 и 85⁰С имели достаточно низкую сплошную коррозию, однако на всех образцах, за исключением образцов титана ВТ1-0, наблюдалась местная коррозия.

Интенсивность коррозии исследуемых образцов при кипении под вакуумом насыщенных растворов с твердой фазой при температурах 35 и 85⁰С значительно выше.

Результаты исследования химической стойкости неметаллических материалов и покрытий при кипении насыщенного хлоридного раствора с твердой фазой при температуре 35⁰С и разрежении 0,90 кгс/см², показали, что образцы всех исследованных материалов и покрытий не изменили цвета, твердости, линейных размеров, однако при кипении под вакуумом (0,65 кгс/см²) при 85⁰С на всех образцах наблюдались различные изменения. Данные приведены в табл.10.

Таблица 10 - Стойкость неметаллических материалов в имитате насыщенного раствора с твердой фазой на установке при кипении под вакуумом

Материал	Состояние поверхности образца и цвет после испытаний	
	при 35 ⁰ С	при 85 ⁰ С
Dion 9400 компании Reichhold	Без изменений	Изменение массы
Asplit Dupont	Без изменений	Изменение массы
Резина ГХ 1626	Без изменений	Изменение цвета, твердости, растрескивание
Резина ГХ 2566	Без изменений	Изменение цвета, твердости, растрескивание
Эбонит ГХ1751	Без изменений	Изменение цвета
Мастика на основе винилового эфира МС–1–3	Без изменений	Изменение цвета, растрескивание
Покрытие Steelpaint	Без изменений	Изменение цвета, образование пузырей
Фаолит	Без изменений	Изменение массы

В результате проведенных коррозионных исследований сделаны **выводы**:

1. Титан показывает высокую надежность его применения для изготовления оборудования проектируемой ВКУ.

2. Коррозионностойкие стали не допустимо применять в условиях эксплуатации проектируемой ВКУ.

3. В условиях эксплуатации под вакуумом при температуре 85°C (330 ч) многие защитные покрытия отслаиваются и не обеспечивают предотвращение коррозии углеродистой стали.

4. Для изготовления емкостного оборудования, эксплуатируемого при атмосферном давлении, возможно применения неметаллических материалов или углеродистой стали с покрытием.

В третьей главе приведены результаты расчетов установок промышленного назначения

Важное значение имеет выбор варианта технологической схемы и температурного режима выпарной установки для обеспечения минимального потребления энергоносителей (пара, воды, электроэнергии) и снижения металлоемкости оборудования, поскольку требуется изготовление его из дорогостоящих коррозионностойких конструкционных материалов.

Для концентрирования хлормagneвиевого раствора (процесса выпаривания) на основе полученных экспериментальных данных были выполнены технологические расчеты по методике СвердНИИХиммаша для прямоточного и противоточного режимов двух- и трехкорпусной ВВУ.

На основании результатов этих расчетов и проведенных опытов предпочтительный оказался вариант противоточной трехкорпусной ВВУ. Для нее выполнена принципиальная аппаратурная схема, определена техническая характеристика оборудования и дана оценка его стоимости.

Последующей технологической стадией после выпаривания хлормagneвиевого раствора является синтез и кристаллизация карналлита. При разработке кристаллизаторов для определения их рабочего объема и расхода циркулирующей суспензии необходимо иметь данные по кинетике протекания процесса. Поэтому в предыдущем разделе приведены результаты выполненного нами экспериментального исследования кинетики снятия пересыщения раствора при кристаллизации карналлита в зависимости от условий проведения процесса.

Сравнение прямоточного и противоточного процессов

Прямоточная трехкорпусная ВВУ

Первый корпус ВВУ. При температуре в первом корпусе $113-115^{\circ}\text{C}$ упаренный раствор указанного состава является ненасыщенным по всем солям, поэтому процесс выпаривания протекает *без выделения твердой фазы*. Исходные данные и результаты расчетов материальных потоков **второго и третьего корпусов ВВУ** приведены в табл.11.

Противоточный режим выпаривания хлормagneвиевого раствора

Сравнение результатов расчета солевого состава и упаренного раствора с диаграммой растворимости в системе $\text{MgCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ показывает, что при выпаривании как в режиме двухкорпусной, так и в режиме трехкорпусной ВВУ при заданных температурных условиях раствор во всех корпусах не достигает насыщения по хлоридам калия и магния, табл.12 (номер корпуса указан по ходу греющего пара). Поэтому процесс концентрирования раствора не сопровождается выделением твердой фазы.

Таблица 11 - Исходные данные и результаты расчета материальных потоков

№ п/п	Наименование потока	Массовый расход потока, т/ч	Массовая доля компонентов в растворе, %					
			MgCl ₂	CaCl ₂	KCl	NaCl	CaSO ₄	H ₂ O
1	Раствор, поступающий из I ^{го} во II ^{ое} корпус ВВУ	$S_{вх.}^{II}$ 186,6	$a_{MgCl_2}^{вх.}$ 22,35	$a_{CaCl_2}^{вх.}$ 3,23	$a_{KCl}^{вх.}$ 8,29	$a_{NaCl}^{вх.}$ 2,03	$a_{CaSO_4}^{вх.}$ 0,018	$a_{H_2O}^{вх.}$ 64,10
2	Упаренный раствор после II ^{ого} корпуса ВВУ	$S_{вых.}^{II}$ 174,0	$a_{MgCl_2}^{вых.}$ 24,03	$a_{CaCl_2}^{вых.}$ 3,46	$a_{KCl}^{вых.}$ 8,20	$a_{NaCl}^{вых.}$ 2,17	$a_{CaSO_4}^{вых.}$ 0,02	$a_{H_2O}^{вых.}$ 62,12
3	Выпаренная вода во II ^{ом} корпусе ВВУ	W_{II} 11,4	-	-	-	-	-	100
4	Кристаллы хлористого калия, выделившиеся во II ^{ом} корпусе ВВУ	$G_{кр. KCl}^{II}$ 1,2	-	-	-	-	-	-
1	Раствор, поступающий из II ^{ого} в III ^{ье} корпус ВВУ	$S_{вх.}^{III}$ 174,0	$a_{MgCl_2}^{вх. III}$ 24,03	$a_{CaCl_2}^{вх. III}$ 3,46	$a_{KCl}^{вх. III}$ 8,2	$a_{NaCl}^{вх. III}$ 2,17	$a_{CaSO_4}^{вх. III}$ 0,02	$a_{H_2O}^{вх. III}$ 64,10
2	Кристаллы хлористого калия из II ^{ого} в III ^{ье} корпус ВВУ	$G_{кр. KCl}^{II}$ 1,2	-	-	-	-	-	-
3	Упаренный раствор после III ^{его} корпуса ВВУ	$S_{вых.}^{III}$ 154,8	$a_{MgCl_2}^{вых. III}$ 26,20	$a_{CaCl_2}^{вых. III}$ 3,89	$a_{KCl}^{вых. III}$ 5,90	$a_{NaCl}^{вых. III}$ 2,44	$a_{CaSO_4}^{вых. III}$ 0,022	$a_{H_2O}^{вых. III}$ 61,548
4	Выпаренная вода во III ^{ем} корпусе ВВУ	W_{III} 11,4	-	-	-	-	-	100
5	Кристаллы карналита в суспензии после III ^{его} корпуса ВВУ	$G_{кр. карн}^{III}$ 3,67	-	-	-	-	-	-
6	Кристаллы хлористого калия в суспензии после III ^{его} корпуса ВВУ	$G_{кр. KCl}^{III}$ 5,35	-	-	-	-	-	-

Таблица 12 - Материальные потоки и концентрации компонентов в упаренном растворе по корпусам противоточной ВВУ

Наименование потока	Массовый расход потока, т/ч			Массовые доли компонентов, %				
	Раствора		Выпаренной воды в корпусе	MgCl ₂	CaCl ₂	KCl	NaCl	H ₂ O
	На входе в корпус	На выходе из корпуса						
Двухкорпусная								
Исходный раствор на выпаривание	68,9	-	-	19,96	0,42	1,39	1,20	77,03
Раствор во втором корпусе	68,9	54,55	14,35	25,21	0,53	1,76	1,52	70,98
Раствор в первом корпусе	54,55	40,20	14,35	34,21	0,72	2,38	2,06	60,63
Трехкорпусная								
Раствор в третьем корпусе	68,9	59,3	9,6	23,18	0,54	1,62	1,30	73,36
Раствор во втором корпусе	59,3	49,7	9,6	27,67	0,58	1,92	1,66	68,17
Раствор в первом корпусе	49,7	40,2	9,5	34,21	0,72	2,38	2,06	60,63

Анализ и обоснование выбора числа корпусов установок, конструкций аппаратов

ВВУ хлормagneйского раствора

Для **прямоточного** выпаривания раствора с кристаллизацией солей необходимо применение выпарных аппаратов с принудительной циркуляцией суспензии.

Для **противоточного** концентрирования исследуемых растворов наиболее рациональными и эффективными из современных типов выпарной техники являются АПП.

На основании выполненных нами оценочных расчетов приведенных годовых затрат по эксплуатационным расходам (пар, вода, электроэнергия) и амортизации оборудования для вариантов двух и трехкорпусных ВВУ, оснащенных аппаратами с **падающей пленкой**, предпочтительным оказался вариант противоточной трехкорпусной ВВУ.

ВКУ синтетического карналлита

На основании исходных данных и проведенных экспериментов (глава 2), по методике Свердловского химического завода рассчитана шестикорпусная ВКУ, оснащенная двухконтурными кристаллизаторами, которые разработаны в и применяются в производстве различных минеральных солей, в том числе хлористого калия и хлористого натрия в ОАО «Уралкалий» и в составе многокорпусных ВКУ для получения карналлита в ПО «Хлорвинил».

ВКУ отработанного электролита

Аналогично установке получения синтетического карналлита разработана четырехкорпусная ВКУ, оснащенная двухконтурными кристаллизаторами.

Все три технических проекта приняты заказчиком.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально подтверждена пригодность использования в промышленной ВВУ аппаратов с падающей пленкой для концентрирования хлормagneйского раствора в проектном температурно-солевом режиме.

2. Показано, что при повышении массовой доли кристаллов в суспензии до 18% доля снятого пересыщения 80% достигается за 60 с. Определены теплофизические и физико-химические свойства раствора, параметры контроля и управления установками.

3. Экспериментально доказано, что наилучшим основным конструкционным материалом для корпусов выпарных аппаратов и кристаллизаторов является сплав ВТ1-0. Для оборудования, эксплуатируемого при атмосферном давлении, возможно применение неметаллических материалов или углеродистой стали с покрытием.

4. Выполнены технологические расчеты; проведена сравнительная оценка расходных, массогабаритных и стоимостных показателей ВВУ. Доказано, что наиболее предпочтительным вариантом является выпаривание в режиме противотока трехкорпусной установки.

5. Разработан технический проект ВВУ, где впервые для упаривания хлормagneйского раствора используются аппараты с падающей пленкой.

6. На основании результатов лабораторных исследований, экспериментов и опытов, исходных данных ВНИИГалургии разработаны технические проекты ВКУ синтетического карналлита и отработанного электролита, оснащенные оригинальными двухконтурными кристаллизаторами.

7. Технические проекты ВВУ и ВКУ приняты заказчиком. Выданы исходные данные для разработки эскизных проектов систем контроля и управления тремя установками.

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. В.Е.Щербаков, Н.Г.Емелина, Н.Н.Толкачев, Ю.В.Картовский, Д.С.Третьяков. Лабораторные исследования по упариванию хлормagneвиевого раствора с примесями хлоридов натрия и калия. //Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2011 г. №3. -С. 14-15.
2. Д.С.Третьяков, Ю.В.Картовский, С.М.Токарев и др. Концентрирование хлормagneвиевого раствора в экспериментальном аппарате с падающей пленкой. //Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2011 г. №8. -С. 12-15.
3. Д.С.Третьяков, В.А.Рябков, В.А.Труфанов, В.А.Чемезов и др. Вакуум-кристаллизационные установки для производства магнезия из серпентинита. //Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2011 г. №4. -С. 29-31. (<http://www.springerlink.com/content/a068rw074013036n/>).
4. Патент РФ на полезную модель №99988 «Вакуум-кристаллизатор». Приоритет от 28.06.2010 г. Авторы: Рябков В.А., Труфанов В.А., Чемезов В.А., Третьяков Д.С. и др.
5. Ю.В.Картовский, В.Б.Чернозубов, К.В.Глушко, В.А.Чемезов, Д.С.Третьяков и др. Промышленная вакуум-выпарная установка для концентрирования хлормagneвиевого раствора. //Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2011 г. №5. -С. 8-10. (<http://www.springerlink.com/content/t67008323v65764/abstract/>).
6. Егоров А.П., Глушко К.В., Третьяков Д.С., Бондаренко Н.Б. Опыт ОАО «СвердНИИХиммаш» в части применения титана ВТ1-0 в опреснении и химическом машиностроении. Доклад на международной научно-практической конференции по титану, посвященной 50-летию промышленного производства титана на ВСМПО. 14.03.2007 г. -4 с.
7. Третьяков Д.С., Глушко К.В., Чемезов В.А. Опыт ОАО «СвердНИИХиммаш» в части применения титана ВТ1-0 в атомной промышленности, опреснении и химическом машиностроении. Доклад на отраслевой конференции «Титан в атомной промышленности». ЛОК ДО «Колонтаево». 29-30.10.2008. -6 с.
8. А.С.Дербышев, Д.С.Третьяков, А.Н.Ефимов, А.А.Щелконогов, В.А.Киселев, А.И.Потеха. Выбор конструкционных материалов для оборудования и трубопроводов вакуум-кристаллизационной установки производства хлористого калия. //Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2011 г. №6. -С. 34-39. (<http://www.springerlink.com/content/131h31wmm2853358/>).
9. Третьяков Д.С. Инвентаризация результатов интеллектуальной деятельности ОАО «СвердНИИХиммаш» в части ноу-хау с целью их коммерциализации. //Новые промышленные технологии, №2, 2009. С. 37-39.