

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ
ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ
В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ**

**С. В. Макаев, Т. М. Битохов, К. Г. Кравчук, М. А. Урусова,
В. М. Валяшко***

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*valyashko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 19.07.2010 г.

Проточная гидротермальная установка с трубчатым реактором, оснащенная плунжерным насосом и регулируемыми клапанами давления, использовалась для исследования явлений солеотложения в системах $K_2SO_4-KCl-H_2O$, $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ и $Na_2SO_4-NaCl-H_2O$ при давлениях до 270–340 кг/см² и температурах до 400–600 °С при скоростях потока 5,0 и 2,5 мл/мин с целью установления условий образования пробок из солей 2-го типа (K_2SO_4 , Na_2SO_4) в проточном режиме при сверхкритических (СК) параметрах состояния и способов подавления таких солевых отложений путем использования гидротермальных растворителей, которыми являются высокотемпературные водные растворы солей 1-го типа (KCl , K_2CO_3 и $NaCl$). Определены концентрации гидротермальных растворителей, предотвращающие закупоривание проточных систем с растворами, содержащими 0,26–0,27 % мол. K_2SO_4 или Na_2SO_4 , изучено влияние на этот процесс изменения скорости потока и химического состава солей 1-го типа. Полученные данные показывают, что явления солеотложения с образованием солевых пробок, препятствующие практическому использованию технологии сверхкритического водного окисления, могут быть устранены путем добавления хорошо растворимых электролитов — солей 1-го типа — в исходный водный раствор солей 2-го типа.

Ключевые слова: СКВО (сверхкритическое водное окисление), гидротермальные растворы, солевые пробки, соли 1-го и 2-го типов, подавление солеотложения.

ВВЕДЕНИЕ

Аномальные свойства веществ в сверхкритическом (СК) состоянии широко используются на практике и составляют основу нового класса химических процессов, называемых СК флюидными технологиями [1, 2].

Одним из весьма перспективных СК-технологических процессов является метод очистки сточных вод и уничтожения вредных органических веществ с помощью сверхкритического водного окисления (СКВО). Суть СКВО состоит в пропускании загрязненных вод в смеси с воздухом (кислородом) через реактор при высоких температурах (400 ÷ 600 °С) и давлениях (200 ÷ 300 бар). В результате происходит практически мгновенное термическое разложение нестойких веществ и интенсивное окисление и гидролиз всех компонентов смеси. При этом углеводороды превращаются в H_2O и CO_2 , а неорганические соединения — в оксиды. Большинство

образующихся оксидов металлов, хотя и являются малорастворимыми соединениями, не обладают свойством налипания на металлические стенки или слипания между собой и легко проносятся потоком водного раствора через реактор.

Системы 1-го и 2-го типов отличаются фазовым поведением водных растворов солей при изменении температуры [5, 6]. Растворимость солей 1-го типа с повышением температуры непрерывно увеличивается вплоть до температуры плавления соли, когда концентрация насыщенного жидкого раствора достигает 100 %. В системах 2-го типа концентрация насыщенных жидких растворов с ростом температуры при приближении к критической температуре воды (374 °С) не увеличивается, а уменьшается, становясь равной растворимости соли в водяном паре. Это приводит к критическим явлениям жидкость = газ (пар) в насыщенных растворах и к кристаллизации твердых фаз даже из разбавленных жидких растворов, что вызывает образование солевых пробок и закупоривание солями 2-го типа проточных систем СКВО. Гетерогенные газово-жидкие смеси в окрестности критической точки воды превращаются в гомогенный СК флюид, который сохраняет свое фазовое состояние при любых давлениях.

В случае хлор-, фтор-, серо- и фосфорсодержащих органических веществ в результате СКВО образуются неорганические кислоты, которые должны быть нейтрализованы щелочью из-за их высокой коррозионной активности, особенно в гидротермальных условиях. Однако образующиеся при этом соли, так же как и природные соли, находящиеся в сточных или загрязненных водах, являются одним из главных препятствий на пути широкого практического использования этой СК технологии. Дело в том, что растворимость сульфатов, карбонатов и фосфатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также других соединений 2-го типа, в сверхкритической воде при относительно невысоких давлениях крайне низка, что вызывает их кристаллизацию. Но, в отличие от оксидов, твердые фазы солей склонны к слипанию и налипанию на стенки, что ведет к закупориванию проточных систем СКВО.

Существующие методы борьбы с таким солеотложением в процессах СКВО — охлаждение пристенного пространства или повышенная скорость потока, которые реализуются в гидротермальных реакторах с охлаждаемым пристенным пространством [3] или в реакторах с повышенной скоростью потока (до 800 г/мин) [4]. Оба эти решения являются весьма дорогостоящими в связи с конструкционной сложностью таких автоклавных систем и осуществлены на практике лишь в лабораторных масштабах.

В то же время экспериментальные данные по тройным гидротермальным системам, содержащим одновременно соли 2-го и 1-го типов, показывают, что растворимость солей 2-го типа в присутствии соли 1-го типа существенно увеличивается [5, 6]. Этот экспериментальный факт явился физико-химической основой для нового подхода к борьбе с кристаллизацией солей 2-го типа в реакторах СКВО, состоящего в использовании гидротермальных растворителей [7]. Суть предложенного метода подавления солеотложений в технологии СКВО состоит в добавлении хорошо растворимых электролитов — солей 1-го типа — в исходные растворы, содержащие соли обоих типов. В результате при высоких температурах происходит гетерогенизация СК флюидов и возникновение вместо одного гомогенного флюида двух фаз: пара и жидкости. Жидкость — существенно более плотная фаза, чем СК флюид, и в ней хорошо растворяются соли 1-го типа. Этот раствор, в свою очередь, является (при достаточной концентрации электролита) хорошим растворителем для малорастворимых в чистой воде солей 2-го типа.

Очевидно, что переход от низкоплотного флюида к более плотной жидкой фазе может понизить скорость реакций окисления и разложения органических веществ, но молекулярная дисперсность реагентов сохраняется, что должно способствовать протеканию химических реакций и, главное, препятствовать кристаллизации солей 2-го типа.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование водно-солевых систем, имитирующих технологические смеси в процессах СКВО, на разработанной в ИОНХ РАН проточной установке. Конкретная задача этих исследований сводилась к установлению оптимальных добавок солей 1-го типа, приводящих к подавлению формирования пробок из солей 2-го типа и прекращению закупоривания проточной системы. Методика исследования состояла в том, что в кристаллизующийся водный раствор соли 2-го типа вводилось возрастающее количество соли 1-го типа и экспериментально устанавливалась минимальная концентрация соли 1-го типа, при которой образование пробок из солей 2-го типа в проточной установке с заданными характеристиками прекращалось. В качестве солей 2-го типа исследованы K_2SO_4 и Na_2SO_4 , а как пример солей 1-го типа использовали KCl , K_2CO_3 и $NaCl$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание проточной установки

Измерения проводились на установке с проточным реактором трубчатого типа (см. рис. 1). Раствор соли (либо смеси солей) известного состава подается из колбы 1 в плунжерный насос 2, откуда через капилляры он поступает в проточную систему. В предварительном нагревателе 3 с регулируемой мощностью

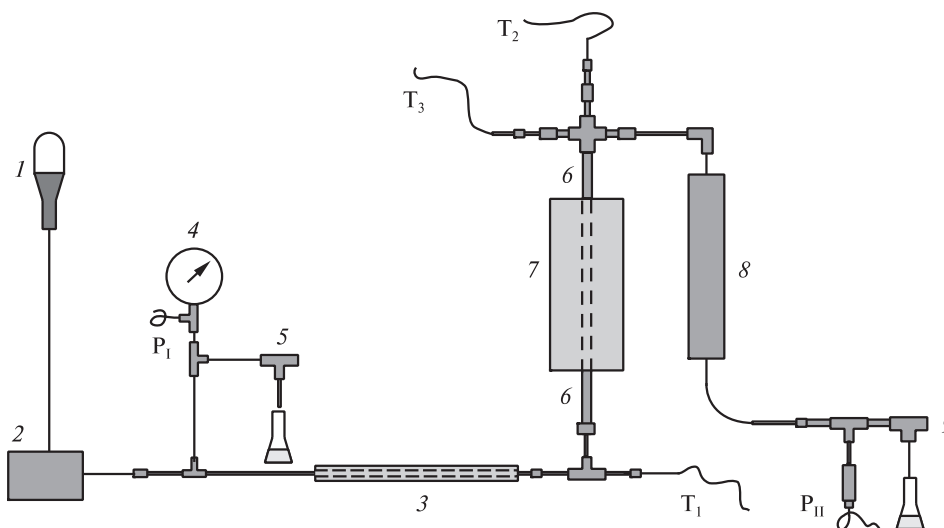


Рис. 1. Схема проточной установки для исследования фазовых превращений и химических реакций в системах с летучими компонентами при температурах до 600 °С и давлениях до 500 кг/см²:

1 — колба с солевым раствором; 2 — плунжерный насос; 3 — предварительный нагреватель; 4 — манометр; 5, 9 — клапаны сброса давления; 6 — реактор; 7 — электрическая печь; 8 — холодильник; T_1 , T_2 , T_3 — термопары; P_1 , P_{II} — датчики давления

(используемая мощность до 200 Вт) происходит нагрев раствора до 250 °С. Между насосом 2 и нагревателем 3 находятся манометр 4, датчик давления P_1 и регулируемый клапан сброса давления 5. Далее горячий раствор поступает снизу в вертикальный реактор 6, находящийся внутри электропечи 7 (используемая мощность до 300 Вт), где происходит окончательный нагрев раствора до заданной температуры. Реактор представляет собой толстостенную стальную трубку (внутренний диаметр 4 мм, наружный диаметр 8 мм) длиной 50 см, часть которой (~30 см) находится внутри нагревателя. В верхний конец реактора введен карман для термопары T_2 , расположенный таким образом, чтобы конец термопары находился в зоне максимальной температуры потока (~10 см от верхнего края нагреваемого участка реактора). После выхода из реактора раствор охлаждается в холодильнике 8 и уже холодным поступает к регулируемому клапану 9, перед которым установлен датчик давления P_{II} . С помощью насоса 2 и регулируемого клапана 9 в проточной системе создается необходимое избыточное давление и устанавливается требуемая скорость потока. Для наблюдения за температурой используются три термопары: T_1 — на выходе из предварительного нагревателя, T_2 — в зоне максимального нагрева потока внутри реактора и T_3 — перед холодильником, на выходе из реактора. Показания термодатчиков и датчиков давлений сохраняются в компьютере через аналогово-цифровой преобразователь. Показания термопары T_1 служили для контроля проточной системы в ходе опытов, но в обсуждении полученных данных не использовались.

Методика исследований

Перед опытом установка промывалась дистиллированной водой (~200 мл), затем через насос 2 (со скоростью 2,5 — 5,0 мл/мин) подавался исследуемый раствор известного состава и с помощью регулируемых клапанов 5 и 9 устанавливались необходимые значения давления. Клапаном 9 задавалось рабочее давление в проточной системе, а клапан 5 начинал функционировать, если давление в системе превышало рабочее на величину до 50 атм, чтобы в случае закупоривания и прекращения потока в реакторе выпуск раствора осуществлялся через клапан 5. После настройки режима работы насоса 2 и регулируемых клапанов 5 и 9 включались оба нагревателя и начиналась запись показаний датчиков температуры и давления.

Типичные графики зависимости температуры (T_2) и давления (p , p_1 , p_{II}) от времени (τ) в процессе нагрева и охлаждения проточной системы, в которой находится раствор, из которого в свою очередь при высоких температурах кристаллизуется солевой компонент, представлены на рис. 2. На графике зависимости давления, измеренного датчиками P_1 и P_{II} , от времени ($p - \tau$) можно выделить несколько участков с разным характером изменения давления, которые отражают различные этапы протекания процесса. В случае непрерывного потока раствора или газовой-жидкой смеси через всю систему показания датчиков P_1 и P_{II} идентичны. На 1-м этапе опыта, когда заданное в проточной системе давление выше давления пара раствора (~275 кг/см² на рис. 2), каждая новая порция жидкости, поступающая из плунжерного насоса, сильно изменяет давление в гомогенной системе, в результате чего на первом участке кривой $p - \tau$ давление колеблется с амплитудой $\pm(8 - 13)$ кг/см². На следующем участке кривой $p - \tau$ (2-й этап) амплитуда колебаний давления уменьшается до $\pm(4 - 5)$ кг/см², но среднее давление в потоке не меняется. Это объясняется появлением пара, у которого плотность значительно ниже, поэтому один и тот же добавленный каждым ходом поршня объем жидкости на 2-м этапе опыта меняет давление в системе слабее, чем на 1-м

этапе. Появление пара фиксируется и на кривых зависимости измеряемой температуры от времени ($T_2 - \tau$) (рис. 2) как изменение их наклона (перегиб), на который указывает вертикальная стрелка между 1-м и 2-м этапами. Значительные колебания (волнообразные изменения) температуры раствора на 2-м и 3-м этапах опыта связаны с периодическими выключениями/включениями нагревателя оператором при неустановившемся режиме работы электропечи.

При дальнейшем нагреве потока после возникновения смеси жидкость—пар может происходить закупоривание проточной системы из-за кристаллизации соли на стенках реактора (3-й этап опыта, рис. 2). Формирование солевой пробки зависит от состава смеси (степени пересыщения) и скорости потока. Степень пересыщения (степень превышения концентрации пересыщенного раствора относительно концентрации равновесного насыщенного раствора при данных параметрах состояния) при заданном исходном составе смеси меняется (растет) с ростом температуры, так как растворимость соли 2-го типа уменьшается при нагревании даже в присутствии первых порций хорошо растворимого электролита (соли 1-го типа). При увеличении концентрации соли 1-го типа растворимость соли 2-го типа растет, соответственно степень пересыщения уменьшается и концентрация соли 2-го типа в смешанном растворе может стать меньше, чем в насыщенном растворе при заданных условиях. Понижение скорости потока в условиях его

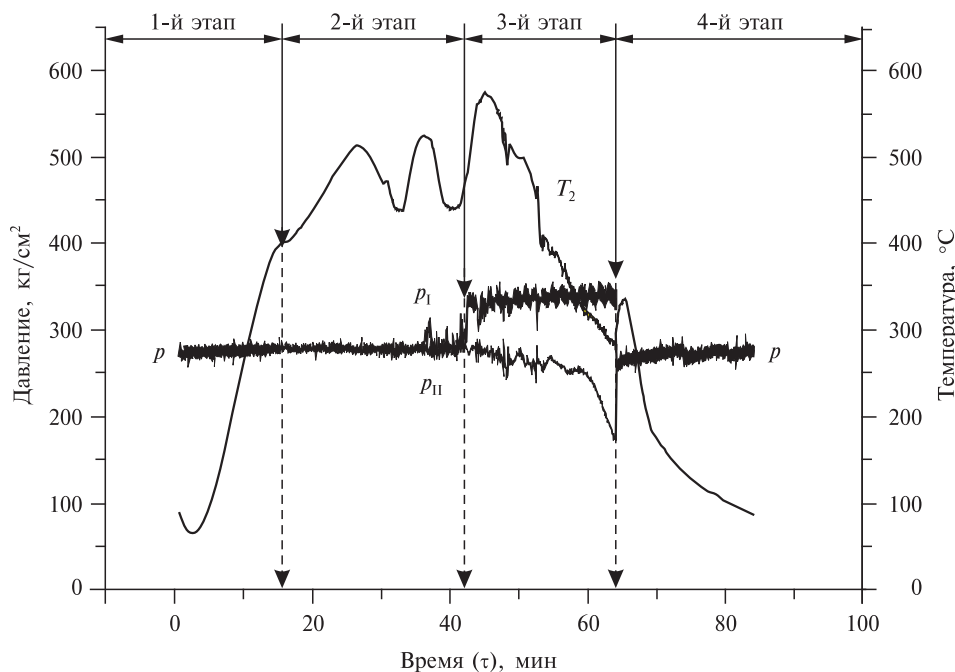


Рис. 2. Изменение давления (p , p_I и p_{II}) и температуры внутри реактора (T_2) в опыте с водным раствором, содержащим 0,27 % мол. K_2SO_4 и 0,30 % мол. KCl , при 170—340 кг/см^2 и 60—570 $^{\circ}\text{C}$. Показаны границы четырех этапов в ходе эксперимента:

1-й этап — нагрев гомогенного раствора до появления пара; 2-й этап — существование газожидкой смеси до образования солевой пробки; 3-й этап — существование солевой пробки и газожидкой смеси на разных уровнях реактора до растворения пробки; 4-й этап — охлаждение гомогенного раствора после растворения солевой пробки; p — давление в проточной системе до и после образования солевой пробки; p_I — давление в начале проточной системы, измеряемое датчиком P_I ; p_{II} — давление в конце проточной системы, измеряемое датчиком P_{II}

пересыщения способствует солеотложению при прочих равных условиях, так как водно-солевая система стремится к равновесному состоянию — сосуществованию кристаллов соли с насыщенным раствором.

В результате образования солевой пробки в реакторе величины давлений, измеренные датчиками P_I (ниже солевой пробки в реакторе) — p_I и P_{II} (выше солевой пробки в реакторе) — p_{II} , становятся различными, и на графике $p—\tau$ (рис. 2) возникают две различные кривые изменения давления (p_I, p_{II}). При закупоривании реактора насос не прекращает работу и подает раствор в систему, но избыточное давление сбрасывается, в основном, через клапан 5 (рис. 1). После выключения нагрева и снижения температуры в системе паровая фаза должна исчезнуть, а солевая пробка в реакторе — раствориться. Однако до тех пор, пока сохраняется солевая пробка, система фактически разделена на две части. В результате излом на кривой $T_2—\tau$, соответствующий исчезновению пара при охлаждении, становится виден значительно менее четко, чем излом при возникновении пара. До (ниже) солевой пробки в реакторе сохраняется зона повышенного давления (p_I), которое измеряется датчиком P_I и определяется «пропускной способностью» пробки и клапаном 5. Здесь, судя по величине давления и амплитуде ее колебания ($\pm(10—13)$ кг/см²), паровая фаза отсутствует. Вторая зона (после/выше пробки в реакторе) отличается более низким давлением (p_{II}), измеряемым датчиком P_{II} , которое заметно уменьшается при сохранении (увеличении времени) закупорки и охлаждении системы из-за затрудненного доступа новых порций раствора (см. рис. 2). На границе 3-го и 4-го этапов (рис. 2) происходит растворение пробки, и давления, измеряемые датчиками P_I и P_{II} , становятся идентичными, выходя на исходный уровень (определяемый клапаном 9), а температура T_2 сначала резко возрастает за счет поступления порции более горячего раствора, ранее находившегося ниже/перед пробкой, а затем падает, что указывает на общее охлаждение системы.

Таким образом, кривые $T_2—\tau$ и $p—\tau$, получаемые в результате каждого опыта, позволяют однозначно судить как об изменении фазового состояния исследуемых систем, так и об особенностях течения гидротермального раствора. В то же время следует заметить, что если пароотделение четко фиксируется на любой кривой ($p—\tau, T_2—\tau$), то явление начала кристаллизации соли наблюдать не удастся как из-за недостаточной точности измерений, так и из-за неравновесности проточной системы, в которой существует градиент состояний по координате движения смеси.

Тем не менее, факт образования солевой пробки, являющийся результатом процесса кристаллизации соли, фиксируется однозначно и воспроизводимо, что позволяет использовать настоящую методику для исследования влияния добавки хорошо растворимых электролитов на явления солеотложения в смесях, имитирующих системы СКВО.

В процессе каждого опыта фиксировались следующие характеристики: $T_{\text{пар}}$ — температура появления паровой фазы; $T_{\text{пробка}}$ — температура закупорки (появления солевой пробки); $T_{\text{макс}}$ — максимальная температура в опыте; p — давление в проточной системе до и после образования солевой пробки; p_I — давление в начале проточной системы и в нижней части реактора до солевой пробки; p_{II} — давление в конце проточной системы и в верхней части реактора после/выше солевой пробки; τ_1 — время появления паровой фазы; τ_2 — время закупорки реактора; τ_3 — время между пароотделением (при температуре ~ 400 °С) и закупоркой реактора ($\tau_3 = \tau_2 - \tau_1$). Все эти параметры, а также скорости потока и необходимые дополнительные комментарии приведены в сводной таблице.

Исследование явлений солеотложения из гидротермальных растворов в проточном реакторе

Таблица

Результаты (температура, давление и время) экспериментов, скорость потока и солеотложение в системах $K_2SO_4-KCl-H_2O$, $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ и $Na_2SO_4-NaCl-H_2O$

Концентрация (% мол./% мас.)		$T_{пар}$ (°C)	p [p_1] [p_{11}] (кг/см ²)	$T_{пробка}$ (°C)	$T_{макс}$ (°C)	τ_1 (мин)	τ_2 (мин)	$\tau_3 = \tau_2 - \tau_1$ (мин)	Солевая пробка
Соль 2-го типа	Соль 1-го типа								
K_2SO_4	KCl	Система $K_2SO_4-KCl-H_2O$ (Скорость потока — 5,0 мл/мин)							
0,1/1	0/0	398	271	—	520	18	—	—	Нет
0,26/2,5	0/0	400	269 [269—134] [324]	500	580	18	32	14	Есть
0,27/2,5	0,25/1	400	278 [278—172] [337]	440	570	16	41	25	Есть
0,27/2,5	0,30/1,2	401	280 [280—172] [340]	468	577	15	42	27	Есть
0,27/2,5	0,37/1,5	400	275 [275—176] [341]	433	531	18	71	53	Есть
0,27/2,5	0,63/2,5	400	278 [278] [342]	395	400	18	50 115	32 97	Есть
0,27/2,5	0,76/3	400	286 [286—230] [342]	520	580	16	96	80	Есть
0,27/2,5	1,02/4	407	290	—	530	15	—	—	Нет
K_2SO_4	K_2CO_3	Система $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ (Скорость потока — 5,0 мл/мин)							
0,27/2,5	0,48/3,5	408	270 [270—196] [329]	447	725	18	53	35	Есть
0,28/2,5	0,70/5	396	276	—	570	15	—	—	Нет
0,28/2,5	0,99/7	400	276	—	460	17	—	—	Нет
Na_2SO_4	NaCl	Система $Na_2SO_4-NaCl-H_2O$ (Скорость потока — 5,0 мл/мин)							
0	0	334	132	—	—	18	—	—	Вода
0,13/1	0	385	268	—	450	19	—	—	Нет
0,26/2	0	392	267 [267—186] [298]	493	580	15	34	19	Есть
0,26/2	0,48/1,5	402	298 [298—269] [312]	402	402	32	37	5	Есть

Окончание таблицы

Концентрация (% мол./% мас.)		$T_{\text{пар}}$ (°C)	ρ [ρ_1] [ρ_{11}] (кг/см ³)	$T_{\text{пробка}}$ (°C)	$T_{\text{макс}}$ (°C)	τ_1 (мин)	τ_2 (мин)	$\tau_3 = \tau_2 - \tau_1$	Солевая пробка
Соль 2-го типа	Соль 1-го типа								
0,26/2	0,96/3	404	282 [282—65] [327]	398 423	472	100	85 135	-15 35	Есть
0,27/2	1,29/4	408	285	—	487	27	—	—	Нет
0,28/2	3,37/10	397	255	—	410	14	—	—	Нет
Na ₂ SO ₄	NaCl	Система Na ₂ SO ₄ —NaCl—H ₂ O (Скорость потока — 2,5 мл/мин)							
0	0	346	156	—	—	35	—	—	Вода
0,13/1	0	395	277 [277—254] 357	395	450	65	75	10	Есть
0,26/2	0	395	281 [281—255] [330]	395	430	47	47	0	Есть
0,26/2	0,32/1	400	315 [310—253] [345]	420	550	57	62	5	Есть
0,26/2	0,96/3	407	313 [313—255] [345]	407 500 463	520	42	42 68 143	0 26 101	Есть
0,27/2	1,29/4	403	282 [283—273] [322]	405	467	32	35	3	Есть
0,27/2	1,62/5	403	289 [289—267] [319]	432	473	34	98	64	Есть
0,27/2	1,96/6	406	284	—	539	38	—	—	Нет

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты с чистой водой. Для воды существуют надежные справочные данные по давлению пара при различных температурах [9], поэтому первые опыты в проточной установке проводились с дистиллированной водой без добавления солей для сопоставления параметров пароотделения, измеряемых в проточной ячейке, с литературными данными по равновесию жидкость—пар в чистой воде.

На рис. 3 а, б показано, как изменяются давление и температура в ходе опытов с водой при разных скоростях потока. При уменьшении скорости потока с 5,0 до 2,5 мл/мин никаких существенных изменений (за исключением более медленного нагрева потока до тех же температур) не замечено.

Максимальная температура потока, как уже отмечалось выше, достигается и измеряется внутри реактора (кривая $T_2 - \tau$). В случае чистой воды, начиная с неко-

Исследование явлений солеотложения из гидротермальных растворов в проточном реакторе

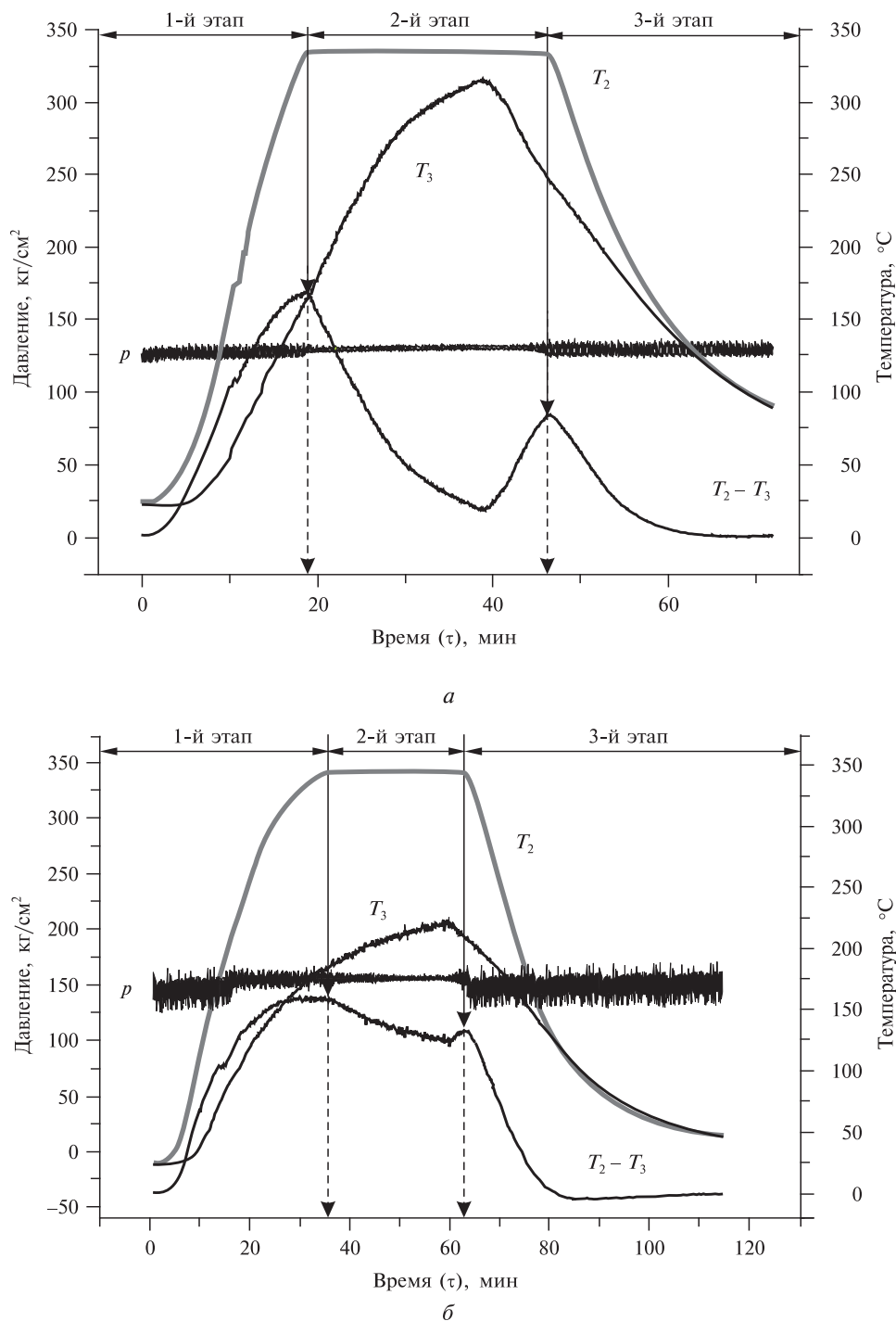


Рис. 3. Изменение давления (p), температуры (T_2 , T_3 , $T_2 - T_3$) и фазового состояния системы в ходе опыта с чистой водой при скоростях потока 5,0 мл/мин (a) и 2,5 мл/мин (b).

Показаны границы трех этапов эксперимента:

1-й этап — нагрев гомогенной жидкости до появления пара; 2-й этап — существование газожидкой смеси; 3-й этап — охлаждение гомогенной жидкости после конденсации пара

того момента, температура внутри реактора перестает расти, что свидетельствует о фазовом переходе и появлении паровой фазы. Практически в тот же момент изменяется амплитуда колебаний давления на кривой $p-\tau$, что также свидетельствует о появлении фазы с низкой плотностью (пара).

Из рис. 3 а (и таблицы) видно, что измеряемая температура T_2 в реакторе (на плато кривой $T_2-\tau$) составляет $334,1 \pm 0,25$ °С при скорости потока 5,0 мл/мин. Давление, соответствующее данной температуре по табличным данным [9], равно $136,7-138,2$ кгс/см². Измеряемое давление пара, заданное клапанами и поддерживаемое в системе насосом, составляет $132,2 \pm 0,7$ кгс/см², а соответствующая этому давлению температура по справочным таблицам [9] — $330,8-331,0$ °С. Таким образом, погрешность определения параметров фазовых превращений, полученных на настоящей проточной установке, составляет ~5 %.

При меньшей скорости потока (2,5 мл/мин), как уже отмечалось выше, система оказывается ближе к равновесным условиям, и измеряемые значения температуры ($T_{\text{пар}} = 346$ °С) и давления ($p = 156$ кг/см²) при отделении пара (см. таблицу и рис. 3 б) оказываются ближе к табличным данным (343,7 °С и 160,52 кг/см²). Соответственно, погрешности экспериментального определения параметров фазового превращения в проточных условиях становятся несколько меньшими — около 3 %.

Можно предположить, что эти погрешности связаны не только с общей неравновесностью проточной системы, температуры которой в разных ее частях существенно отличаются, но и с тем, что при установлении равновесия жидкость—пар именно в реакторе, где измеряется температура, происходит интенсивное парообразование, являющееся мощным эндотермическим процессом, вызывающим локальное охлаждение смеси.

Кроме $T_2-\tau$ и $p-\tau$ кривых, на рис. 3 приведены кривые $T_3-\tau$ и $(T_2-T_3)-\tau$, демонстрирующие температуру (T_3) раствора, выходящего из реактора, и разницу температур внутри и вне реактора (T_2-T_3). В момент начала и окончания парообразования внутри реактора на кривой $T_2-\tau$ наблюдаются изломы, а характер изменения температуры (T_3) (выходящей из реактора воды) меняется плавно и не зависит от фазового превращения в горячей зоне реактора. Как видно из рис. 3 а, б, разница этих температур (T_2-T_3) дает максимумы в момент появления и исчезновения пара.

В случае водных растворов солей в системе появление паровой фазы не сопровождается остановкой в повышении температуры потока в реакторе и появлением плато на кривой $T_2-\tau$, как это имеет место в случае чистой воды. На кривых $T_2-\tau$ водных растворов наблюдаются лишь изломы, свидетельствующие об изменении скорости нагрева потока (рис. 2).

Тем не менее, на кривых $(T_2-T_3)-\tau$ в случае солевых растворов, так же, как и в случае чистой воды, виден скорее максимум, а не излом (рис. 4).

Опыты по подавлению солеобразования в системах, состоящих из солей 2-го и 1-го типов. В качестве смесей, моделирующих водно-солевые растворы, которые могут кристаллизоваться при нагревании (до 450—600 °С), вызывая закупоривания проточных систем в условиях СКВО, были выбраны тройные системы $K_2SO_4-KCl-H_2O$, $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ и $Na_2SO_4-NaCl-H_2O$, в которых сульфаты К и Na являются солями 2-го типа, а KCl , K_2CO_3 и $NaCl$ — солями 1-го типа.

Неравновесность процессов солеобразования в проточных условиях подтверждается результатами наших опытов с различными исходными концентрациями солей 2-го типа в двойных системах. Несмотря на то, что концентрация насыщенных растворов K_2SO_4 [9, 10] и Na_2SO_4 [11—14] при докритических параметрах

Исследование явлений солеотложения из гидротермальных растворов в проточном реакторе

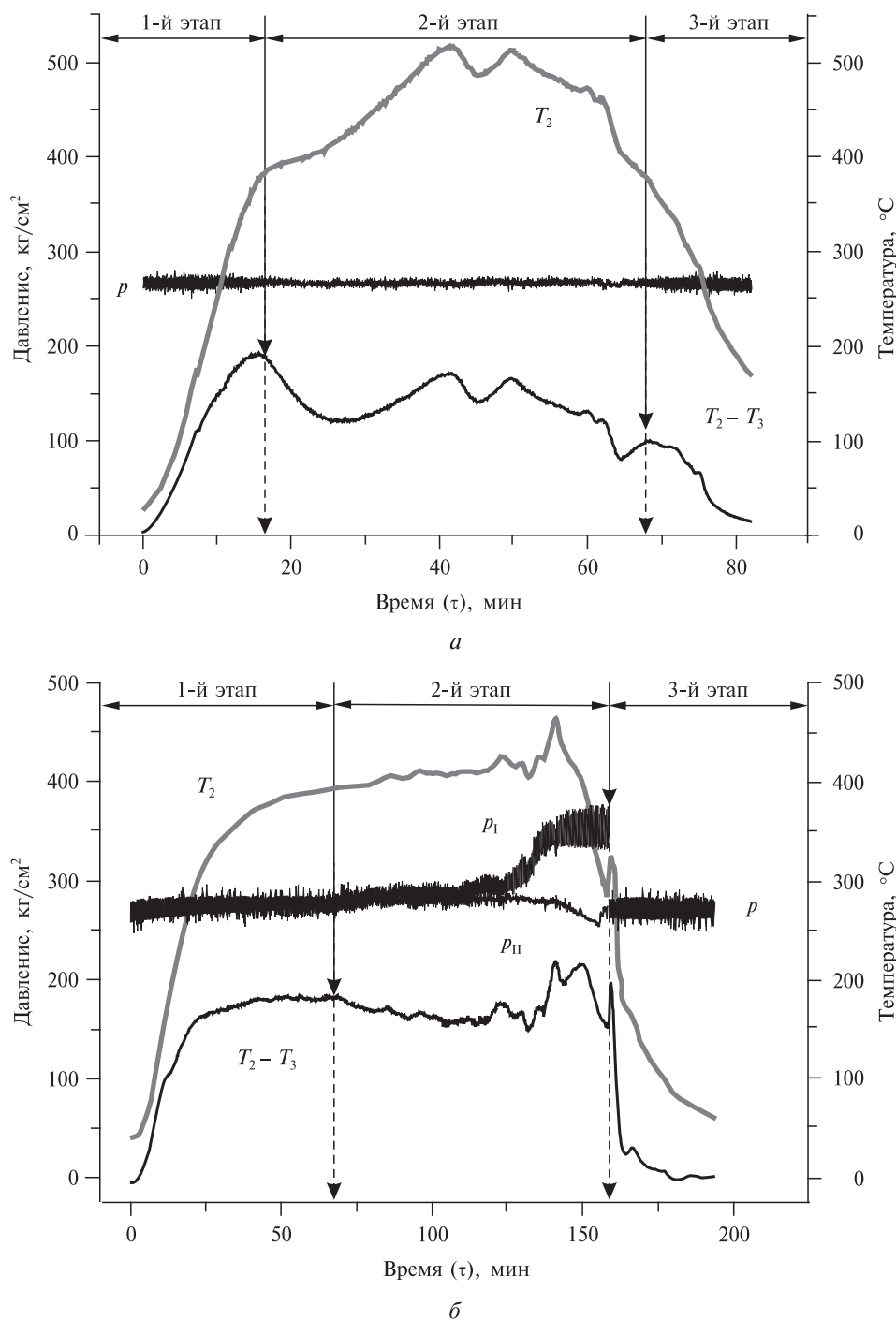


Рис. 4. Изменение давления (p , p_I , p_{II}), температуры (T_2 , $T_2 - T_3$) и фазового состояния смеси в ходе опыта с водным раствором, содержащим 0,13 % мол. Na_2SO_4 , при скоростях потока 5,0 мл/мин (*а*) и 2,5 мл/мин (*б*). Показаны границы трех этапов эксперимента: 1-й этап — нагрев гомогенного раствора до появления пара; 2-й этап — существование газожидкой смеси и солевой пробки до ее растворения и гомогенизации раствора; 3-й этап — охлаждение гомогенной жидкости после конденсации пара

воды в равновесных условиях существенно меньше, чем 0,10—0,13 % мол., растворы этих концентраций при протоке со скоростью 5,0 мл/мин не образуют солевых пробок в течение более 40 мин даже при температурах 400—500 °С (таблица, рис. 4 а). При уменьшении скорости движения раствора в 2 раза (до 2,5 мл/мин), как можно видеть из результатов опытов в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 4 б), солевая пробка возникает при 395 °С (таблица). Поэтому во всех наших экспериментах исходный раствор содержал 0,25—0,27 % мол. соли 2-го типа (K_2SO_4 или Na_2SO_4). Эти растворы при нагревании до СК температур (400 °С) в протоке со скоростью движения 5,0 мл/мин начинали кристаллизоваться при давлениях 270—300 кг/см² с образованием солевой пробки в реакторе через 15—20 мин после отделения паровой фазы. Изменение скорости потока с 5,0 на 2,5 мл/мин заметно меняет (замедляет) скорость нагрева раствора, и образование солевой пробки наблюдается почти одновременно с появлением пара (таблица).

Система $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—KCl—H}_2\text{O}$ была исследована наиболее подробно при скорости потока 5,0 мл/мин. К исходному раствору, содержащему 0,26 % мол. K_2SO_4 , добавлялось возрастающее количество электролита (KCl, соль 1-го типа), образованного однозарядными ионами. Опыты в проточных условиях были выполнены с растворами, содержащими 0; 0,25; 0,30; 0,37; 0,63; 0,76 и 1,02 % мол. KCl (таблица).

Изменение состава смеси практически не сказывается на температуре и времени, при которых начинается парообразование (~400 °С, 15—18 мин). При этом температура и время (длительность) формирования солевой пробки ($\tau_3 = \tau_2 - \tau_1$) зависят от состава исходной смеси. Солевая пробка K_2SO_4 быстрее всего возникает в растворе без KCl (14 мин); по мере увеличения концентрации KCl (до 0,63—0,76 % мол.) это время возрастает до 97—80 мин, что подтверждает тот факт, что раствор KCl является гидротермальным растворителем, затрудняющим кристаллизацию K_2SO_4 . При концентрации 1,02 % мол. KCl и температуре выше 400 °С образования солевой пробки в растворе, содержащем 0,27 % мол. K_2SO_4 , не наблюдалось при времени эксперимента более 100 мин. По мере увеличения концентрации KCl температура закупоривания проходит через минимум при ее промежуточных значениях (0,4—0,6 % мол.).

Таким образом, результаты экспериментальных исследований в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—KCl—H}_2\text{O}$ при температурах до 600 °С и давлении пара показывают, что присутствие 1 % мол. KCl подавляет солеобразование в растворе, содержащем 0,27 % мол. K_2SO_4 .

Система $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Для сравнения влияния различных солей 1-го типа на одну и ту же соль 2-го типа была проведена серия опытов с растворами, содержащими 0,27—0,28 % мол. K_2SO_4 и электролит 1-го типа (K_2CO_3), состоящий из одно- и двухзарядных ионов, в различных концентрациях (0,48; 0,70; 0,99 % мол.) при скорости потока 5,0 мл/мин.

Условия эксперимента мало отличались от предыдущей серии опытов, о чем свидетельствуют близкие характеристики этапа парообразования (~400 °С, 15—18 мин).

Образование солевой пробки наблюдалось лишь при минимальном содержании электролита (0,48 % мол. K_2CO_3), образованного одно- и двухзарядными ионами. В растворах, содержащих 0,70 и 0,99 % мол. K_2CO_3 , закупорка не наблюдалась, несмотря на нагрев до 725 °С. Следовательно, K_2CO_3 является лучшим гидротермальным растворителем, чем KCl. Для подавления солеотложения в растворе, содержащем 0,27 % мол. K_2SO_4 , достаточно 0,70 % мол. K_2CO_3 , тогда как в случае KCl требуется 1 % мол. этого электролита, состоящего только из однозарядных ионов.

Система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaCl—H}_2\text{O}$. Исследования этой системы проводились при двух скоростях потока (5,0 и 2,5 мл/мин). В первом случае (при скорости потока

5,0 мл/мин) подавление солеобразования в растворе 0,26 % мол. Na_2SO_4 обнаружено при добавлении 1,29 % мол. NaCl , т. е. потребовалась большая концентрация соли 1-го типа для преодоления закупоривания эквимольного раствора соли 2-го типа, чем в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—KCl—H}_2\text{O}$ (1,02 % мол. KCl) при той же скорости потока (таблица). Правда, уже при содержании 0,93 % мол. NaCl в ходе эксперимента образование солевой пробки наблюдалось дважды (рис. 5). Сначала пробка, возникшая при 398 °С через 85 мин после начала опыта, растворилась через 15 мин при 404 °С, после чего (при $\tau_1 \approx 100$ мин) в системе обнаружилось существование пара. Вторичное закупоривание началось через 35 мин ($\tau_2 = 135$ мин) при 423 °С, и солевая пробка была ликвидирована лишь через 40 мин в результате охлаждения раствора до 300 °С. Можно заметить, что этот эксперимент при 0,93 % мол. NaCl отличается не только многократным закупориванием, указывающим на относительно невысокое пересыщение кристаллизующейся соли 2-го типа, но и аномально медленным достижением температуры пароотделения (100 мин). Обычно температура 390—405 °С устанавливалась в реакторе при скорости потока 5,0 мл/мин через 20—30 мин. Однако эта аномалия является чисто технической — она связана с более медленным увеличением оператором напряжения на нагревателе 3 (рис. 1). Возможно, что более медленный нагрев реактора проточной системы явился одной из причин того, что образование первой солевой пробки в этом опыте произошло до отделения паровой фазы. Сходные явления (многократное закупоривание и одновременное образование пара и первой солевой пробки) наблюда-

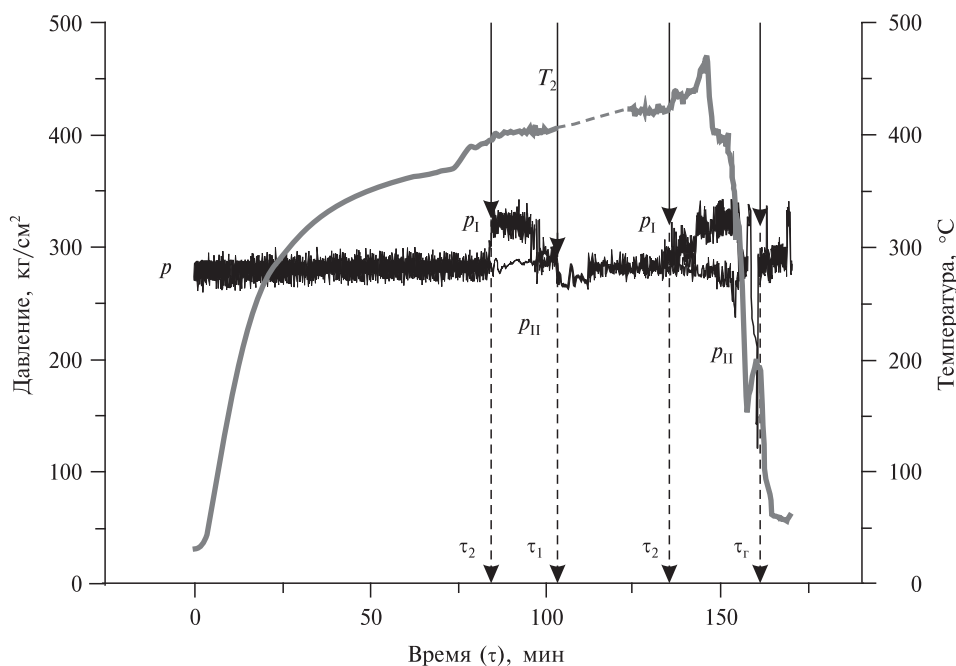


Рис. 5. Изменение давления (p , p_1 , p_{11}), температуры (T_2) и фазового состояния смеси (два закупоривания) в ходе опыта с водным раствором, содержащим 0,26 % мол. Na_2SO_4 и 0,96 % мол. NaCl , при скорости потока 5,0 мл/мин:

p — давление в системе без солевой пробки; p_1 — давление, измеряемое датчиком P_1 ; p_{11} — давление, измеряемое датчиком P_{11} ; τ_1 — время отделения паровой фазы; τ_2 — время закупорки реактора (дважды); τ_r — время растворения второй солевой пробки при охлаждении системы

лись в таком же растворе (0,26 % мол. Na_2SO_4 и 0,96 % мол. NaCl) при скорости потока 2,5 мл/мин (см. таблицу).

Выше уже отмечалось, что понижение скорости потока (до 2,5 мл/мин), которое сопровождается более медленным нагревом раствора, приближает состояние исследуемой гидротермальной системы к равновесному. В результате в водном растворе, содержащем 0,13 % мол. Na_2SO_4 , который является пересыщенным при температурах, близких к критической [11—14], наблюдается солеотложение с образованием солевой пробки при 395 °С и практически одновременно с этим обнаруживается появление паровой фазы. При этом оказывается, что при меньшей скорости потока требуется бóльшая добавка электролита (NaCl), чтобы подавить солеотложение Na_2SO_4 . При скорости потока 5,0 мл/мин было достаточно 1,29 % мол. NaCl для того, чтобы солевая пробка не образовывалась в растворе, содержащем 0,27 % мол. Na_2SO_4 . При понижении скорости потока до 2,5 мл/мин солеотложение из того же раствора (0,27 % мол. Na_2SO_4) с образованием пробки прекращается лишь при концентрации 1,96 % мол. NaCl (таблица).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования явлений солеотложения из гидротермальных растворов в проточных условиях полностью подтвердили выводы, сделанные ранее [7] на основе анализа равновесных экспериментальных данных по растворимости, полученных в статических условиях. Полученные в данной работе сведения показывают, что растворяющая способность гидротермального растворителя, представляющего собой высокотемпературный водный раствор электролита, зависит как от химического состава системы и равновесной растворимости солей, так и от скорости движения потока. Увеличение скорости потока позволяет избежать образования солевых пробок при меньших концентрациях гидротермального растворителя и при больших пересыщениях кристаллизующейся соли 2-го типа.

Таким образом, в предварительных опытах по отладке технологического режима в системах СКВО требуется оптимизация процесса как по химическому составу и концентрации электролита в гидротермальном растворителе, так и по скорости потока.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 09-03-00239 и № 09-03-12162-офи-м, а также гранта Президиума РАН № 18ПЗ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McHugh M.A., Kurkonis V.J.* Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 1994.
2. *Галкин А.А., Лунин В.В.* Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 24.
3. US Patent 5.384.051, 1995.
4. US Patent 5.252.224, 1993.
5. *Равич М.И.* Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974. 150 с.
6. *Valyashko V.M.* in "Hydrothermal Properties of Materials". Chapter I / Ed. by V.M. Valyashko. Wiley, 2008. P. 1.
7. *Valyashko V.M.* Proceedings of the 13th International Conference on the Properties of Water and Steam. Ottawa: NRC Research Press, 2000. P. 727.
8. *Вукалович М.П., Ривкин С.Л., Александров А.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969. 408 с.

9. Benrath A., Giedebo F., Schiffers B., Wunderlich H. Z. anorg. Chem. 1937. Vol. 231. P. 297.
 10. Равич М.И., Боровая Ф.Е. Ж. неорган. химии. 1968. Т. 13. № 5. С. 1418.
 11. Keevil N.B. J. Am. Chem. Soc. 1942. Vol. 64. P. 844.
 12. Booth H.S., Bidwell R.M. J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. P. 2570.
 13. Хайбуллин И.Х., Новиков Б.Е. Теплофиз. высок. темп. 1972. Т. 10. С. 895.
 14. Valyashko V.M., Abdulagatov I.M., Levelt Sengers M.H. J. Chem. Eng. Data. 2000. Vol. 45. P. 1139.
-
-

INVESTIGATION OF SALT DEPOSITION FROM HYDROTHERMAL SOLUTIONS IN FLOW REACTOR

**S. V. Makaev, T. M. Bitokhov, K. G. Kravchuk, M. A. Urusova,
V. M. Valyashko**

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia

A flow hydrothermal setup with a tubular reactor, HPLC pump and back-pressure regulators was used to study salt precipitation phenomena in the ternary systems $K_2SO_4 - KCl - H_2O$, $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ and $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ for flow rates 2.5 and 5.0 ml/min in temperatures and pressures ranges 400–600 °C and 270–340 kg/cm². The main purpose of this work was to elucidate the conditions of plugging a flow in aqueous solutions containing salt of type 2 (K_2SO_4 or Na_2SO_4) and a possibility to suppress it by using the hydrothermal solvents represented by high-temperature aqueous solutions of type 1 salt (such as KCl, K_2CO_3 and NaCl). As a result of experimental studies the concentrations of hydrothermal solvent were determined when a plugging of aqueous solutions containing 0.26–0.27 % mol. of K_2SO_4 or Na_2SO_4 was suppressed. The effects of flow rate and chemical composition of type 1 salts was studied. The obtained experimental data show that salt precipitation, which plugs the flow of solution and hampers a practical application of supercritical water oxidation (SCWO) technology for some water-salt systems, can be prevented by adding type 1 electrolytes into the initial aqueous solutions of type 2 salts.

Key words: SCWO (supercritical water oxidation), hydrothermal solutions, salt plugs, salts of type 1 and type 2, suppression of salt precipitation.
