

С.380–386.

12. Sawistowski H, Smith W. Performance of Packed Distillation Columns // Industr. and Eng. Chem. 1959. V. 51, N 8, p. 915.
13. Балунов А.И., Дзюба О.В., Майков В.П. Термодинамический метод расчета составов продуктов разделения при ректификации непрерывных и дискретно-непрерывных смесей // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т.39. Вып.1–2. С.86–89.
14. Балунов А.И. Декомпозиционный алгоритм расчета многокомпонентной ректификации // Математические методы в технике и технологиях. ММТТ-24: сб. трудов XXIV Международной научной конференции. – Киев: НТУУ «КПИ», 2011. Т. 3. С.65–67.
15. Балунов А.И., Майков В.П. Оптимальный отбор продуктов в процессе ректификации. Энтропийно-информационный анализ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т.57. Вып. 4. С.97–106.

Предотвращение образования солеотложения в водооборотных циклах

к.х.н. доц. Куликов М.А.¹, к.т.н. доц. Козлов С.Г.¹, д.т.н. проф. Булатов М.А.², Зюков Е.А.²

¹Березниковский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета,

²Университет машиностроения
profbulatov@mail.ru

Аннотация. Рассматриваются вопросы солеотложения в теплообменном оборудовании производства синтетического аммиака. Проведено теоретическое и экспериментальное исследование по выбору способа предотвращения образования солеотложений (накипеобразование). Показана схема связей противонакипных методов с термическим сопротивлением с учетом физико-химических явлений на основных уровнях функционирования химико-технологической системы и свойств воднотехнологической системы (ВТС). Выбран реагентный метод с использованием комплексонов для управления солеотложением в теплообменном оборудовании при невысоких степенях пересыщения кристаллизующихся систем. Определены границы и применимость формально-статистических моделей при описании кристаллизации малорастворимых солей из растворов через образование ядерных комплексов. На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований определены доза и условия ввода реагента оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) и ее цинкового комплекса Zn-ОЭДФ в водооборотный цикл в производстве синтетического аммиака (филиал "Азот" ОАО "ОХК "Уралхим"). Приведены химические составы отложений и результаты обработки оборотной охлаждающей воды растворами ОЭДФ, что позволило увеличить производительность конденсатора турбокомпрессора синтез-газа до нормативных значений.

Ключевые слова: солеотложение, теплообменное оборудование, комплексоны, водооборотный цикл

Одной из важных проблем ресурсо- и энергосбережения в современном аммиачном производстве является высокое водопотребление. Вода используется в водооборотном цикле (ВОЦ) в качестве теплоносителя при работе теплообменного оборудования (производительность ВОЦ составляет 6200 м³/час).

В результате проведенного обследования и анализа надежности работы основных узлов агрегата синтеза аммиака установлено, что одной из основных причин снижения его производительности является падение вакуума на турбинах компрессоров из-за недостаточного охлаждения пара в поверхностном конденсаторе (см. рисунок 1). Это связано с образовани-

ем в трубном пространстве конденсатора твердых отложений, состоящих из солей жесткости, продуктов коррозии материала оборудования, нерастворимых примесей, содержащихся в оборотной воде.

Целью работы являлось определение дозы и условий ввода реагентов оксиэтилиденфосфоновой кислоты (ОЭДФ) и ее цинкового комплекса Zn-ОЭДФ в ВОЦ.

В настоящей работе приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований по повышению эффективности системы оборотного водоохлаждения за счет снижения накипеобразования в трубном пространстве поверхностного конденсатора и увеличения коэффициента теплопередачи.

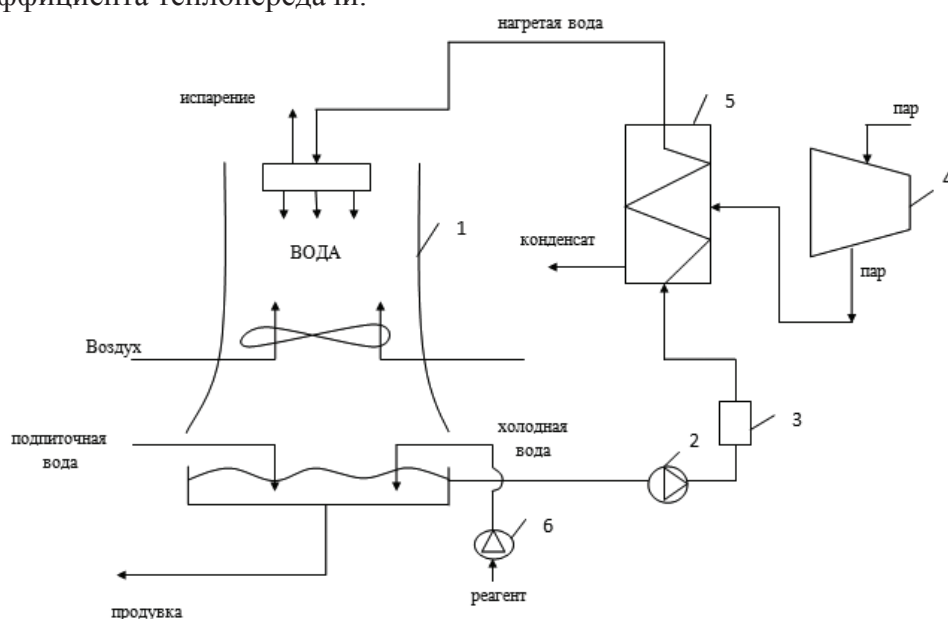


Рисунок 1. Открытая рециркуляционная система оборотного водоснабжения:

1 – градирня; 2 – циркуляционный насос; 3 – самоочищающийся фильтр;
4 – турбокомпрессор; 5 – кожухотрубчатый 2-ух ходовой поверхностный конденсатор, $F=1338 \text{ м}^2$; 6 – насос-дозатор

Для управления процессом образования осадка и выбора эффективного противонакипного метода (ПНМ) необходимо выявить комплекс физико-химических явлений, имеющих место при формировании отложений твердой фазы на всех уровнях функционирования химико-технологической системы. На рисунке 2 представлена функциональная структура теплопередачи с учетом отложений твердой фазы как процесса эволюции сложной физико-химической системы (ФХС) для различных типов конструкций теплообменных аппаратов (трубчатые, пластинчатые, спиральные и матричные).

При формировании отложений твердой фазы выделены четыре иерархических уровня. Первый уровень – молекулярно-кинетический, на котором происходит образование и рост зародышей кристаллов твердой фазы. Второй уровень – агрегативный рост слоя осадка в результате переноса блоков кристаллов в пристенном слое к межфазной границе и встраивание в кристаллическую решетку готовых агрегатов. Третий уровень локальной гидродинамики определяет поле температур, концентраций растворенных ионов-накипеобразователей и дисперсной фазы (готовых центров кристаллизации) в единичном сечении теплообменного аппарата. На этом уровне вследствие внешних возмущающих воздействий может происходить разрушение кристаллов и перенос отколовшихся блоков в раствор. Четвертый уровень отражает распределение температур, концентраций растворенных ионов-накипеобразователей и дисперсной фазы по длине теплообменного аппарата. Тепло- и массообменные процессы, протекающие на этом уровне, зависят от структуры потоков в аппарате.

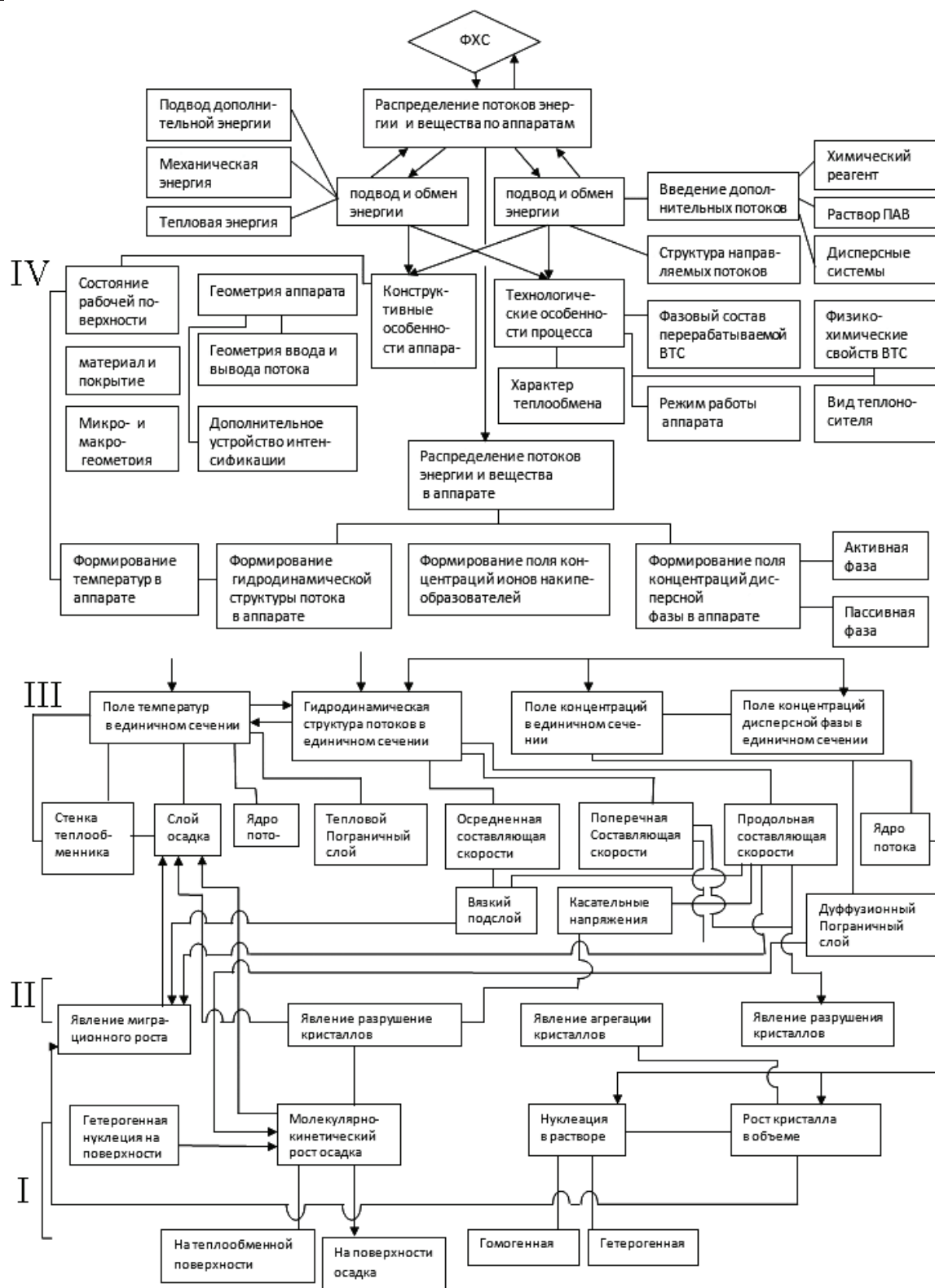


Рисунок 2. Схемы и функциональные структуры процесса теплопередачи с учетом отложение твердой фазы [1]: I – молекулярно-кинетический уровень; II – агрегативного роста; III – локальной гидродинамики; IV – распределение температур и концентраций по длине теплообменного аппарата

Применение ПНМ влияет на процесс передачи тепла, и в конечном итоге, на коэффициент теплопередачи K_t :

$$K_T = (R_{vp} + R_w + R_s + R_{wv})^{-1}, \quad (1)$$

где R_{vp} , R_w , R_s и R_{wv} – термические сопротивления пленки парового конденсата, стенки обогреваемого канала, твердого осадка и пограничного слоя кристаллизующего раствора.

При использовании ПНМ физико-химическая система реагирует на внешнее воздействие, причем конечный результат от внешнего воздействия зависит от вида связи противонакипного метода с термическим сопротивлением. Связь может быть усиливающей или ослабляющей.

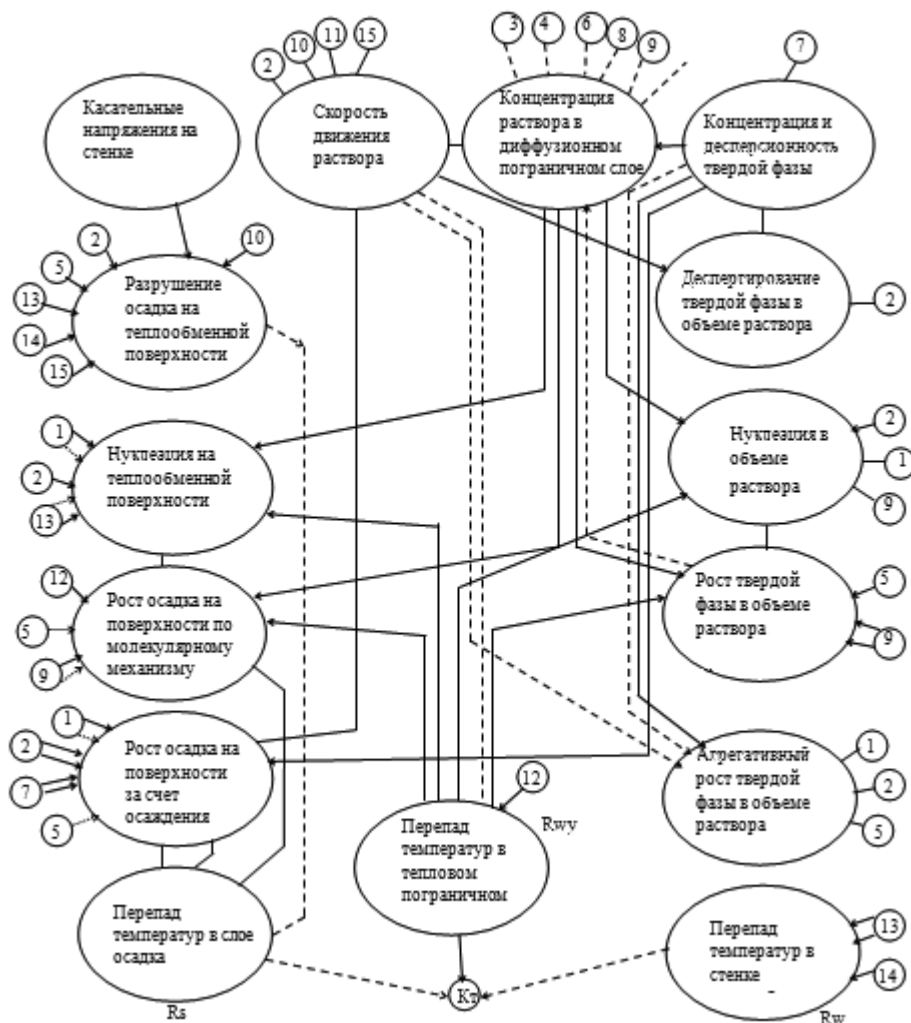


Рисунок 3. Схема связей противонакипных методов с термическим сопротивлением: — усиление влияния; ---- ослабление влияния; 1 – магнитное и электрическое поля; 2 – акустическое поле; умягчение, термическая обработка раствора и выделение осадка в объеме раствора (3) на дополнительно введенной поверхности (4); 5 – ПАВ, комплексоны; 6 – умягчение (ионообмен); введение затравочных кристаллов (7), химических реагентов (8); pH раствора; 10 – скорость движения кристаллизующегося раствора; 11 – использование турбулизирующих вставок; 12 – увеличение поверхности теплопередачи (снижение температуры теплопередающей поверхности и ее перегрева относительно ядра потока); 13 – материал теплопередающей поверхности; 14 – покрытие; 15 – микро- и макрогеометрия теплопередающей поверхности

На рисунке 3 показана схема связей противонакипных методов с термическим сопротивлением. Количество осадка, образовавшегося на теплопередающих поверхностях, определяется скоростями образования зародышей кристаллов V и их роста \dot{L} . В свою очередь, \dot{L} и

В зависимости от таких параметров как температура, концентрация, природа теплопередающей поверхности, степени турбулизации пристенного слоя и т.д., характеризующих свойства межфазной границы раздела «теплопередающая поверхность – раствор», а также теплоемкость и теплоперенос в пристенном слое. Как показали наши исследования, структура осадка и его прочность определяются главным образом входящими в его состав размерами частиц [2]. Твердые осадки, образовавшиеся в поверхностном конденсаторе (см. рисунок 1), имеют неоднородную структуру. Осадок с кристаллическими частицами солей кальция размером $<10^{-6}$ м имеет плотную, однородную структуру, которая образуется при кристаллизации и играет роль «каркаса», удерживающий крупные частицы размером, превышающим $10^{-6} - 10^{-5}$ м (продукты коррозии материала оборудования, частицы песка, глины и т.д.).

Полученные экспериментальные данные по гранулометрическому составу частиц, входящих в состав осадка, подтверждают сложный механизм его образования: осадок образуется не только в результате кристаллизации малорастворимых солей кальция, но и в результате осаждения частиц из циркулирующей оборотной воды на теплопередающей поверхности за счет турбулентной диффузии. Крупные частицы, содержащиеся в осадке, уменьшают его прочность, делают его более рыхлым, такие осадки при промывке оборудования легче удаляются.

Наиболее эффективны противонакипные методы ПНМ, которые способствуют уменьшению скорости V_s при сравнительно невысокой степени пересыщения: изменение природы материала теплопередающей поверхности и электродного потенциала, использование внешнего электрического поля [3], комплексонов, колебаний, возбуждаемых в объеме ВТС внешним акустическим полем. Применение этих методов позволяет целенаправленно изменять физико-химические свойства границы раздела теплопередающая поверхность-раствор и увеличивать поверхностную энергию образования зародышей σ_{ef} кристаллов, что, в свою очередь, приводит к уменьшению скорости образования зародышей V и увеличению продолжительности закрытия θ_{pr} теплопередающей поверхности первичным слоем.

На основании проведенного технико-экономического анализа ПНМ был выбран реагентный метод с использованием комплексонов для управления солеотложением в теплообменном оборудовании.

Комплексоны (фосфонаты) широко используются в замкнутых системах теплоснабжения для ингибирования солеотложения [4]. Однако, применение фосфонатов в системе охлаждения водооборотных циклов зачастую приводит к отрицательным последствиям – забиванию теплообменных трубок теплообменных аппаратов карбонатами кальция и магния [5].

При выборе состава, дозы и условий ввода реагентов в ВОЦ (открытая система) необходимо дополнительно учитывать изменение показателей жесткости воды (кальциевая, карбонатная) за счет процессов испарения воды в градирне, насыщение оборотной воды кислородом, возрастание содержания ионов металлов за счет коррозии металлических поверхностей, соприкасающихся с циркулирующей оборотной водой. Необходимо учитывать также экологические требования к водоотведению (сбросу сточных вод в природные водоёмы) при условии, что оборотная охлаждающая вода считается условно чистой.

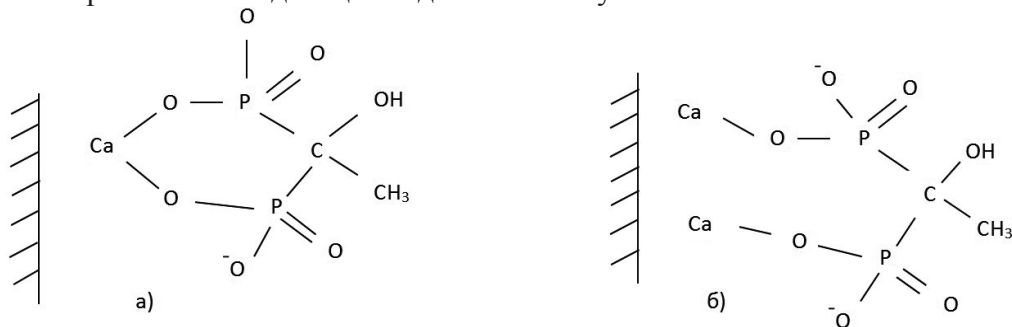


Рисунок 4. Структура поверхностных комплексов в кристаллизующей системе «ОЭДФ – CaO – H₂O»: лиганды - а) монодентатный; б) бидентатный

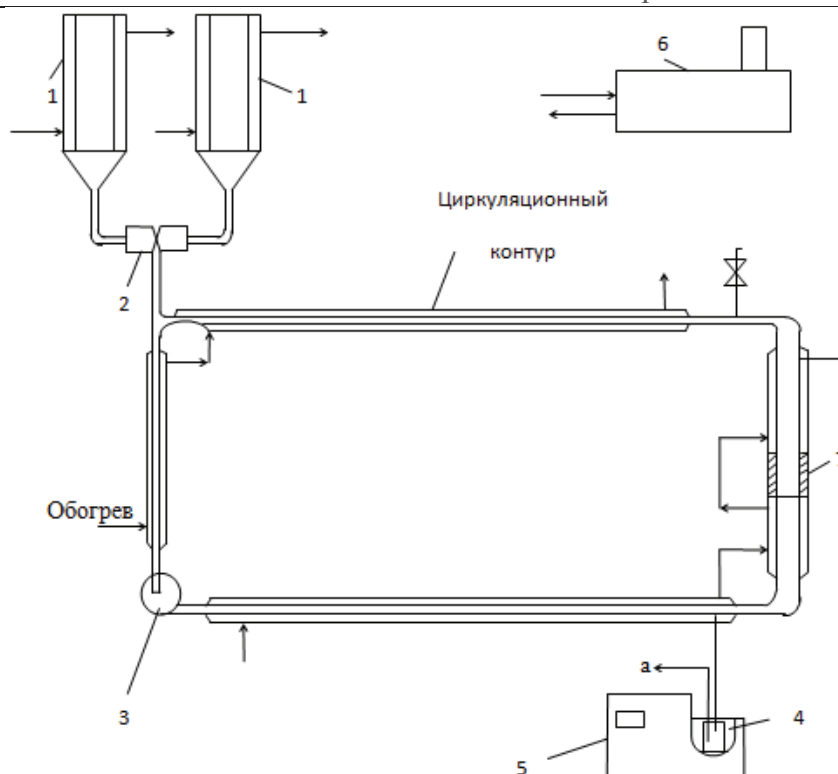


Рисунок 5 – Схема экспериментального циркуляционного контура:

**1 – ёмкости для приготовления раствора; 2 – смеситель; 3 – перистальтический насос;
4 – оптическая кювета; 5- счетчик «Coulter №4»; 6 – термостат;
7 – прозрачная кювета (проточная ячейка)**

Для управления скоростью образования кристаллических зародышей малорастворимых солей и их ростом в работе использовали оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ) и ее цинковый комплекс (Zn-ОЭДФ) [6, 7].

В механизме ингибирования хелатообразующими реагентами определяющую роль играет поверхностное комплексообразование [8]. Так как в молекуле ОЭДФ содержится две фосфоновые группы, то возможна координация обеих групп с одним или двумя ионами кальция, что приводит к образованию устойчивых как мооядерных, так и биядерных комплексов (см. рисунок 4).

Благодаря специфическому стехиометрическому составу и взаимному влиянию фосфоновых фрагментов вновь образованные малорастворимые соединения могут иметь полимерное строение.

Кинетическая модель образования осадка твердой фазы. В результате проведенных экспериментов установлено, кинетика образования осадка из пересыщенных водных систем «CaO – P₂O₅ – SO₃ – H₂O» описывается S – образной кривой с индукционным периодом, характерную для физико – химических превращений, которые протекают через образование и рост ядер и описываются обобщенным кинетическим уравнением [10]:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\int_0^{\tau} p(\tau) d\tau\right), \quad (2)$$

где α – доля закристаллизовавшегося вещества к моменту времени τ ;

$p(\tau)$ – вероятность реагирования отдельной молекулы.

При изучении кинетики кристаллизации малорастворимых солей кальция используют преобразованное уравнение в виде:

$$\alpha = 1 - \exp(A'' \tau^n), \quad (3)$$

где A'' – параметр, включающий в себя интенсивность образования Vv зародышей ($\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) и линейную скорость их роста i_v , $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$.

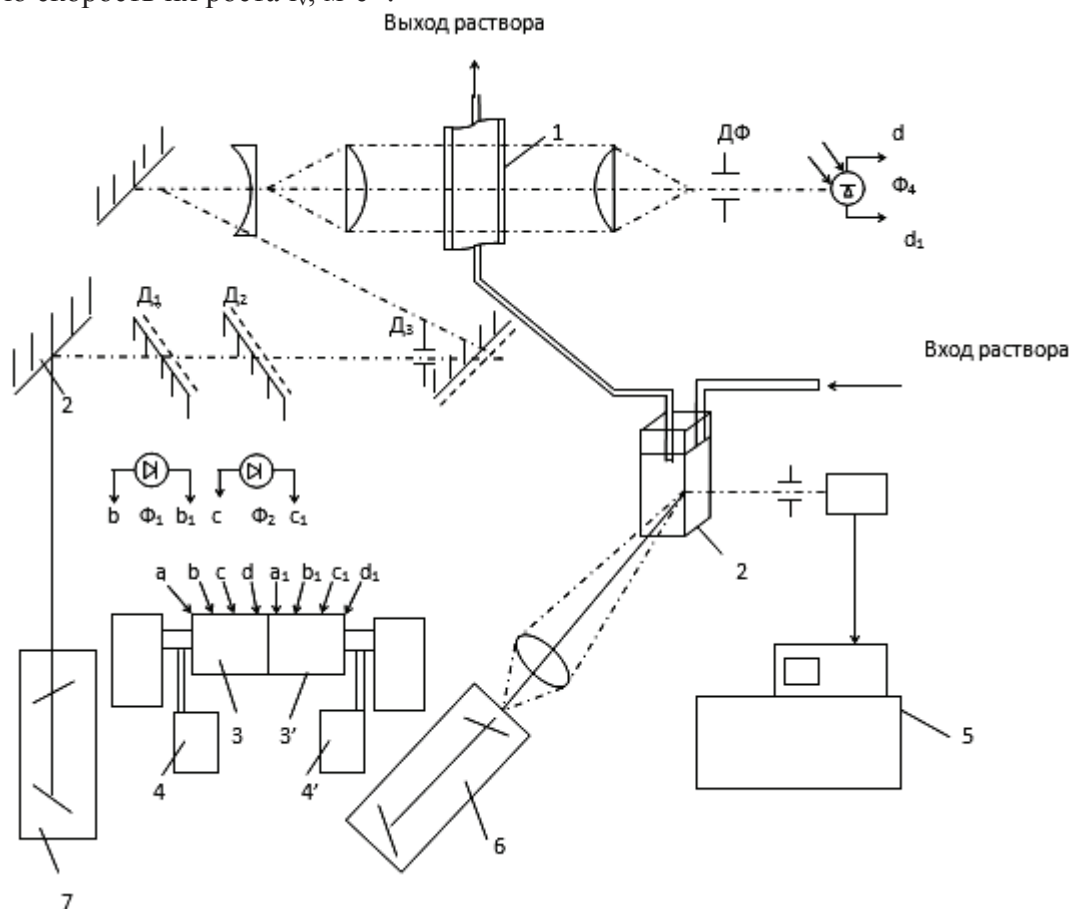


Рисунок 6. Оптическая схема для определения индукционных периодов: 1 – 2 – соответственно прозрачная, полупрозрачная и оптическая кюветы; 3 – 3' – блоки сравнения сигналов; 4 – 4' – регистрирующие приборы; 5 – счетчик субмикронных частиц «Coulter №4», 6, 7 – гелий-неоновые лазеры

Для изучения объемной кристаллизации малорастворимых солей можно использовать уравнение (3) со значением $n = 4,0$, т.к. в этом уравнении не учитывают возникновение докритических нестабильных центров кристаллизации.

Эксперименты проводили на установке, предназначенной для определения скрытого индукционного периода кристаллизации $\tau_{\text{пр}}$, представленной на рисунках 5 и 6.

Образование твердой фазы изучали из пересыщенных водных систем «CaO – P₂O₅ – SO₃ – H₂O». Кристаллизующую систему использовали в качестве отдельной системы для исследования процессов ингибирования, протекающих на ранней стадии взаимодействия фосфонатов с кристаллизующими ионами солей. Эксперименты проводили с пересыщенным по иону Ca²⁺ многокомпонентными водными системами в динамических условиях. Относительная степень пересыщения $S=C/C_e$ изменялась от 1,5 до 1,64 (где C, C_e – соответственно рабочая и равновесная концентрации). Контроль за состоянием раствора осуществляли методом турбодиметрии и путем отбора проб с последующим их анализом на счетчике субмикронных частиц CoulterN 4. (рисунок 6, поз. 5).

Перед началом эксперимента в циркуляционный контур заливали дистиллированную воду, которая циркулировала в течение 30 минут при заданных температурах и гидродинамических параметрах. Одновременно с этим приготовленные растворы, содержащие ионы Ca²⁺, PO₄³⁻, SO₄²⁻, выдерживали в термостатированных емкостях 1 (рис.6, поз. 1а), быстро

смешивали в струйном смесителе 2. Время смешения составляло 5-6 секунд и регулировалось за счет перепада давления, создаваемого водоструйным насосом. После смешения приготовленный раствор заданной концентрации деаэрировали под вакуумом для исключения образования пузырьков воздуха в его объеме. Затем дистиллят сливали и в контур заливали исследуемый раствор.

Согласно оптической схеме (рисунок 6), тонкий пучок света от гелий – неоновой лазера ОКГ – 1 типа (ЛГ – 79, $\lambda = 0,6328$ мкм) зеркалом 3 направляли на систему делителей D_1 , D_2 , D_3 , коэффициенты пропускания и отражения для каждого из них были подобраны индивидуально. Пучок света, отраженный от делителя D_1 , попадал на фотоприемник Φ_1 , формирующий опорный сигнал для первого канала измерения. С него снимался электрический сигнал, пропорциональный мощности лазерного излучения. Для измерения рассеянного излучения на частицах в объеме раствора использовали второй канал. В этом канале лазерный пучок, отраженный от делителя D_3 , зеркалом направляли на прозрачную кювету 1, через которую циркулировал рабочий раствор. Причем было предусмотрено два режима: узкого и широкого пучка. В первом режиме узкого пучка лазерный луч, отраженный от зеркала, проходил через кювету. Во втором режиме широкого пучка коллиматором, состоящим из отрицательной и положительной линз (обратная телескопическая система Галилея), формировался широкий пучок. Лазерное излучение линзы проходило через диафрагму, попадало на фотоприемник Φ_4 , электрический сигнал с которого сравнивали на блоке сравнения с сигналом от Φ_1 .

Оптические системы настраивали на нулевой уровень путем балансировки плечей моста при сравнении сигналов от фотоприемников Φ_1 и Φ_4 . В ходе эксперимента осуществляли непрерывный контроль за изменением температуры циркулирующего раствора, об изменении концентрации ионов Ca^{2+} судили по массе образовавшейся твердой фазы в растворе.

Состав образующегося осадка исследовали методом количественного рентгенофазового анализа с помощью автоматизированного комплекса ДРОН с расшифровкой по картотеке ASTM с использованием IBMPC-AT.

Степень превращения α (доля закристаллизовавшегося вещества) определяли как отношения выпавшей массы m к массе M , образовавшейся в конце эксперимента, т.е.

$$\alpha = \frac{m}{M} = \frac{N d_{\tau}^3}{N_k d_k^3}, \quad (4)$$

где d_{τ} , d_k , N_{τ} , N_k – текущие и конечные значения среднего диаметра кристаллов и их соответствующая концентрация, m^{-3} .

За величину скрытого периода кристаллизации τ_{lpc} принимали время, в течение которого достигалось максимальное число частиц в единице объема (центров кристаллизации) при практически постоянной степени пересыщения и $\alpha \leq 0,1$. Как видно из рисунка 7, в интервале температур 333 К – 358 К при пересыщении $S \geq 1,64$ наблюдалась быстрая потеря устойчивости равновесия гетерогенной системы.

Линейную скорость роста кристаллов определяли на основе данных гранулометрического анализа проб раствора, отбираемых к моменту окончания τ_{lpc} (см. рисунок 7а). На рисунке 8а показаны дифференциальные функции распределения кристаллов $n(d)$ по размерам, снятые к моменту τ_{lpc} для различных значений S . Обработка этих данных по уравнению Рандольфа и Ларсена [11]

$$n(d) = n_0 \exp \left[- d / \dot{L} \tau_{lpc} \right] \quad (5)$$

где n – число частиц данного размера dv в единице объема, m^{-3} ; d – характерный размер фракции, м; \dot{L} – линейная скорость роста кристаллов, $m \cdot s^{-1}$; представлена на рисунке 8б.

Значение \dot{L} определяли по величине тангенса $tg \langle \alpha \rangle$ угла наклона прямых к оси абсцисс. Линейная скорость роста \dot{L} образующихся кристаллов составила $(3,8 \div 8,04) 10^{-10} m \cdot s^{-1}$ в интер-

вале изменения $S = 1,5 \div 1,64$ и $T = 333 \div 358$ К. Найденные значения \dot{L} близки по своей величине к скоростям роста кристаллов малорастворимых солей фосфата кальция.

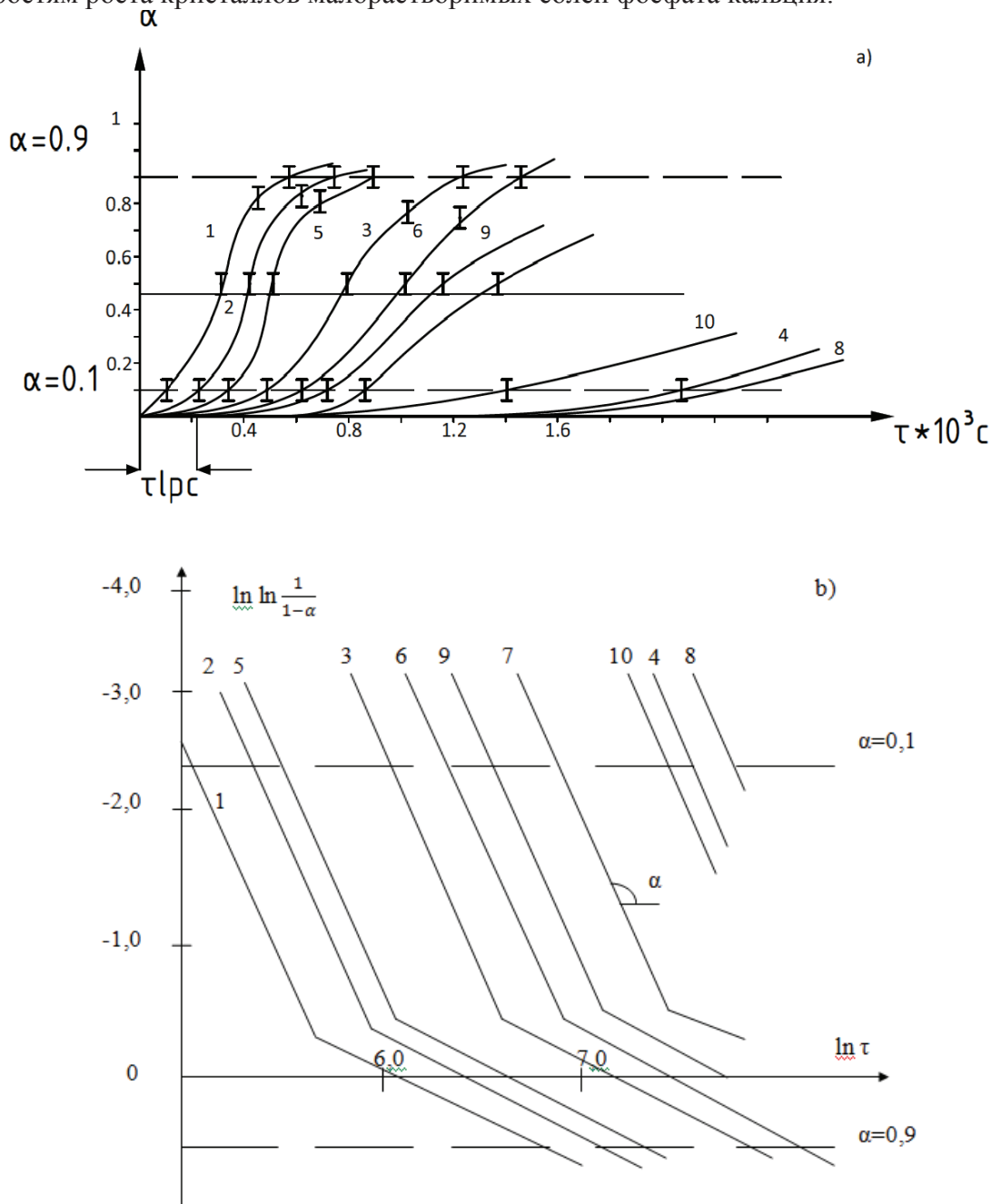


Рисунок 7. Кинетика объемной кристаллизации: 1 – $T=358$ К, $S=1,6$; 2 – $T=358$ К, $S=1,58$; 3 – $T=358$ К, $S=1,55$; 4 – $T=358$ К, $S=1,5$; 5 – $T=343$ К, $S=1,61$; 6 – $T=343$ К, $S=1,6$; 7 – $T=343$ К, $S=1,58$; 8 – $T=343$ К, $S=1,55$; 9 – $T=333$ К, $S=1,64$; 10 – $T=333$ К, $S=1,6$

В результате проведенного исследования получено кинетическое уравнение для линейной скорости роста кристаллов:

$$\dot{L} = 6,65 \cdot 10^{-6} \exp[-30000 / RT] \cdot S^2 \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Обработка кинетических кривых $\alpha(\tau)$ (рисунок 7а) по уравнению

$$\ln \ln [1 / (1 - \alpha)] = n \ln \tau + A$$

представлена на рисунке 7б.

Как видно из графиков, экспериментальные данные с достаточной степенью точности

могут быть аппроксимированы (не зависимо от перемещения S и T) линейной зависимостью с тангенсом наклона прямых к оси абсцисс $\operatorname{tg}\alpha = 4 \pm 0,2$, что доказывает адекватность принятых модельных представлений и возможность использования уравнения 3 для определения интенсивности образования V_v зародышей на ранних стадиях кристаллизации малорастворимых солей фосфата кальция.

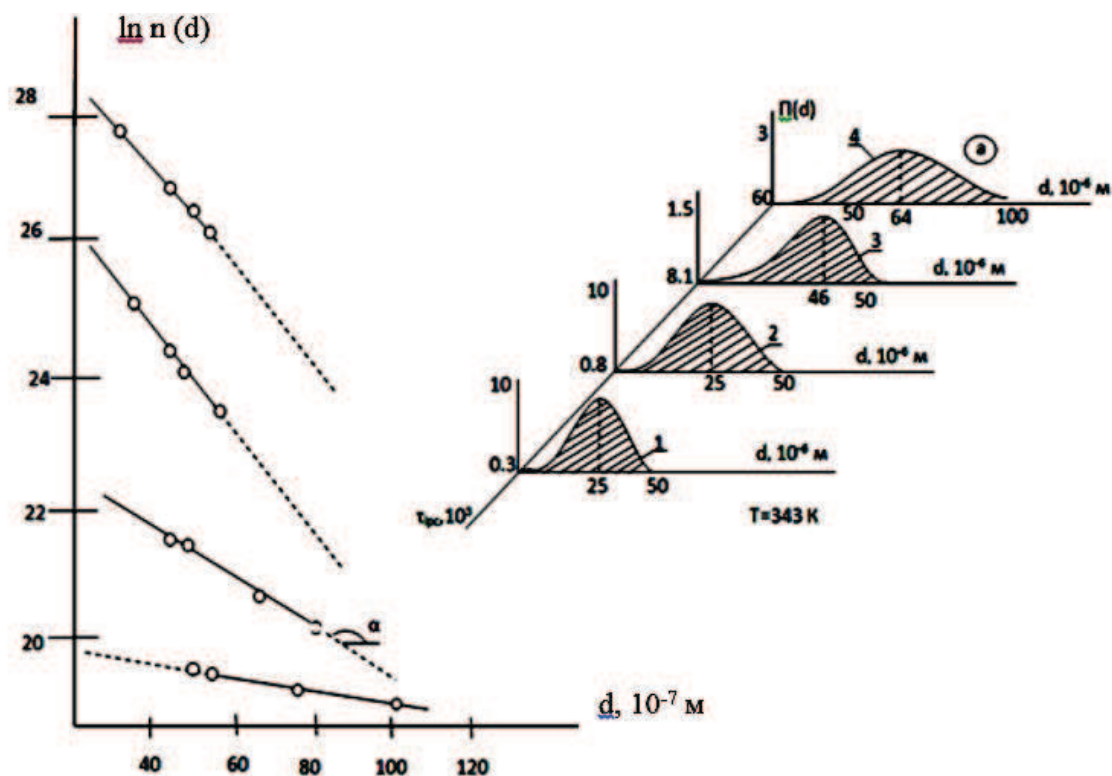


Рисунок 8. Определение скорости роста кристаллов \bar{L} : 1 – $S=1,62$, 2 – $S=1,60$, 3 – $S=1,58$, 4 – $S=1,55$. а) – дифференциальные функции распределения кристаллов по размерам. б) – результаты обработки экспериментальных данных по уравнению 5

Используя модельные представления М.Л. Чепелевского, к моменту окончания скрытого периода кристаллизации было определено значение удельной поверхностной энергии образования зародышей кристалла $\sigma_{ef} = (1,8 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$, что согласуется с величинами удельной поверхностной энергии, полученными в [12].

Значение $V_{v,0}$ предэкспоненциального множителя уравнения для расчета интенсивности образования зародышей V_v составило $7,69 \cdot 10^{28} \text{ (м}^3 \cdot \text{с}^{-1})$ (коэффициент корреляции 0,998).

Рентгенофазовый анализ осадка, образующегося на ранней стадии кристаллизации, позволил установить его фазовый состав, характерный для метастабильного аморфного фосфата кальция $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при $n \approx 3,0$ в интервале изменения величины $\text{pH} = 4,5 - 6,6$. Существование такой формы соединения при соотношении концентраций $\text{Ca/p} = 1,2 - 1,5$ хорошо согласуется с экспериментальными данными в [13].

Результаты проведенных экспериментов были исследованы при выборе дозы реагента ОЭДФ. Составы оборотной и подпиточной воды приведены в таблицах 1, 2.

Обработку оборотной охлаждающей воды реагентами осуществляли в несколько этапов, в производстве аммиака (филиал «Азот» объединение УРАЛХИМ).

На первом этапе была поставлена задача размягчить и удалить отложения, образовавшиеся в поверхностном конденсаторе (рисунок 1, поз.5) и увеличить вакуум на турбине компрессора синтез – газа. Смешение раствора реагента с оборотной водой при вводе фосфоната в трубопровод осуществляли при скорости воды не менее 1 м/с. Первоначально при отмывке

системы в течение трёх недель осуществлялись шоковые дозировки ОЭДФ непосредственным введением раствора реагента в чашу градирни. Выбор точки ввода реагента обусловлен технологическими особенностями организации водооборотного цикла. Концентрация фосфатов (в пересчёте на P_2O_5) в оборотной воде должна была поддерживаться на уровне 10 – 15 мг/дм³. Фактически концентрация фосфатов находилась в диапазоне 5,4 – 11,0 мг/дм³. В течение первых 10 дней для увеличения коэффициента упаривания и концентрации фосфатов была исключена продувка системы, количество подпитки ВОЦ водой уменьшено до 40÷60 м³/ч. Максимальное значение коэффициента упаривания по кальцию составило 4,2, по хлоридам – 4,6. Затем для снижения коэффициентов упаривания была проведена продувка системы в течение 18 часов путём сброса нагретой оборотной воды на выходе из конденсатора компрессора синтез-газа. Значение коэффициентов упаривания после продувки снизилось до 3,1 – 3,2. Для дальнейшего размягчения отложений продолжали отмывку системы при коэффициенте упаривания по кальцию в пределах 1,5 – 2,0 путём продувки (сброса) воды через перелив в чаше градирни с одновременным увеличением подпитки до 100 – 120 м³/ч и концентрации фосфатов до 10 – 15 мг/дм³.

Таблица 1

Состав оборотной воды

рН	Общая жесткость, ммоль/дм ³	Кальциевая жёсткость, ммоль/дм ³	Общая щёлочность, ммоль/дм ³	Электропроводность, мкСм/см ²	Хлориды, мг/дм ³	Взвешанные вещества, мг/дм ³	Общее железо, мг/дм ³	Сульфаты, мг/дм ³	Фосфаты органические, мг/ дм ³
7,63	1,74	1,38	0,98	181,6	61,98	2,77	1,28	14,62	1,05

Производительность ВОЦ – 6200 м³/час.

Таблица 2

Состав подпиточной воды

рН	Общая жесткость, ммоль/дм ³	Кальциевая жёсткость, ммоль/дм ³	Общая щёлочность, ммоль/дм ³	Электропроводность, мкСм/см ²	Хлориды, мг/дм ³	Взвешанные вещества, мг/дм ³	Общее железо, мг/дм ³	Сульфаты, мг/дм ³	Фосфаты орг., мг/ дм ³
7,22	1,40	1,00	0,86	124,4	39,36	1,07	1,14	9,14	Отс.

Расход подпиточной воды – 180 м³/час.

На втором этапе осуществляли постоянную подачу раствора ОЭДФ с массовой долей 15 % в трубопровод подпитывающей воды. Расход раствора реагента варьировался в зависимости от концентрации фосфатов в оборотной воде и составлял от 3 до 10 дм³/ч, что отвечало концентрации фосфатов 1,6 – 8,3 мг/дм³ в ВОЦ.

Через месяц после начала обработки проведена промывка трубок поверхностного конденсатора оборотной водой методом «обратного хода». Результаты химического анализа состава твердых отложений приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы, отобранные пробы осадков содержали значительное количество SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , то есть песка, глины, продуктов коррозии и накипеобразования. Такой показатель, как потери при прокаливании, указывает на присутствие в отложениях легкоразлагающихся веществ (органические соединения, гидратированные оксиды, карбонаты) (см. таблицу 3).

Состав отложений из конденсатора компрессора синтез-газа

Наименование показателей	Осадок из промывной воды	Осадки с трубной доски конденсатора		
		осадок серого цвета	осадок песочного цвета	Осадок рыжего цвета
П. п. п., %	30,0	25,6	9,2	13,0
SiO ₂ , %	30,4	38,5	36,7	3,1
Fe ₂ O ₃ , %	*	3,1	4,2	82,1
FeO+ Fe ₂ O ₃ , %	21,0	*	*	*
Al ₂ O ₃ , %	10,0	1,7	24,9	отс.
CaO, %	6,4	28,0	8,7	0,2
CuO, %	0,5	отс.	отс.	отс.
ZnO, %	*	отс.	отс.	отс.

* – показатель не определялся.

Осадок, отобранный с трубной доски конденсатора, был разделён на три части в зависимости от цвета: серый, песочный и рыжий, каждая часть проанализирована отдельно. Результаты анализа всех частей осадков из промывной воды и с трубкой поверхностного конденсатора подтверждают, что отложения на внутренней поверхности теплообменных трубок в конденсаторе образуются главным образом, за счет осаждения взвешенных частиц, присутствующих в оборотной охлаждающей воде.

После промывки поверхностного конденсатора вакуум вырос до нормированных значений и не снижался в течение двух месяцев. Возрастание коэффициента теплопередачи обусловлено разрушением твердых отложений при их контакте с раствором реагента. Размягчение отложений под действием ОЭДФ может быть объяснено вымыванием из жесткого каркаса соединений кальция и образованием более рыхлой структуры осадка.

Как показали исследования, молекула ОЭДФ (HEDP) занимает площадь $\approx 50 \text{ \AA}^2$ на поверхности кристалла малорастворимой соли кальция и достаточно её закрытия на 6% монослоем реагента, чтобы достичь эффекта «ингибирования» (увеличить время скрытого периода кристаллизации, изменить морфологию растущего кристалла – его форму, способствовать анизотропии роста отдельных граней и т.д.).

При вскрытии и осмотре конденсатора во время капитального ремонта в трубках не обнаружено твердых отложений. После отмывки системы охлаждения и поднятия вакуума была продолжена обработка оборотной охлажденной воды первоначально раствором ОЭДФ, а затем раствором цинкового комплекса оксиэтилидендифосфоновой кислоты (Zn-ОЭДФ). Физико-химический состав оборотной охлаждающей воды отвечает экологическим требованиям, предъявляемым к водоотведению (сбросу условно-чистых сточных вод в природные водоёмы).

Для определения влияния реагентов на коррозию материала оборудования водооборотного цикла были проведены коррозионные испытания. Скорость коррозии определяли весовым методом на образцах стали Ст.20 в условиях потока оборотной воды. Испытания проводились в течение года с ежемесячным контролем изменения массы образцов. Скорость коррозии за данный период снизилась с (0,38 \pm 0,43) до (0,25 \pm 0,27) мм/год.

Таким образом, использование реагента ОЭДФ в водооборотном цикле производства синтетического аммиака позволяет длительное время вести эксплуатацию систем охлаждения в безнакипном режиме при сокращенном расходе подпиточной воды и уменьшении объема сточных вод, создавая тем самым условия для перехода на бессточные водооборотные системы. Для удаления взвешенных твердых частиц из оборотной охлаждающей воды предусмотрено установить в ВОЦ самоочищающийся механический фильтр (рисунок 1, поз. 3).

Литература

1. Булатов М.А. Комплексная переработка многокомпонентных жидких систем (Теория и техника управления образованием осадков), 3-е изд. –М.:Мир, 2002, 302 с..
2. Зюков Е.А., Булатов М.А., Дувидзон В.Г. Расчет тепловых режимов и прогнозирование работы пресс-форм для литья пластмасс под давлением //Известия МГТУ «МАМИ», 2014, №2(20), т.2, с. 106 – 115..
3. Козлов С.Г. Способы снижения солеотложения в технологиях получения хлорида калия и обогащенного карналлита.//Автореф. дисс. на соиск. ... канд. техн. наук. Пермь, 1998 г.
4. Цуканова Т.В. Использование комплексных соединений при подготовке добавочной воды для оптимизации водно-химического режима водогрейных котлов и систем теплоснабжения.// Автореф. дисс. на соиск. ... канд. техн. наук. Москва, 2007 г.
5. Зюков Е.А., Солдатов В.А., Булатов М.А. Надежность систем охлаждения литьевых форм. Сб. докл. Международного Форума Росмолд-2009 (Формы. Прессформы, штампы), Москва, 13-15 июня 2009. с.30-31.
6. ОЭДФК, ТУ 2439-363-05763441-2002 г.
7. Цинковый комплекс ОЭДФ, ТУ 2439-001-24210860-97 г.
8. Шангараева Л.А. Обоснование технологии предотвращения выпадения сульфата бария в скважинном оборудовании Миннибаевской площади Ромашкинского месторождения. //Автореф. дисс. на соиск. ... канд. техн. наук. СПб: Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2013 г.
9. Ерофеев Б.В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ//Доклады АН СССР, 1946, т.52, №6 с. 515.
10. Garside I. Industrial crystallization from solution//Chem.Eug.Science, 1985, v.1 p.3-26
11. Богловский А.В., Горбунов А.В., Серов В.Е., Талалаев Б.В., Караськова Л.С. Основные закономерности ограничения накипеобразования с помощью антинакипинов и опыт внедрения технологии коррекционной обработки сетевой воды реагентом Паф-13А//Сб. докладов конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». –М.: ИРЕА, 2003, с. 32 – 38.
12. Elliott J.C. Calcium phosphate biominerals. In: Kohn M.J., Rakovan J, Hughes J.M., editors. Phosphates: geological and materials importance, reviews in mineralogy and geochemistry. Mineral Society of America, Vol. 48. 2002. pp. 427 – 453.