

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИНГИБИРОВАНИЯ НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ В ОБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Э. В. Янковская¹, И. Г. Салашенко², В. М. Черников³,
В. В. Ларионов⁴, А. Ф. Шнейдерман⁵

¹ Национальный технический университет, г. Донецк

² НПП “Нефтехимэкология”, г. Лисичанск

³ ОАО “Донецккокс”, г. Донецк

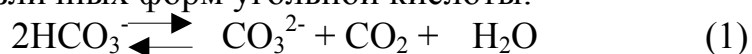
⁴ ЗАО “Макеевкокс”, г. Макеевка

Розглянуті фізико-хімічні методи стабілізації солевідкладень на теплообмінних поверхнях в зворотних системах охолодження обладнання коксохімічних підприємств. Показана ефективність стабілізаційної обробки за допомогою композиції компонентів “Міор-О” виробництва НВП “Нафтохімекологія” (м. Лисичанськ).

Основным условием нормального функционирования первичных газовых холодильников (ПГХ) и другой теплообменной аппаратуры коксохимических заводов является чёткая организация водно-химического режима охлаждения водной оборотной системы, исключающей образования нетеплопроводных карбонатных отложений на теплообменных поверхностях аппаратов. Увеличение толщины слоя CaCO_4 с 0.2 до 2.0 мм приводит к снижению теплопередачи на ~20 % и повышению температуры коксового газа на 8-10 °С, а следовательно, к значительному снижению экстракции из газа ценных химических продуктов.

Одним из основных потребителей охлаждённой воды является цех улавливания – охлаждения ПГХ. Этот процесс занимает определяющее положение в последующих технологических процессах, способствуя эффективности получения ценных продуктов улавливания, в значительной степени влияя на режим работы коксовых батарей, обеспечивая их достаточно очищенным топливом, а так же существенно влияя на экологическую ситуацию. Так, например, степень охлаждения коксового газа в ПГХ сказывается на извлечении фенолов и аммиака из газа, а следовательно, и на содержание их в сточных водах. Кроме того, глубокое охлаждение коксового газа в ПГХ обеспечивает более полное извлечение из него нафталина.

В водных растворах существует равновесие, обусловленное присутствием различных форм угольной кислоты:



Если в растворе, находящемся в состоянии углекислотного равновесия, уменьшить концентрацию свободной углекислоты, равновесие в уравнении (1) сдвинется вправо, т.е. произойдёт распад части бикарбонат – ионов с выделением карбонатных ионов и углекислоты. В присутствии ионов Ca^{2+} начнут образовываться труднорастворимые соединения CaCO_3 , растворимость которых уменьшается с увеличением температуры воды.

Возрастание в нагреваемой воде концентрации иона кальция (имеющее место при увеличении коэффициента упаривания K_u в оборотной системе) в условиях практически полного отсутствия свободной углекислоты (рН 8.4 ÷ 8.55) приводит к увеличению интенсивности образования карбонатных отложений CaCO_3^0 на порядок и больше. Наблюдается инкрустация теплообменных поверхностей труднорастворимым соединением CaCO_3 , имеющим на начальном этапе образования структуру кальцита (твёрдость 3, плотность 2.7 – 2.8 г/см³), в дальнейшем структуру игольчатого арагонита (твёрдость 3.5 – 4.3, плотность около 3.0 г/см³). Вследствие этого при периодических технологических очистках оборудования приходится производить рассверливание образовавшихся отложений. Таким образом, от эффективности работы систем оборотного водоснабжения в значительной мере зависит производительность обслуживаемых или технологических установок, качество получаемого продукта, расход сырья и электроэнергии. В качестве подпиточной воды для оборотных систем водоснабжения большинство предприятий Донецкой области используется техническая вода канала Северский Донец – Донбасс со следующими показателями:

жёсткость карбонатная мг-экв/дм ³	4.9 – 6.1
жёсткость общая мг-экв/дм ³	6.3 – 7.4
концентрация ионов:	
Cl ⁻	43.1 – 91.8
SO ₄ ²⁻	113.2 – 160.4
солесодержание по сухому остатку мг/дм ³	618.0 – 841.0
взвешенные вещества мг/дм ³	21.4 – 45.5

Подпиточная вода характеризуется высокой накипеобразующей способностью.

На Макеевском коксохимическом заводе, также как и на других заводах отрасли, подача подпиточной воды осуществляется залпово-неравномерно, и расход её колебался в пределах $32 \div 73 \text{ м}^3/\text{час}$ и K_y от 1.5 до 4.5.

Глубина распада бикарбонатов (h), определяемая по формуле $h = \text{Щ}_\Pi * K_y - \text{Щ}_{\text{ОБ}}$ (где Щ_Π и $\text{Щ}_{\text{ОБ}}$ – щёлочность подпиточной и оборотной воды соответственно) колеблется в пределах $5.5 \div 19.7 \text{ мг-экв/дм}^3$, т.е. количество карбоната кальция, выделяющегося и отлагающегося на поверхностях теплообменников, составляет $275 \div 985 \text{ мг/дм}^3$. Толщина отложений на теплообменных поверхностях превышает 8 мм.

Оборотная вода характеризуется высоким содержанием взвешенных веществ, цементирующихся образующимся CaCO_3 с образованием неравномерных отложений в теплообменной аппаратуре. В результате – возможно протекание точечной и язвенной коррозии.

На коксохимических заводах с целью стабилизации оборотной системы охлаждения оборудования использовался товарный продукт заводов – сульфат аммония.

На Донецком коксохимическом заводе в течении ряда лет использовался этот метод. Однако, вертикальные ПГХ зарастали отложениями следующего состава (в % по массе): п. п. п. – 50.3; CaO – 10.5; MgO – отс.; FeO – 8.8; SO_4^{2-} - 2.5; нерастворимый остаток – 22.8.

Характер процессов, происходящих в ПГХ, определялся с помощью индикаторных пластин из Ст.3, установленных в самих ПГХ.

Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Место установления пластин	Скорость отложений		Скорость коррозии	
	г/м ² *час	мм/мес.	г/м ² *час	мм/мес.
ПГХ	0.745	0.270	0.502	0.562
	1.027	0.380	0.551	0.317
	0.951	0.350	0.430	0.496
	0.883	0.320	0.328	0.567
	1.138	0.420	0.620	0.694
Среднее значение	0.940	0.350	0.448	0.546
Градирня	0.336	0.120	0.247	0.270
	0.299	0.110	0.219	0.245
	Среднее значение	0.318	0.120	0.233

Допустимая скорость коррозии в оборотных системах 0.09 г/м²*час, допустимая скорость образования отложений – не более 0.25 г/м²*час.

Система охлаждения ПГХ “Донецккокс” нестабильна, несмотря на то, что цех водоснабжения поддерживал щёлочность оборотной воды на уровне 2.5 мг-экв/дм³.

До недавнего времени для предотвращения накипеобразования в водооборотных системах применяли в основном фосфотирование неорганическими полифосфатами и подкисление H₂SO₄ или HCl.

Недостатком традиционных методов являются низкий уровень стабилизируемой карбонатной жёсткости, подверженность полифосфатов гидролизу, образование фосфатного шлама, большие расходы реагентов, возможность интенсификации коррозионных процессов при нарушении режима подкисления и др.

В настоящее время для стабилизационной обработки воды оборотных систем охлаждения оборудования используются комплексоны – фосфонаты и композиции на их основе.

Механизм ингибирования солеотложений с использованием фосфонатов основывается на их адсорбции на активных центрах образующихся кристаллов CaCO₃, препятствуя их росту и адгезии. Низкая адсорбция (порядка 0.2 мг/г) позволяет фосфонатам перераспределяться в те области кристаллизующегося раствора, где возникают зародыши кристаллов. Т.к. пересыщенный раствор, в котором находятся микророзародыши твёрдой фазы, является системой термодинамически неустойчивой, адсорбция фосфоната способствует смещению равновесия, согласно принципу Ле-Шателье, в сторону растворения зародышей. В результате фосфонат высвобождается для взаимодействия с новыми ультрамикророзародышами кристаллизующегося CaCO₃ [1].

Наличие фосфонатов в пересыщенных растворах и при высокой температуре изменяют кристаллографическую огранку CaCO₃ – структура арагонита в необработанной воде превращается в бесформенные кристаллы (при обработке фосфонатом), что уменьшает их адгезию к металлическим поверхностям с одной стороны, а с другой – образующаяся на поверхности металла защитная плёнка затрудняет прикрепление к ней микророзародышей кристаллизующих солей, возникающих при нагревании. Таким образом, исключается “вторичное” накипеобразование.

Нашей промышленностью выпускались различные фосфонаты: НТФ, ОЭДФ, ДПФ-ІN, фосфонал, ИОМС-1.

Нами на Мариупольском коксохимзаводе (ОАО “Маркохим”) внедрена в эксплуатацию обработка оборотной системы ПГХ фосфанолом и ОЭДФ, выпускавшимся Волгоградским ПО “Химпром” [2]. Работы проводятся с 1989 г. по настоящее время. За этот промежуток времени было произведено только две кислотные промывки после того, как

толщина отложений была ≥ 2 мм. Таков эффект обработки оборотной воды фосфонатами несмотря на то, что жёсткость и щёлочность подпиточной воды порядка 16 и 6 мг-экв/дм³ соответственно.

Присутствие реагентов в оборотной системе ПГХ “Маркохима” резко уменьшило процессы солеотложений и коррозии. Наряду с замедлением общей коррозии изменился и её характер: наиболее заметно уменьшилась питтинговая коррозия – язвы перестали расти вглубь металла, процесс приобрёл более сглаженный характер. Скорость коррозии уменьшилась более, чем в 10 раз.

В настоящее время на рынке Украины реализуются следующие реагенты: ИОМС-1 – водный раствор натриевой соли аминотимленфосфоновых кислот (преимущественно НТФ) по ТУ 2415-124-16670872-96; композиция реагентов “Миор-О” по ТУУ 134 07128.001-2001, выпускаемая НПП “Нефтехимэкология” (г. Лисичанск); композиция реагентов “Миор” по ТУУ 30421760.001-2000, выпускаемая НПФ “Миор” г. Северодонецк.

В табл. 2 представлены физико-химические показатели реагентов согласно техническим условиям.

В практике использования “ИОМС-1” в большинстве случаев применяется комбинированная обработка: подкисление с введением фосфоната, что не всегда приводит к хорошим результатам (Алчевский меткомбинат).

Таблица 2

ИОМС-1, ТУ 2415-124-16670872-96		“Миор” по ТУУ 30421760.001-2000 (Северодонецк)		“Миор” по ТУУ 13407128.001-2001 (Лисичанск)	
Наименование показателя	Норма	Наименование сырья	Содержание мас. %	Наименование показателя	Норма для марки
Массовая доля основного вещества, % не менее	25.0	1. Ингибитор отложений минеральных солей “ИОМС-1”	10-20	1. Внешний вид	Неоднородная жидкость от серого до тёмно-серого цвета
Массовая доля свободного формальдегида, % не более	0.05	2. Оксиэтилидендифосфоновая кислота МА (ОЭДФ-МА)	2-4	2. Массовая доля ортофосфатов в пересчёте на P ₂ O ₅ , % не более	5
Массовая доля фосфатов (PO ₄), не более	1.8	3. Триполифосфат натрия	3-5	3. Массовая доля полифосфатов в пересчёте на P ₂ O ₅ , %	5-20
РН продукта в пределах	5.5–7.5	4. Натрия полифосфат технический	3-5	4. Массовая доля фосфатов в пересчёте на P ₂ O ₅ , %	20-45
		5. Карбоксиметилуеллюлоза	0-5	5. рН 1%-го раствора, ед	2.0-3.0
		6. Натрий двууглекислый	0-1	6. Массовая доля ПАВ (ОП-7, ОП-10), % не менее	8
		7. Гумат натрия	0-5		
		8. Вода питьевая	до 100		

В реагенте ИОМС-1 концентрация НТФ 25%, в композиции реагентов Миор (Северодонецк) суммарная концентрация ИОМС-1 и ОЭДФ-МА – 24%. В композиции реагентов “Миор-О” (Лисичанск) концентрация фосфонатов в пересчёте на P_2O_5 до 45% (в пересчёте на фосфонаты – 65%), что существенно облегчает работу с этим реагентом. Кроме того, реагент “Миор-О” (НПФ “Нефтехимэкология”, г. Лисичанск) имеет узаконенный товарный знак, выданный в соответствии с законом Украины “Про охорону прав на знаки для товарів і послуг”.

Реагент прошёл испытания и внедрён после соответствующей подготовки оборотной системы ПГХ на ОАО “Донецккокс”.

Подача реагента “Миор-О” в оборотную систему началась 6 мая 2003 г. С вводом реагента наблюдалось увеличение щёлочности оборотной воды с 4.5 мг-экв/дм³ до 9.2 мг-экв/дм³. Создались условия стойкого пересыщения оборотной воды карбонатными ионами, о чём свидетельствовало появление фенолфталеиновой щёлочности порядка 1.8 мг-экв/дм³ при Ph 8.5. Распад бикарбоната замедляется. Согласно расчётным данным, в оборотной воде в присутствии “Миор-О” может находиться более 90 мг-экв/дм³ $CaCO_3$ (в обычных условиях его растворимость составляет 7 мг/дм³).

Замена стабилизационной обработки воды сульфатом аммония на комплексную и прекращение сброса продувочных вод котлов в оборотную систему привело к уменьшению скорости коррозии металла в 2.6 раза, скорости солеотложений в 7.2 раза. Характер коррозии изменился с язвенной на равномерную.

В оборотную систему “закрытой” теплообменной аппаратуры ЗАО “Макеевкокс” реагент “Миор-О” начали вводить с 23.06.03 и т.к. теплообменники заросли более, чем на 8 мм отложениями $CaCO_3$, было принято решение об испытании реагента “Миор-О” как растворителя отложений при отмывке “на ходу”.

С вводом реагента “Миор-О” наблюдалось увеличение жёсткости оборотной воды до 14.6 и щёлочности до 9.6 мг-экв/дм³ при исходных значениях 5.7 и 4.0 мг-экв/дм³ соответственно.

Была разработана технология обработки воды оборотной системы с целью разрушения отложений. В августе 2003 г. при плановой остановке теплообменников бензольного отделения и цеха ректификации на очистку обнаружилось, что отпала необходимость в расверливании отложений, т.к. они имели рыхлую структуру и легко отделялись от стенок теплообменников.

Вместе с тем, результаты систематических химических анализов оборотной и подпиточной воды свидетельствуют о полной

стабилизации системы. Коэффициенты упаривания по жёсткости соответствуют расчётным, в то же самое время наблюдается не только взрыхление, но и растворение старых отложений.

Таким образом, применение реагента “Миор-О”, в состав которого входят фосфонаты, полидисперсанты, поверхностно-активные вещества, способствуют стабилизации работы оборотных систем “закрытой” теплообменной аппаратуры. В период опытно-промышленного испытания композиции “Миор-О” наблюдалось взрыхление, расслаивание и растворение старых отложений “на ходу”. Использование данной технологии позволяет обеспечить не только безнакипный водно-химический режим функционирования оборотных систем охлаждения оборудования, но и удалить ранее образовавшиеся отложения.

Литература

1. Применение комплексонов для отмывки и ингибирования солеотложений в различных энерго и теплосистемах. Серия “Реактивы и особо чистые вещества”. Обзорная информация. М. 1986. 35с.
2. Янковская Э. В., Бойкова Л. Г., Гостев Ю. А., Олейников В. В., Дороднев Н. И. Поддержание эффективной работы первичных газовых холодильников. Кокс и химия. 1995, №9, с. 23-26.

Поступила в редакцию 11 января 2004 года