

УДК 66.049.2

ЗАПОБІГАННЯ УТВОРЕННЯ КАРБОНАТНИХ ВІДКЛАДЕНЬ В ТЕПЛООБМІННІЙ АПАРАТУРІ

Крутько І. Г., Пульникова Ю. В.
ДонНТУ

Досліджено вплив коефіцієнту упарювання та кількості надсмольної води на зниження накипоутворення. Виведені оптимальні умови стабілізаційної обробки технічної та зворотної води надсмольною водою.

Запобігання накипоутворення в теплообмінній апаратурі — дуже актуальна задача для технологічних процесів коксохімічного виробництва.

Використання технічної (природної) води у якості охолоджуючого агенту в теплообмінній апаратурі супроводжується утворенням низькотемпературного накипу, оскільки теплопровідність кальцієвих відкладень на порядок менше теплопровідності металу, теплообмін погіршується.

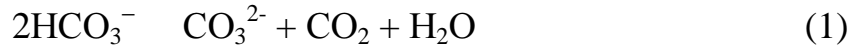
При порушенні теплообміну ускладнюються умови охолодження коксового газу в первинних газових холодильниках, що призводить до втрат хімічних продуктів та великої витрати електроенергії для його перекачування. Розрахунки показують, що збільшення товщини шару накипу від 0,2 до 2 см приводить до зниження теплопередачі на 20%, а відповідно й до підвищення температури охолоджуючого коксового газу (на 10–13°C). А як відомо з літературних даних, підвищення температури коксового газу на 1–2°C знижує на 5–6% вихід хімічних продуктів коксування [2].

Природні води, що використовуються у якості охолоджуючого агенту, містять Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 . Для охолодження коксового газу в ПГХ використовують воду з наступними характеристиками:

- | | |
|-----------------------------------|---------|
| - рН | 6,5–8,7 |
| - Загальна жорсткість, мг-екв/л | 6,4–9,0 |
| - Кальцієва жорсткість, мг-екв/л | 3,6–6,2 |
| - Магнієва жорсткість, мг-екв/л | 2,4–4,0 |
| - Лужність, мг-екв/л | 4,2–6,0 |
| - Вміст Cl^- , мг/л | 64–92 |
| - Вміст SO_4^{2-} , мг/л | 164–394 |

Між різними формами вугільної кислоти існує кінетична рівновага, пов'язана з величиною рН і вмістом іонів кальцію у розчині.

Існуюча між різними формами вугільної кислоти рівновага сумарно виражається рівнянням:



З цього рівняння витікає, що для підтримання у розчині певної концентрації HCO_3^- потрібна еквівалентна кількість вільної рівноважної вуглекислоти CO_2 . Розчинність CO_2 залежить від температури та парціального тиску CO_2 в повітрі, що контактує з водою. Зміна вмісту CO_2 у воді призводить до зсуву рівноваги у той чи інший бік.

При нестачі CO_2 у порівнянні з рівноважною концентрацією спостерігається розклад частини бікарбонатних іонів з утворенням додаткової кількості карбонат-іонів і виділенням з системи твердої фази карбонату кальцію за рівнянням:



Охолоджуючі контури з невеликим підігрівом водного теплоносія виконують за відкритою схемою, у якій нагріта зворотна вода охолоджується методом випарувального охолодження під час контакту її з повітрям у градирнях та знову подається у теплообмінні апарати. Частина зворотної (охолоджуючої) води втрачається за рахунок краплинного уносу та випарювання, що призводить до підвищення її солемісту. У системах охолодження збільшується концентрація солей жорсткості (Ca^{2+} , Mg^{2+}) та бікарбонат-іонів при одночасній інтенсифікації їх гідролізу у нагрітій охолоджуваній воді за рівнянням (1).

Окрім того, розкладу бікарбонатів сприяє втрата діоксиду вуглецю, що утворився, при розбризкуванні води у градирнях. Ці фактори призводять до виділення на теплообмінних поверхнях відкладень карбонату кальцію, якщо добуток активностей іонів кальцію та карбонату перевищує добуток розчинності CaCO_3 .

Існуючі методи зниження накипоутворення в теплообмінній апаратурі або неефективні, або дуже дорогі. У зв'язку з цим постає задача проведення додаткових досліджень з пошуку ефективного стабілізатору накипоутворення. Дана робота присвячена дослідженню процесу стабілізаційної обробки зворотних вод циклу ПГХ надсмольною водою.

Надсмольна вода, що утворюється при охолодженні прямого коксового газу, поглинає аміак, вуглекислий газ, сірководень, ціаністий водень, а також феноли, піридинові основи та інші сполуки,

що містяться в ньому. Кількість розчинених у воді речовин може мінятися у широких межах у залежності від умов і схеми охолодження коксового газу.

Більшість сполук кислого характеру у воді утворює з аміаком солі. Аміак, зв'язаний у виді неміцних сполук $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HS , NH_4CN , що розкладаються при нагріванні до температури $96\text{--}98^\circ\text{C}$ з виділенням аміаку, вуглекислого газу, сірководню і ціаністого водню, прийняте називати летким, а аміак, зв'язаний у виді термічно стійких солей NH_4Cl , NH_4CNS , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, які розкладаються тільки під дією сильних лугів, називається зв'язаним. Хімічний склад надсмольної води характеризується вмістом у ній аміаку загального і леткого, кислот, основ і нейтральних домішок (легких масел, нафталіну і ін.)

Зв'язаний аміак накопичується переважно у надсмольній воді циклу газозбірників. Значний вплив на швидкість нагромадження солей зв'язаного аміаку у воді циклу газозбірника роблять хлориди, які містяться як у вихідному вугіллі, так і у технічній воді, використовуваної при збагаченні вугілля. В умовах піролізу вугілля частина хлоридів розкладається з виділенням хлористого водню, який у газозбірнику утворює з аміаком хлорид амонію [1]. Це пояснюється переходом частини сірководню в окислені форми — елементарну сірку і її двоокис, які у присутності аміаку і ціаністого водню утворюють тіосульфат, сульфат, сульфід, роданід амонію.

Надсмольна вода газозбірникового циклу є одним з найбільш шкідливих скидань у фенольну каналізацію. Високий вміст у ній органічних і мінеральних домішок ускладнює роботу біохімустановки (БХУ). Тому ця вода, минаючи БХУ, надходить на гасіння коксу.

При взаємодії компонентів води з розпеченим коксом у атмосферу викидаються шкідливі речовини у вигляді пари і продуктів розкладання солей зв'язаного аміаку і інших домішок (аміак, хлористий водень, роданіди, ціаніди, феноли і ін.), коксотушильне обладнання піддається інтенсивній корозії [1].

Між тим, надсмольна вода завдяки присутності у ній мінеральних і органічних сполук може бути використана для стабілізаційної обробки зворотної охолоджуючої води. Надсмольна вода представляє собою концентрований розчин хлористого амонію (до 50 г/л), у ній присутні також органічні сполуки, феноли і ін.

Запобігання утворення карбонатних відкладень при використанні суміші технічної і надсмольної води пояснюється в основному протіканням обмінної реакції між бікарбонатом кальцію і солями амонію з утворенням хлориду кальцію:



Взаємодією зв'язаних солей амонію з бікарбонатом кальцію солі тимчасової жорсткості переводяться у солі постійної жорсткості, що не кристалізуються у теплообмінній апаратурі [2].

Однак, крім зв'язаних солей аміаку, у надсмольній воді знаходиться аміак у вільному стані, який у водяному розчині, взаємодіючи з бікарбонатом кальцію, сприяє утворенню карбонату кальцію:



Тому дослідження були спрямовані на визначення факторів, що впливають на процес стабілізації технічної та зворотної води ПГХ компонентами надсмольної води. Об'єктом роботи була технічна та зворотна вода Ясинівського КХЗ.

Оцінку стійкості бікарбонатних водяних розчинів і визначення ефективності обробки технічної води надсмольною водою проводили у лабораторних умовах. Визначений об'єм технічної води з добавкою надсмольної води та без неї випарювали при 80°C до досягнення необхідної кратності упарювання. Далі систему аналізували на вміст іонів кальцію і магнію, після чого розраховували кількість кальцію, що випав у осад. Розрахунок вели за формулою:

$$\pm \text{Ca} = \text{Ca}_{\text{вих}} \cdot K_{\text{уп експ}} - \text{Ca}_{\text{вип.}},$$

де $\pm \text{Ca}$ — випадіння (+) чи розчинення (-) кальцію, $K_{\text{уп експ}}$ — експериментальне значення коефіцієнту упарювання, $\text{Ca}_{\text{вих.}}$ — кальцієва жорсткість вихідної води, $\text{Ca}_{\text{вип.}}$ — кальцієва жорсткість випареної води, мг-екв/л.

Об'єм газозбірничкової води, необхідної для пом'якшення технічної чи зворотної води, розраховуємо, виходячи з величини кальцієвої жорсткості, кількості технічної води та вмісту зв'язаного аміаку в надсмольній воді, за рівнянням реакції (3). У надсмольній воді Ясинівського КХЗ вміст аміаку складає, г/л: загального — 10,30–11,09; леткого — 1,63–2,17; зв'язаного — 8,90–9,46.

Визначення вмісту леткого, зв'язаного та загального аміаку проводили за методикою [3].

Коефіцієнт упарювання визначали за наступною формулою:

$$K_{\text{уп}} = \frac{\text{Mg}_{\text{оп}}}{\text{Mg}_{\text{вих}}},$$

де $\text{Mg}_{\text{оп}}$ — магнієва жорсткість конкретного опиту, $\text{Mg}_{\text{вих.}}$ — магнієва жорсткість вихідної води, мг-екв/л.

Результати лабораторних досліджень представлені у таблицях 1–3.

Таблиця 1. Результати стабілізаційної обробки технічної води надмольною водою без продувки повітрям

№ експ.	Куп	Випарена вода			Кількість надмольної води, від стехіометрії	(+Ca) (-Ca), мг-екв/л
		Ж, мг-екв/л	Ca, мг-екв/л	Mg, мг-екв/л		
1	2	10	5,5	4,5	0	+4,6
2	2,25	9	5	4	0	+5,3
3	5,25	18,5	8	10,5	0	+17,2
4	1,5	16,5	11	5,5	2 стех.	-1,3
5	2,75	14,5	10	4,5	2 стех.	+2,2
6	2,25	11,5	8,5	3	4 стех.	+0,8
7	3	17,5	11,5	6	4 стех.	+2,9
8	2,75	19,5	14	5,5	6 стех.	-0,8
9	2,25	13	8,5	4,5	8 стех.	+2,3

Примітка: випарювання велося на печі з магнітної мішалкою ($t=80^{\circ}\text{C}$). Вихідна свіжотехнічна вода має наступні характеристики, мг-екв/л: загальна жорсткість 6,8; кальцієва жорсткість 4,8; магнієва жорсткість 2,0.

Таблиця 2. Результати стабілізаційної обробки технічної води надмольною водою з продувкою повітрям

№ експ	Куп	Вихідна вода			Випарена вода			Кільк.надсм води, від стехіометрії	Вип. (+Ca) Розч. (-Ca), мг-екв/л
		Ж, мг-екв/л	Ca, мг-екв/л	Mg, мг-екв/л	Ж, мг-екв/л	Ca, мг-екв/л	Mg, мг-екв/л		
1	1,8	6,8	4,3	2,5	10	5,5	4,5	0	+2,24
2	2,63	6,8	4,3	2,5	12	5,4	6,6	0	+5,93
3	2,88	6,8	4,3	2,5	12	4,8	7,2	0	+7,58
4	3,56	6,8	4,3	2,5	14,6	5,7	8,9	0	+9,64
5	2,48	6,8	4,3	2,5	11	7,8	3,2	за стех.	+1,36
6	3,4	6,8	4,3	2,5	17,3	12	5,3	за стех.	+4,12
7	2,14	6,8	4,3	2,5	49	35	14	1,5 стех.	-0,02
8	2,86	6,8	4,3	2,5	15,5	9,3	6,2	1,5 стех.	+3,0
9	3,93	6,8	4,3	2,5	19	10,5	8,5	1,5 стех.	+5,01
10	1,28	8,4	7,0	1,4	18	15	3	2 стех.	-2,3
11	2,10	8,4	7,0	1,4	21	17	4	2 стех.	-3,05
12	5,6	8,4	7,0	1,4	28	22,5	5,5	2 стех.	-10,9

Примітка: для видалення CO_2 та NH_3 використовували компресор для пропускання повітря впродовж експерименту.

Таблиця 3. Результати стабілізаційної обробки зворотної води надсмольною водою

№ експ.	Куп	Випарена вода			Кількість надсмольної води, від стехіометрії	(+Ca) (-Ca) мг-екв/л
		Ж, мг-екв/л	Са, мг-екв/л	Mg, мг-екв/л		
1	2,94	14,4	7	7,4	0	+6,12
2	4,52	19,3	8	11,3	0	+11,4
3	2,8	25,5	19	6,5	за стехіометрією	-3,07
4	3,8	48	37	11	за стехіометрією	-7,16
5	1,56	27	20	7	1,5 стех.	-6,88
6	2,8	33	23,5	9,5	1,5 стех.	-7,5
7	4,38	25	22,5	2,5	1,5 стех.	-9,8
8	2,6	34	29,5	4,5	2 стех.	-7,82
9	4,4	46	39	7	2 стех.	-18,1

Примітка: вихідна зворотна вода має наступні характеристики, мг-екв/л: загальна жорсткість 14,8; кальцієва жорсткість 10,0; магнієва жорсткість 4,8.

Як видно з таблиць 1–3, висока жорсткість технічної та зворотної води обумовила інтенсивне накипоутворення (табл.1, досліди 1–3, табл.2, досліди 1–4).

При введенні відповідного об'єму надсмольної води у технічну спостерігається стабілізуючий ефект, який знижується при збільшенні коефіцієнту упарювання. Наприклад, з таблиці 1 видно, що при однаковій кількості надсмольної води при коефіцієнті упарювання 1,5 спостерігаємо розчинення кальцію (дослід 4), а при збільшенні його до 2,75 маємо незначне випадіння осаду (дослід 5).

При додаванні надсмольної води у стехіометрично розрахованій кількості при $K_{уп} = 2,5-3,5$ розчинення іонів кальцію не відбувається (табл. 2, досліди 5–6). При додаванні води у кількості, подвійній від стехіометрично розрахованої, розчинення накипу відбувається, але занадто інтенсивно при $K_{уп} = 1,5-2$ (табл. 2, досліди 10–12). Це може бути використано для розчинення старого накипу. Оптимальним є додавання надсмольної води у кількості, що дорівнює 1,5 стехіометрії (табл. 2, дослід 7). При підвищенні при $K_{уп} > 2$ потрібно збільшити кількість надсмольної води. Слід зазначити, що ефективність стабілізаційної обробки з продувкою вища за ефективність обробки без пропускання повітря впродовж експерименту. Наприклад, при однаковій кількості додаваної надсмольної води та близьких коефіцієнтах упарювання (табл. 1, дослід 5 та табл. 2, дослід 11) у першому випадку спостерігаємо незначне випадіння осаду, в другому — його розчинення.

Для зворотної води спостерігаємо трохи відмінні залежності. При введенні відповідного об'єму надсмольної води у зворотну спостерігається стабілізуючий ефект, який підвищується при збільшенні коефіцієнту упарювання та додаванні надсмольної води. Так, з таблиці 3 бачимо, що при додаванні надсмольної води у кількості, що дорівнює стехіометрично розрахованій, при збільшенні коефіцієнту упарювання від 2,8 до 3,8 розчинення зростає з 3,07 до 7,16 мг-екв/л. А при додаванні надсмольної води у кількості, подвійній від стехіометрично розрахованої, розчинення становить 7,82 та 18,1 при коефіцієнтах упарювання 2,6 та 4,4 відповідно. Це пояснюється тим, що зворотна вода Ясинівського КХЗ була оброблена оксіетилідендифосфоновою кислотою, що підсилює стабілізуючу дію надсмольної води.

Таким чином, лабораторні дослідження підтвердили можливість застосування надсмольної води у якості стабілізатору відкладення карбонатних солей при дотриманні оптимальних концентрацій. Окрім того, використання надсмольної води забезпечує стабілізуючий ефект при $K_{уп} > 2$.

Література

1. Гребенюк А. Ф., Коробчанский В. И., Власов Г. А., Кауфман С. И. Улавливание химических продуктов коксования: Учебное пособие. — Ч1. — Донецк: Восточный издательский дом, 2002. — 228 с.
2. Винарский Н.С., Папков Г.И., Гринберг А.М. Предотвращение образования накипи в теплообменной аппаратуре // Кокс и химия, 1977. — № 4. — С. 30–32.
3. Привалов В.Е., Хлопкова Л.И., Папков Г.И. Анализ сточных вод коксохимических заводов. — М.: Металлургия, 1976. — 115 с.

30.04.08