

УДК 628.16

О. Б. Дормешкин, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе (БГТУ);**А. Д. Воробьев**, аспирант (БГТУ);**Д. В. Чередниченко**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник
(ИОНХ НАН Беларуси)**МЕТОД ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ-ИНГИБИТОРОВ
НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ**

Проведены исследования эффективности действия реагентов-ингибиторов различного состава с использованием лабораторной установки, моделирующей охлаждающие водооборотные циклы в динамических условиях. Смоделированы условия водооборотных циклов двух промышленных предприятий. Определены значения молекулярной массы карбоксилсодержащих поликислот, а также дозировки ингибиторов, являющиеся оптимальными для указанных систем.

A research of different composition and structure inhibitors' effectiveness using a cooling scale loop modeling equipment in dynamic conditions. Simulated conditions of water circulating two industries. The optimal molecular weight for carboxylic polyacids as well as the optimal dose for carboxylic polyacids and organophosphorus compounds for use in these systems were estimated.

Введение. Для обеспечения оптимального температурного режима в промышленных производствах широко используются водооборотные циклы.

Все водооборотные системы могут быть условно отнесены к одному из трех типов конструкций, которые представляют собой совокупность сооружений водопровода и последовательность расположения их на местности: открытые рециркуляционные системы (прямоточная с повторным использованием воды), прямоточные системы и замкнутые рециркуляционные системы (оборотная).

Постоянное ужесточение экологических норм и повышение стоимости забираемой из природных источников воды вынуждает сокращать водопотребление промышленными предприятиями путем модернизации водооборотных систем с повышением коэффициента упаривания. В связи с этим весьма актуальной является проблема образования отложений накипи в трубопроводах охлаждающих водооборотных систем и, особенно, на теплообменных поверхностях оборудования.

Скорость образования отложений накипи в водооборотных системах и их количество напрямую зависит от параметров работы системы, а также показателей качества воды, таких как жесткость, щелочность, значение pH, общее солесодержание и др. В общем случае используют показатель стабильности воды. Стабильной считается вода, которая не образует и не растворяет отложения солей жесткости, что обеспечивает непрерывное функционирование охлаждающей оборотной системы в течение длительного периода времени [1]. Степень отклонения состояния водной системы от стабильного показывает ее склонность к накипе-

образованию либо протеканию коррозии. Таким образом, можно в определенной степени спрогнозировать скорость и количество образующихся отложений накипи.

Для упрощения практических расчетов введены эмпирические критерии для определения индекса насыщения, или стабильности воды, например индекс насыщения Ланжелье и др. [2].

Индекс насыщения Ланжелье (LSI) вычисляется по формуле

$$LSI = pH - pH_s,$$

где pH – измеренное значение pH воды; pH_s – значение pH, соответствующее равновесному содержанию в растворе CO_2 , зависящее от температуры и концентрации катионов Ca^{2+} , уровня общей щелочности и солесодержания. Последний показатель (pH_s) определяется с помощью номограмм.

По величине индекса насыщения Ланжелье оценивают агрессивность воды. Если значение индекса меньше 0, то такая вода способна растворять карбонат кальция, исключая возможность образования защитной карбонатной пленки на поверхности трубопроводов и оборудования, что вызывает протекание процесса коррозии. При положительном значении индекса вода является неагрессивной и способствует образованию карбонатных отложений. При значении индекса насыщения Ланжелье, близком к 0, вода считается стабильной. С повышением значения коэффициента упаривания увеличивается значение индекса насыщения и, соответственно, тенденция к образованию солевых отложений резко возрастает. Для компенсации данного негативного эффекта в состав воды вводят специальные химические соединения – ингибиторы накипеобразования, применение

которых позволяет водной системе оставаться в стабильном состоянии при повышенном значении индекса насыщения в течение длительного промежутка времени.

Существуют различные методы оценки эффективности ингибирующего действия реагентов [3]. Однако для большинства методов характерны трудоемкость, жесткие требования к условиям проведения эксперимента и чистоте используемых реагентов. Общим недостатком является отсутствие возможности исследования процессов осадкообразования в динамических условиях и связанная с этим сложность стадийного изучения осаждения карбонатов на поверхности различных материалов.

В данной работе для оценки эффективности реагентов-ингибиторов накипеобразования использовали установку, моделирующую процессы осадкообразования в динамических условиях РМАС SCL-30P-2А (Великобритания) (рис. 1).

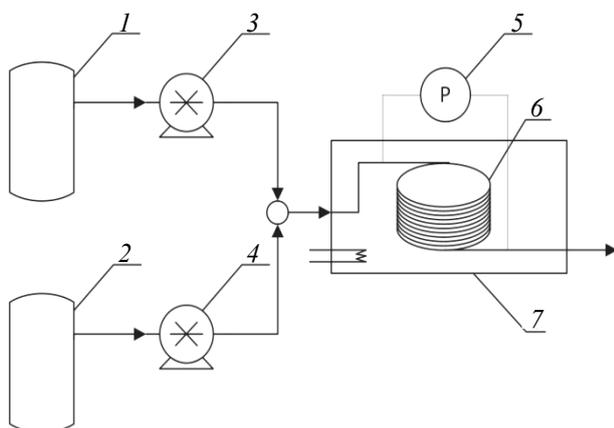


Рис. 1. Схема установки, моделирующей процессы осадкообразования:

1, 2 – емкости; 3, 4 – насосы; 5 – дифференциальный манометр; 6 – капилляр; 7 – термостат

Принцип действия установки заключается в динамическом измерении возрастающего в результате накипеобразования дифференциального давления в металлическом капилляре

при изменяющихся либо постоянных параметрах эксперимента.

Растворы хлоридов кальция и магния и гидрокарбоната натрия определенной концентрации из емкостей 1 и 2 подаются с помощью перистальтических насосов 3, 4 в капилляр 6 с постоянной объемной скоростью. Перед смешением и подачей в капилляр растворы проходят через теплообменники (на схеме не показаны), расположенные в термостате 7, для достижения заданной температуры. В капилляре происходит образование и осаждение осадка в динамических условиях. Рост толщины отложений на стенках капилляра приводит к увеличению гидродинамического сопротивления системы, что фиксируется с помощью дифференциального манометра 5.

Интервал времени, в течение которого образуется слой накипи в капилляре, приводящий к увеличению дифференциального давления от нуля до определенной величины, использован в качестве показателя, характеризующего эффективность предотвращения или замедления (ингибирования) осадкообразования. Указанный показатель является относительной величиной – он характеризует процесс замедления образования осадка в капилляре по сравнению с контрольным безреагентным вариантом. Чем меньше рост давления в капилляре на протяжении определенного промежутка времени, тем более эффективен реагент и оптимальна применяемая доза. Данная установка позволяет оценить склонность воды, используемой в условиях конкретной водооборотной системы, к накипеобразованию.

В промышленности вода поступает в водооборотную систему из природных источников – поверхностных либо подземных. В зависимости от происхождения содержание примесей в воде может существенно варьироваться. Так, на предприятии ОАО «Завод горного воска» используют воду из артезианских источников, а на предприятии ОАО «Гродно Азот» – речную воду (таблица).

Показатели качества образцов оборотной воды предприятий

Вода	Щелочность, ммоль/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	pH	LSI
ОАО «Завод горного воска» (артезианская вода)					
Подпитка (K _v = 1)	5	49,9	12,7	7,46	0,9
Цикл (K _v = 2)	7,84	100,1	25,3	8,8	2,5
Цикл (K _v = 3)	10,6	149	37,9	9	3,1
ОАО «Гродно Азот» (речная вода)					
Подпитка (K _v = 1)	2,83	154	55,5	8	1,5
Цикл (K _v = 2)	5,07	308	111	8,4	2,5
Цикл (K _v = 3)	7,61	462,1	166,6	8,7	3

Целью данной работы является моделирование функционирования охлаждающих водооборотных циклов, а также исследование эффективности действия ингибиторов накипеобразования различного состава в динамических условиях.

Основная часть. В качестве модельных систем использовали растворы гидрокарбоната натрия и хлоридов кальция и магния, взятых в количествах, соответствующих параметрам воды из реальных водооборотных систем предприятий ОАО «Завод горного воска» и ОАО «Гродно Азот». Значение pH регулировали с помощью раствора гидроксида натрия.

В качестве ингибиторов накипеобразования использовали следующий ряд соединений: янтарную, адипиновую, себациновую кислоты, полиакриловую кислоту с молекулярной массой (ММ) 2000–16 000, полиметакриловую кислоту (ММ 5100), оксиэтилендифосфоновую (ОЭДФ), аминтриметилфосфоновую (АТМФ), 2-фосфонбутан-1,2,4-три-карбоновую (ФБТК). Ингибитор накипеобразования подавали в установку отдельно. Величина концентрации ингибитора в исследуемых растворах подобрана таким образом, чтобы обеспечить изменение давления в капилляре в течение часа. Дозы используемых реагентов одинаковы в рамках одной и той же системы.

Сравнительной характеристикой эффективности действия реагентов служил относительный показатель – интервал времени (τ), в течение которого образуется слой накипи в капилляре, приводящий к увеличению дифференциального давления от нуля до определенной величины, аналогичной для всех экспериментов (в нашем случае – до 4 psi). Результаты исследования представлены на рис. 2.

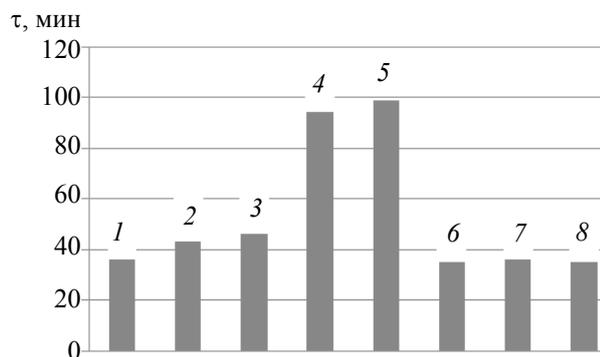


Рис. 2. Интервал времени образования накипи (τ) в модельной системе без добавок (1) и в присутствии реагентов (2–8):

1 – без добавок; 2 – ПМАК (0,1 мг/л, ММ₂₁₀₀); 3 – ПАК (0,1 мг/л, ММ₂₁₀₀); 4 – ОЭДФ (0,1 мг/л); 5 – АТМФ (0,1 мг/л); 6 – янтарная кислота (0,1 мг/л); 7 – адипиновая кислота (0,1 мг/л); 8 – себациновая кислота (0,1 мг/л)

Проведенные эксперименты показали, что при введении в систему двухосновных карбоновых кислот (янтарная, адипиновая, себациновая кислоты) продолжительность ингибирования практически не увеличивается по сравнению с контролем.

Введение в систему полимерных карбоновых кислот (полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота и их сополимеры) приводит к увеличению продолжительности ингибирования в 1,2–1,3 раза. При использовании в качестве ингибиторов фосфорорганических соединений (оксиэтилендифосфоновая, аминтриметилфосфоновая, 2-фосфонбутан-1,2,4-три-карбоновая кислоты) длительность работы системы возрастает в 2,6–3 раза по сравнению с контролем, безреагентным вариантом.

В результате исследования образцов ПАК с различными молекулярными массами (500, 2100, 5100, 8100 и 15 100) установлено, что эффективность ингибирующего действия при увеличении молекулярной массы сначала повышается, а затем уменьшается (рис. 3).

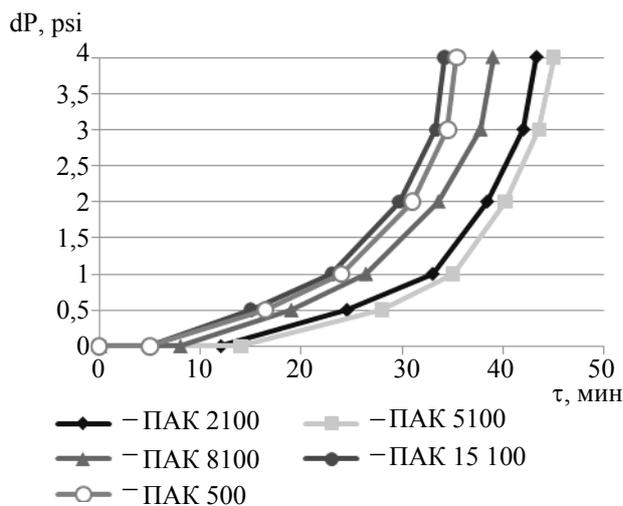


Рис. 3. Значение дифференциального давления в системе в определенный момент времени для карбоксилсодержащих поликислот с различными молекулярными массами

Таким образом, введение в систему образцов ПАК с ММ 8100 и 15 100 уменьшает время ингибирования в связи с тем, что полимеры с таким значением молекулярной массы начинают проявлять свойства флокулянтов. В этом случае происходит не только взаимодействие полярных групп полиэлектролита с поверхностью кристаллов карбонатов кальция и магния, но и образование связей между оставшимися в свободном состоянии «хвостами» макромолекул, что влечет за собой укрупнение, агрегацию частиц и последующее выпадение осадка.

В случае с ПАК с ММ 500 и менее время ингибирования также уменьшается по сравнению с ММ 2100–5100 в связи с тем, что размер макромолекул не позволяет образовывать адсорбционный слой на поверхности образующихся кристаллов, препятствующий их дальнейшему правильному формированию и росту.

Для определения оптимальной дозы ингибитора проведен ряд экспериментов и получены зависимости времени ингибирования от дозы вводимого полиэлектролита. График зависимости представлен на рис. 4.

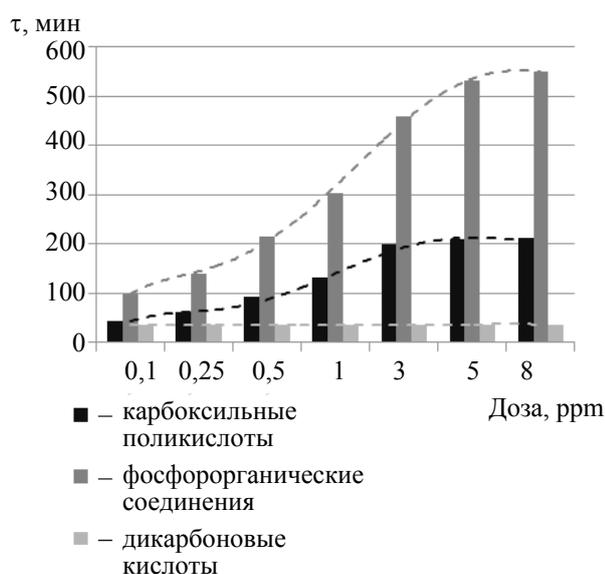


Рис. 4. Продолжительность образования накипи (τ) в модельной системе при различных дозировках реагентов

Из рис. 4 видно, что увеличение дозы полиэлектролита с 0,25 до 3 мг/л значительно улучшает эффект ингибирования. При увеличении концентрации ПАК с 3 до 8 мг/л и более – растет незначительно. Следовательно, можно сделать вывод, что оптимальным значением концентрации карбоксилсодержащих веществ в системе является 3–5 мг/л, фосфорорганических соединений – 5–8 мг/л.

В исследованном ряду соединений фосфорорганические ингибиторы проявили максимальную ингибирующую способность, что связано, вероятно, с их способностями образовывать прочные комплексы с ионами кальция и магния. Полимерные карбоновые кислоты так-

же влияют на стабильность в системе, однако в меньшей степени.

Из результатов исследований эффективности ингибирования осадкообразования в модельных системах следует, что применение указанных веществ в качестве ингибиторов в практических условиях на предприятиях ОАО «Завод горного воска» и ОАО «Гродно Азот» позволит значительно замедлить процессы осадкообразования и обеспечить безостановочный режим работы охлаждающих водооборотных циклов.

Заключение. С использованием описанного метода оценки эффективности проведен сравнительный анализ реагентов-ингибиторов различного состава и строения в динамических условиях, что обеспечивает более высокую точность и надежность результатов по сравнению с другими методами.

По результатам исследования эффективности ингибирующего действия ряда соединений установлено, что наиболее эффективными являются фосфорорганические соединения – скорость осадкообразования снижается в 2,6–3 раза. В ряду карбоксилсодержащих соединений наибольшим эффектом обладает полиакриловая кислота со значениями молекулярной массы от 2100 до 5100. Оптимальной дозой реагентов в системе является 5–8 мг/л для фосфорсодержащих соединений, 3–5 для карбоксильных поликислот.

Сравнительная характеристика ингибирующей способности данных веществ, полученная с помощью описанного метода, может служить основой для разработки реагентных режимов водоподготовки для охлаждающих оборотных циклов промышленных предприятий.

Литература

1. Фрог, Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М.: Ассоциация строит. вузов, 2007. – 681 с.
2. Flynn, D. J. Nalco Water Handbook / D. J. Flynn. – McGraw-Hill, 2009. – 1280 p.
3. Чаусов, Ф. Ф. Влияние кристаллической структуры солей на эффективность ингибирования их кристаллизации органофосфонатами / Ф. Ф. Чаусов // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, вып. 5. – С. 63–67.

Поступила 22.02.2013

УДК 661.833

О. Б. Дормешкин, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе (БГТУ);

А. Н. Гаврилюк, ассистент (БГТУ);

Г. Х. Черчес, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ВИДОВ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Исследован фазовый состав различных источников фосфатного сырья. На основании балансов по катионам и анионам с учетом их заряда рассчитан возможный вещественный состав исследуемых природных фосфатов. Выполнен сравнительный анализ технологических показателей производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с учетом фазового состава альтернативных видов фосфатного сырья.

Researches on definition of phase structure of various sources of phosphate raw materials were carried. The possible material compositions of the studied natural phosphate are calculated on the basis of cations and anions balance according their charge. Comparative analyses of technological parameters of the production of phosphoric acid during the transition to alternative forms of phosphate raw materials is executed.

Введение. Производство комплексных удобрений является наиболее прогрессивной отраслью основной химии. Разнообразие вариантов комбинирования элементов в их составе (N, P, K) определяет многообразие видов этих удобрений. Именно применение комплексных удобрений позволит на 65–70% снизить затраты на внесение удобрений и оптимизировать минеральное питание растений, что практически очень трудно при использовании простых форм удобрений.

Единственным производителем комплексных удобрений в Республике Беларусь является ОАО «Гомельский химический завод». Проблема производства фосфорных удобрений Беларуси заключается в том, что месторождения республики (Мстиславское, Ореховское) залегают в сложных геологических условиях и характеризуются низким содержанием полезного компонента (5–12% по P_2O_5). В связи с этим технология изначально разрабатывалась под использование апатитового концентрата, поставляемого российской компанией «Фосагро», т. е. Кировский апатитовый концентрат. Однако запасы данного месторождения значительно истощены, поэтому начиная с 2005 г. на предприятии возникают проблемы, связанные с непрерывным удорожанием фосфатного сырья и сложностями в обеспечении его поставок. Это обусловлено существенным снижением качества перерабатываемой руды. Так, с 1968 по 1998 г. среднее содержание P_2O_5 в фосфатной руде Кировского месторождения сократилось с 18,01 до 14,39 мас. %, что, в свою очередь, привело к снижению степени извлечения фосфора в товарный продукт на 4%, резкому возрастанию в 3,5 раза расхода флотационных реагентов [1].

Данная ситуация потребовала поиска иных поставщиков фосфатного сырья, одним из которых явилась российская компания «Еврохим», в состав которой входит Ковдорский горно-обогатительный комбинат (Мурманская область), на базе которого ведется добыча апатитовых концентратов. Планировалось, что с завершением строительства новой обогатительной фабрики компания получит возможность экспортировать фосфорное сырье на ОАО «Гомельский химический завод». На Ковдорском горно-обогатительном комбинате действующая мощность по производству апатитового концентрата, содержащего 38 мас. % P_2O_5 , к 2010 г. составила 2,4 млн. т, а с 2025 по 2050 г. мощность будет снижаться и составит только 1,8 млн. т в год.

В 2011 г. ОАО «Гомельский химический завод» в очередной раз столкнулся с дефицитом поставок фосфатного сырья из России, поэтому для загрузки производственных мощностей было заключено ряд контрактов на поставку сырья из Марокко, Иордании, Сирии и Казахстана. Кроме того, прорабатываются варианты поставки фосфатного сырья из Венесуэлы, Вьетнама и ряда других Африканских стран и стран Юго-Восточной Азии.

Все сказанное позволяет сделать вывод, что на современном этапе становится необходимым расширение фосфатно-сырьевой базы путем вовлечения в переработку фосфатов новых месторождений, что является одной из актуальных задач как белорусских, так и российских производителей фосфорсодержащих минеральных удобрений. Не менее актуальным вопросом является оценка технической и экономической целесообразности вовлечения низкосортного фосфатного сырья в промышленную переработку.