

УДК 664.1.048

Доцент Ю.И. Зелепукин, профессор В. А. Голыбин,
доцент В. А. Федорук
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии сахаристых веществ,
тел. (473) 255-07-51

Способы уменьшения образования накипи при производстве сахара из свеклы

Изучен процесс накипеобразования на поверхности теплообмена в сахарном производстве. Проработаны вопросы по снижению накипи.

Process studying formation scum on a heat exchange surface in sugar proiz-vodstve and study of questions on scum decrease

Ключевые слова: накипь, удаление накипи, свекла.

Анализ работы сахарных заводов за производственный сезон 2010 г. показал достаточно высокий расход условного топлива при переработке сахарной свеклы. Отдельные сахарные заводы Воронежской области имели расход условного топлива более 6 % к массе свеклы. В сезон 2011 г расход условного топлива на заводах РФ планировалось довести до 4,9 %, а в 2012 г. – до 4,8 %. По-сравнению с зарубежными сахарными заводами, даже запланированные цифры по расходу условного топлива велики, например, на заводах Дании, Германии расход условного топлива не превышает 2,6-2,8 % к массе свеклы. Поэтому перед российскими учеными и специалистами сахарных заводов стоит задача по снижению расхода топлива на технологические процессы получения сахара из свеклы.

На расход условного топлива при переработке свеклы влияют многие факторы, в том числе качество сырья, аппаратурно-технологическая схема производства сахара, схема теплообеспечения, теплообменное оборудование и его состояние, технологические режимы, особенно на станции дефеко-сатурационной очистки диффузионного сока, накипеобразование и т.д.

В данной работе мы остановимся на процессе накипеобразования, так как его влияние на расход условного топлива существенно.

К значительному перерасходу энергоносителей и снижению производительности теплообменного оборудования приводит процесс накипеобразования. Среди негативных последствий данного процесса можно отметить снижение теплопередачи от поверхности нагрева-

ния к воде или раствору, равно как и снижение эффективности охлаждения водой поверхностей теплообменника, что приводит к нарушению технологического режима и повышению затрат на его проведение. При этом возрастают эксплуатационные расходы и уменьшается срок службы теплообменного оборудования вследствие возникающей необходимости его механической либо химической очистки от накипи.

Нами отмечалось, что количество отложившейся на поверхности теплообменника накипи зависит от материала, из которого поверхность теплообменника выполнена или от покрытия, нанесенного на эту поверхность [1]. В связи с этим нами было исследовано влияние на процесс накипеобразования некоторых видов покрытий поверхности теплообменника.

Предлагаемая концепция механизма накипеобразования основывается на теориях Холла и Хильера, т.к. только совместное рассмотрение этих теорий позволяет приблизиться к пониманию такого сложного процесса, а главное понять причины его вызывающие и определить основные пути решения этой проблемы.

Процесс кристаллизации включает стадию зародышеобразования и рост кристаллических зародышей. Скорость роста кристаллов, как правило, выше скорости зародышеобразования. На инородных (гетерогенных) по отношению к кристаллизующемуся веществу поверхностях (гетерогенная кристаллизация – пылинки, шероховатости на поверхности трубопроводов и так далее) скорость зародышеобразования выше, чем в объеме (гомогенная – объемная) в 1 000-10 000 раз.

При кристаллизации происходит изменение структуры раствора, поэтому, воздействуя на нее, можно изменить кинетику процесса. Если соль может кристаллизоваться в различных кристаллографических модификациях, меняя структуру раствора, можно вызвать кристаллизацию определенной модификации в нужном месте и в нужное время [2].

Карбонатные отложения на поверхностях технологического и теплообменного оборудования образуются по следующим причинам:

- карбонат кальция, главный виновник появления накипи, имеет «обратную» растворимость. Это означает, что с ростом температуры растворимость карбоната кальция снижается;

- на поверхности теплообмена температура выше, чем в основном объеме жидкости, а значит выше и пересыщение. Поверхность

теплообменной аппаратуры способна инициировать зародышеобразование солей жесткости;

- карбонат кальция может кристаллизоваться в двух кристаллографических модификациях: кальцита и арагонита.

Вода, содержащая соли жесткости, при контакте с теплообменной поверхностью нагревается. При этом растворимость солей жесткости ($P \text{ CaCO}_3$) в ней по мере нагрева снижается, а пересыщение (Π) – возрастает [3]. Для наглядности численные значения растворимости карбоната кальция в микрограмм-эквивалентах на 1 дм^3 и относительное пересыщение приведены в табл 1. Исходная концентрация карбоната кальция в нагреваемой воде принята $\tilde{N}_{\text{CaCO}_3} = 5 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$. Естественно, если принять более высокое значение $\tilde{N}_{\text{CaCO}_3}$, значения пересыщения будут тоже более высокие. В воде некоторых артезианских скважин она может достигать $12\text{-}17 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$.

Т а б л и ц а 1

Растворимость карбоната кальция в воде

| Показатели | Температура, °С | | | | | | | | |
|---|-----------------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 |
| $P, \text{ мкг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$ | 119,1 | 87,9 | 61,2 | 41,2 | 27,3 | 17,7 | 11,4 | 7,3 | 4,6 |
| Пересыщение, ед. | 42 | 56 | 82 | 121 | 183 | 282 | 438 | 685 | 1087 |

Состояние поверхности теплообмен инициирует зародышеобразование, а рост зародышей до размера видимых глазом кристаллов обуславливается наличием пересыщения. Поскольку температура выше на теплопередающей поверхности, градиент пересыщения направлен к ней. При дальнейшем анализе процесса кристаллизации необходимо учесть целый ряд факторов [4].

Во-первых, чем выше скорость воды вдоль поверхности, тем тоньше пограничный (пристеночный) слой, тем лучше теплоотдача от стенки в объем жидкости, тем меньше «строительного материала» у поверхности для роста кристаллических зародышей карбоната кальция. Кроме того, протекание воды вдоль стенки вызывает появление гидродинамических пульсаций.

Во-вторых, чем выше скорость движения жидкости, тем выше частота гидродинамических пульсаций, что препятствует закреплению микрокристаллика на поверхности – он срывается потоком, и рост продолжается в объеме жидкости.

Необходимо иметь в виду, что не всякая поверхность способна инициировать зародышеобразование.

Во-первых, на поверхности должны быть «активные центры» - участки с энергетической неоднородностью, в качестве которых выступают дефекты кристаллической структуры и в первую очередь дислокации [8].

Во-вторых, сингонии (конфигурация элементарной ячейки) кристалла материала поверхности и кристаллизующегося на ней вещества должны совпадать, а параметры кристаллических решеток не должны отличаться более чем на 20 %.

В качестве критерия затравочной активности поверхности (подложки) используют величину кристаллографического несоответствия. Чем оно меньше, тем с большей интенсивностью поверхность инициирует образование зародышей кристаллизующегося вещества, тем меньше пересыщение, при котором это происходит.

Материал, из которого изготовлена поверхность теплообменника, а также состояние этой поверхности (шероховатость), играет с

точки зрения кристаллографического несоответствия к кристаллам солей жесткости не последнюю роль.

В табл. 2 приведены данные о структуре кристаллов поверхности, а также расчетные значения их кристаллографического несоответствия [6].

Т а б л и ц а 2

Данные о структуре и взаимном кристаллографическом несоответствии некоторых кристаллов

| Химическая формула | Кристаллографическая модификация | Кристаллографическое несоответствие |
|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Au | Золото | 0,588 |
| альфа-Fe | Железо | 0,499 |
| Fe(OH) ₂ | Гидроокись железа | 0,434 |
| CaCO ₃ | Арагонит | 0,400 |
| CaCO ₃ | Кальцит | 0,201 |
| FeCO ₃ | Сидерит | 0,191 |
| Fe ₂ O ₃ | Гематит | 0,052 |

Кроме того, кристаллизация солей жесткости может идти в форме различных кристаллографических модификаций. Предположим, поверхность теплообменника изготовлена из черной стали, а в процессе эксплуатации она может покрываться карбонатом железа, окислами или гидроокисью железа. Вода, омывающая поверхность теплообменника, может содержать карбонат или сульфат кальция. Карбонат кальция может кристаллизоваться в форме кальцита или арагонита. Сульфат кальция может кристаллизоваться в форме ангидрита, полуводного и двухводного сульфата кальция.

Учитывая кристаллографию материала поверхности теплообменника и накипи, следует отметить, что карбонатные отложения на поверхности стали или золота не должны образовываться. Тем не менее, на поверхности стали они – обычное явление.

Одна из причин этого явления – тот факт, что вода всегда содержит растворенные газы, в частности, кислород и углекислый газ. Кислород вызывает окисление железа. Углекислый газ образует с железом карбонат железа. Чем ниже растворимость образующегося в результате химической реакции вещества, тем выше скорость его образования. Растворимость сидерита, одной из кристаллографических модификаций карбоната железа, составляет 10 микрограммов в 1 дм³. Другими словами, даже ничтожное содержание углекислоты в воде приводит к образованию на поверх-

ности теплообменника из железа (стали) пленки сидерита.

Как правило, карбонат кальция кристаллизуется в форме кальцита. Сидерит, гематит и другие соединения железа могут инициировать кристаллизацию кальцита. Различные кристаллографические модификации сульфата кальция на таких подложках и железе не образуются. Итак, в образовании карбонатных отложений на стальной поверхности теплообменника участвуют кислород и углекислота, содержащиеся в нагреваемой воде.

Если причиной карбонатных отложений на поверхности теплообменника является образование подложки из сидерита или окислов железа за счет химической реакции железа с кислородом и углекислотой, а затем образование в результате нагревания пересыщения по карбонату кальция, напрашивается естественный вывод: перед поступлением воды в теплообменник (паровой котел, выпарной аппарат) надо:

- удалить из неё кислород и углекислоту;
- снизить возможный уровень пересыщения по карбонату кальция за счет удаления ионов кальция;
- повысить скорость движения воды вдоль теплообменной поверхности, что увеличит частоту гидродинамических пульсаций;
- повысить вероятность удаления микрокристалликов кальцита с поверхности;
- создать условия для кристаллизации карбоната кальция в форме арагонита;
- покрыть поверхность веществом, инертным в химическом отношении к кислороду и углекислоте или имеющим высокое кристаллографическое несоответствие к кальциту.

Анализируя вышесказанное, необходимо определиться с техническими приемами для достижения положительного эффекта по снижению накипеобразования на поверхности теплообменника.

Традиционным подходом к решению данной проблемы является использование следующих мероприятий:

- проведение деаэрации жидкости перед поступлением в теплообменник;
- удаление ионов кальция и магния при помощи химической очистки воды или ионным обменом;
- покрытие поверхности теплообменника инертным веществом.

Из возможных вариантов снижения накипеобразования на большинстве предприятий используется едва ли половина.

Уменьшить интенсивность накипеобразования можно путем нанесения покрытия на поверхность теплообменника. В связи с этим нами было исследовано влияние некоторых видов покрытий поверхности теплообменника на процесс накипеобразования. Поверхность теплообменника подвергалась цинкованию, фосфатированию, воронению, кадмированию. На поверхность наносилась гидрофобизирующая жидкость (ГКЖ), силиконовая эмульсия (КЭП-2), полиметилсилоксановая жидкость (ПМС-200). При этом учитывали влияние степени обработки поверхности на интенсивность накипеобразования. Для этой цели применяли необработанную поверхность и полированную, а также теплообменники, изготовленные из различных материалов (сталь, нержавеющая сталь, медь, латунь).

Высокоэффективными оказались полимерные покрытия ГКЖ, КЭП-2, ПМС-200. Эти покрытия доступны, требуют невысоких материальных затрат и позволяют значительно снизить процесс накипеобразования на поверхности теплообменника. Положительные результаты получены при использовании меди, латуни и нержавеющей стали, особенно полированной. Лучшие результаты по снижению накипеобразования отмечены при воронении поверхности теплообменника.

Целесообразно также использование магнитной обработки воды и водных растворов, доказавшей свою эффективность в интенсификации целого ряда технологических процессов [7, 8].

При движении жидкости в магнитном поле на неё действует сила Лоренца, которая пытается изменить траекторию движения частиц жидкости пропорционально величине и знаку их заряда. Считается, что в ходе такой обработки молекулы воды и растворенных в ней солей ориентируют свои магнитные моменты вдоль силовых линий магнитного поля, что препятствует образованию сцементированных кристаллов, а осадок получается мелким, легко осаждающимся в виде шлама. Магнитная обработка также способствует разрушению уже отложившейся накипи.

Таким образом, магнитная обработка воды является эффективным методом использования положительного влияния магнитных полей на технологические процессы, использующие воду или водные растворы [9, 10].

Такая обработка водных растворов совместно с нанесением покрытия на поверхность теплообменника позволит значительно снизить процесс накипеобразования в сахарном производстве, что уменьшит затраты теплоносителя на производство сахара и снизит себестоимость готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зелепукин, Ю.И. Снижение накипеобразования на поверхностях теплообмена в сахарном производстве [Текст] / Ю.И. Зелепукин, К.К. Горожанкина, А.В. Пономарев // Материалы XLVIII отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГТА за 2009 год. – Воронеж, 2010. – С. 160.
2. Hudson, J.V. Научно-технический отчет по теме «Усовершенствовать и внедрить технологическую схему и аппаратное оформление процесса химводоочистки» [Текст]. - Харьков: ИПМаш АНУ, 1994. - 96 с.
3. Галицейский, А.С. Теплообмен и гидродинамика в колеблющихся потоках [Текст] / А.С. Галицейский, Н.И. Рыжов. - М.: Машиностроение, 1977.
4. Sogor L., Walton Sandejas J.S. «J. Vac. And Technol.», 1967, v.4, № 5, p. 617 - 632.
5. A.S. «Surf. Sci.», 1971, v.25, № 2, p. 337 - 349.
6. Справочник химика [Текст]. Т. I. М.-Л., Химия, 1971. - С. 402.
7. О влиянии магнитной обработки на эффективность изветково-углекислотной очистки [Текст] / В. А. Голыбин, Ю. И. Зелепукин, А. В. Пономарев, К. К. Горожанкина // Вестник ВГТА. – 2008. – № 1. – С. 54-60
8. Использование магнитного поля для обработки жомпрессовой воды [Текст] / В. А. Голыбин, Ю. И. Зелепукин, А. В. Пономарев, К. К. Горожанкина // Сахар. – 2008 – № 12. – С. 38-40
9. Патент № 2306343 РФ. Способ очистки сока [Текст] / Голыбин В.А., Зелепукин Ю.И., Пономарев А.В. и др; опубл. 20.09.2007, Бюл. № 26.
10. Патент № 2306342 РФ. Способ очистки сока [Текст] / Голыбин В.А., Зелепукин Ю.И., Пономарев А.В. опубл. 20.09.2007, Бюл. № 26.