Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1987, т.110

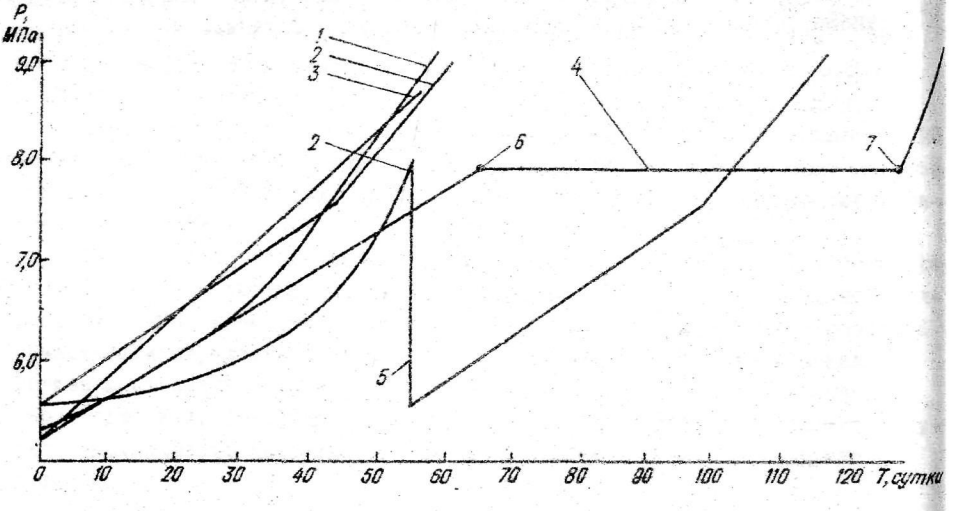
УДК 821.867.7:622.799.5

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ В ПУЛЬПОВОДАХ С ПОМОЩЬЮ ФОСФОРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНОВ

Ю.Н.ГУЛЯЕВ

Образование минерально-органических отложений на внутренней поверхности пульповодов, арматуры и насосов приводит к резкому снижению срока их службы, увеличению энергетических и эксплуатационных затрат, уменьшению производительности всей гидротранспортной системы. Опыт эксплуатации вступившей в строй в 1979 г. системы гидравлического транспортирования медных концентратов на Талнахской ОФ Норильского ГМК показал, что явление образования минерально-органических отложений на внутренней поверхности пульповодов приводило к резкому увеличению гидравлических сопротивлений.

На рисунке представлена динамика давления на нагнетательном патрубке насоса „Ингерсолл Рэнд" при образовании отложений в пульповодах. Видно, что давление возрастало с 5,2 МПа до максимально возможного 9,0 МПа, вследствие чего через 2,5-3 месяца возникла необходимость кислотной про-



Графики изменения давления на нагнетательном патрубке насоса "Ингерсолл Рэнд" при образовании на внутренней поверхности пульповодов медного концентрата минерально-органических отложений: 1 - в пульповоде № 3; 2 - в пульповоде № 1; 3 - в пульповоде № 5; 4 - в пульповоде № 1 после промывки и во время подачи 5 г ОЭДФ на 1 м³ пульпы; 5 - переход электродвигателя насоса с 1000 на 900 об/мин; 6 - начало подачи ОЭДФ; 7 - окончание подачи ОЭДФ

мывки пульповодов. За одну промывку химическая коррозия стенок пульповодов достигла 4-6 мм. Практически за 4-5 промывок пульповод мог выйти из строя полностью. Изучение химического и минералогического состава отложений показало, что они представляют собой наросты в виде утолщений, вытянутых по потоку. Очевидность формирования их крупномасштабными вихрями, образующимися в потоке, не вызывала сомнений. Наросты представляют собой новообразования толщиной до 10 мм, расположенные друг от друга на расстоянии от 5-8 мм до нескольких сантиметров. В разрезе они имеют сложную слоистую структуру, содержащую, в основном, шесть характерных зон, которые представлены гетитом, кальцитом, гипсом, гематитом и другими минералами в небольших количествах. Основная масса наростов представлена гидроксидами железа, карбонатами и сульфатами кальция.

Образование отложений зависит от ряда факторов, основными из которых являются температура пульпы и ее концентрация, величина pH и степень перенасыщения раствора, скорость потока пульпы и давление в трубопроводе [3, 4]. Механизм влияния этих факторов изучен еще недостаточно, однако известно, что отложения появляются в том случае, когда произведение активных концентраций ионов, образующих отложения солей, становится больше произведения растворимости. При этом одним из главных факторов, влияющих на процесс кристаллизации, является температура. Необходимым условием для образования отложений является наличие центров кристаллизации, обуславливающих возникновение поверхности раздела двух фаз (жидкой и твердой). Центрами кристаллизации могут быть частицы взвеси; микрокристаллы, самопроизвольно образующиеся в перенасыщенных растворах в результате локальных изменений концентрации и температуры; поверхность раздела фаз (стенки парогазовых пузырьков, поверхности трубопроводов и оборудования). Значительную роль играет форма поверхности – в углублениях работа образования зародышей кристаллов меньше, чем на выступах, а при наличии трещин она может даже стать отрицательной, т.е. образование кристаллов может происходить в ненасыщенном растворе [1].

Изучение причин образования отложений в пульповодах на предприятиях цветной металлургии [3] показало, что в системах оборотного водоснабжения отложения на 85-95 % состоят из карбоната кальция с примесью гипса, гидроксида магния, селикатов, фосфатов. Отложения карбоната кальция в системе водоснабжения на предприятиях цветной металлургии встречаются в виде двух соединений (минералов) – кальцита и орогонита. Образованию отложений карбоната кальция способствует ряд причин.

Термическое разложение солей временной жесткости:

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow . \qquad (I)$$

Основным фактором, обуславливающим отложение карбоната кальция, является потеря углекислого газа из растворов и связанное с этим превращение бикарбоната кальция в его карбонат. Если в оборотной воде имеется большое содержание растворенной углекислоты, то она будет выделяться, что

приведет к осаждению карбоната кальция. Образованию отложений такого типа способствует также повышение температуры воды выше 35 °С, рост ее щелочности, увеличение коэффициента концентрирования. Кроме того, существенное влияние оказывает также характер поверхности металла, находящегося в контакте с водой (на поверхности, поврежденной коррозией, отложения будут более интенсивными).

Повышение щелочности среды способствует образованию карбоната кальция особенно на предприятиях, обрабатывающих медные и цинковые руды. Обогащение медных и цинковых руд производится при показателе фактора среды pH = 8-12. Для создания необходимого pH среды повсеместно используется известь, благодаря ее низкой стоимости и доступности, но она интенсифицирует процесс образования отложений вследствие разложения бикарбоната кальция:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O. \qquad (2)$$

Процесс образования карбоната кальция в этом случае протекает медленно, поэтому отложения можно существенно снизить при тщательном выборе места смешивания воды.

Наличие гидратной кальциевой щелочности приводит к образованию отложений в аппаратуре и трубопроводах предприятий цветной металлургии, вследствие ее взаимодействия с углекислотой воды, образующейся в результате окисления органических веществ, либо с углекислым газом, содержащимся в воздухе:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O. \qquad (3)$$

Карбонат магния в составе отложений не обнаруживается, так как он более растворим, чем карбонат кальция, однако в составе отложений весьма часто встречается гидроксид магния, растворимость которого еще меньше, чем растворимость карбоната кальция. Образование отложений гидроксида магния зависит от состава воды. На предприятиях цветной металлургии, имеющих общее хвостохранилище с химическим производством или использующих для снижения жесткости серную кислоту, наблюдается образование гипсовых отложений и трикальцийфосфата, которое может быть обусловлено использованием для стабилизации воды неорганических полифосфатов.

Для борьбы с карбонатными и сульфатными отложениями в отечественной практике применяются химические, физические и механические методы, которые можно разделить на следующие основные группы: удаление сформировавшихся отложений, снижение концентрации ионов соли, образующей отложения, ускорение процесса кристаллизации или локализации его в объеме раствора (а не на стенках трубопроводов и арматуры), замедление процесса кристаллизации.

В последнее время широкое распространение для предотвращения отложений получает использование специальных синтетических веществ - комплексонов, которые охватывают широкий круг органических хелатообразующих

соединений, сочетающих в молекуле основные и кислотные центры, расположение которых предопределяет замыкание с металлом пяти-, четырех-, шести- и иногда восьмичленных циклов.

Комплексоны могут использоваться как ингибиторы солеотложения. Для получения эффектов субстехиометрии и скользящей реакции выбирается комплексон [I], способный регулировать рост кристаллов, сорбируясь на одной из его граней. Всего 5-10 г комплексона позволяют ингибировать выпадение солей жесткости или их кристаллизацию на поверхности технологического оборудования в I $м^3$ насыщенного раствора. Ингибированная оборотная система может работать без отмывки и смены воды длительное время. На этом принципе основано применение комплексонов в теплоэнергетике, нефтедобывающей и химической промышленности, цветной и черной металлургии, технологическом оборудовании с охлаждением и т.п.

Подбор комплексонов или композиций на их основе с заданными свойствами для решения конкретных задач диктуется конкретными технологическими условиями. Для предотвращения образования минеральных отложений и коррозий наиболее эффективно применение фосфорсодержащих комплексонов и комплексонатов на их основе. Они способны образовывать нерастворимые гетеронуклеарные комплексоны с последующим их превращением в полимерные пленки, используемые для предотвращения коррозии [I].

В настоящее время отечественной промышленностью освоено производство ряда фосфорсодержащих комплексонов - ОЭДФ, НТФ, ДПФ, ИОМС, ЭДТФ, ДТПФ, ГМДТФ и др., являющихся наиболее эффективными ингибиторами отложения неорганических солей. Вопрос предотвращения отложения солей тесно связан с изучением закономерностей влияния комплексонов на кристаллизацию солей, образующих отложения. Надежным критерием оценки эффективности комплексонов служит индукционный период.

В работе [2] показано, что с увеличением количества функциональных групп возрастает продолжительность периода индукции, а следовательно, эффективность реагента, которая возрастает также с увеличением длины метиленовой цепочки, соединяющей алкилфосфоновые группы. Аналогичная зависимость наблюдается при кристаллизации других малорастворимых солей ($CaCO_3$, $BaSO_4$) в присутствии комплексонов. Исключение составляет ОЭДФ, высокая эффективность которой при кристаллизации карбоната кальция объясняется близкими значениями параметров кристаллической решетки соли и молекулы реагента. Можно предположить, что добавки комплексонов препятствуют зародышеобразованию в перенасыщенных растворах. Однако такое предположение находится в противоречии с изменениями активности ионов Ca^{2+}, определением тепловых эффектов межфазовых переходов методом микрокалориметрии. По-видимому, следует также учитывать рост образовавшихся зародышей [4].

Фосфорсодержащие комплексоны оказывают влияние не только на продолжительность периода индукции при кристаллизации малорастворимых солей, но и способны эффективно тормозить процесс кристаллизации при наличии значительных количеств твердой фазы.

Присутствие в растворе даже значительных количеств твердой фазы не является препятствием к применению комплексонов для предотвращения минеральных отложений [3]. Это объясняется малой адсорбцией комплексона на поверхности твердой фазы. Малая величина адсорбции фосфорсодержащих комплексонов на твердой фазе позволяет предположить, что взаимодействие происходит лишь с активными центрами на поверхности растущего кристалла. В результате такого взаимодействия уменьшается скорость роста кристалла до полного ее прекращения. Таким образом, механизм действия комплексонов заключается в блокировании кристаллических зародышей и прежде всего активных центров на их поверхности, что затрудняет рост и агломерацию друг с другом. Эффективное блокирование поверхности растущих кристаллов возможно в случае химического взаимодействия молекул реагента с поверхностью. Причем это взаимодействие должно идти не с одним кристаллом, а со значительным их количеством, в противном случае трудно представить как малое количество реагента, обычно 1-5 мг/л воды, удерживает в нем значительные количества кристаллизующейся соли. Для эффективной борьбы с образованием наростов на внутренней поверхности пульповодов медного концентрата Талнахской ОФ Норильского ГМК наибольшее внимание заслуживает применение ингибиторов ОЭДФ и ИОМС.

ОЭДФ - оксиэтилидендифосфоновая кислота $C_2H_8O_7P_2$, молекулярная масса которой равна 206,02. Структурная формула имеет следующий вид:

$$(OH)_2(O)P - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - P(O)(OH)_2 \qquad (4)$$

ОЭДФ представляет собой белый кристаллический порошок, без запаха, малотоксичный, хорошо растворимый в воде, кислотах, щелочах, метаноле, этаноле и диметилформамиде. Температура плавления 198-199 °С. Константы кислотной диссоциации: $pK_1 = 1{,}8$; $pK_2 = 2{,}44$; $pK_3 = 7{,}26$; $pK_4 = 10{,}3$. ОЭДФ образует прочные комплексы с большим числом катионов, в том числе с щелочными и переходными металлами, выпускается в соответствии с ТУ6-09-20-13-78. Стоимость 7750 руб за 1 т.

Для окончательного выбора ингибитора (комплексона) и его концентрации в пульпе и эффективности действия проводились лабораторные исследования следующим образом: испытуемый раствор (естественная или искусственная пульпы) заливался в реактор объемом 200 мл. Реактор был оборудован платиновым катодом, вращающимся со скоростью 1400 об/мин, при этом Re =

= $5,5 \cdot 10^{4}$. В пульпу добавлялся бикарбонат кальция и хлористый кальций, создавалось искусственное перенасыщение до 0,3 г/л.

$$2NaHCO_3 + CaCl_2 = Ca(HCO_3)_2 + 2NaCl. \quad (5)$$

Температура раствора доводилась до 30 °С, при этом происходило выпадение кристаллов карбоната кальция на вращающемся катоде за счет подщелачивания:

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t=30^{\circ}C} CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2. \quad (6)$$

При появлении на катоде отложений карбоната кальция увеличивалось сопротивление прохождению электрического тока между анодом и катодом, значения силы тока падали, что фиксировалось самопишущим потенциометром. Показатель pH среды замерялся pH-метром. Исследования показали, что с вводом в пульпу ингибиторов свыше 3,5 мг/л отложение карбоната кальция на катоде задерживалось.

Автором получены графики изменения тока при различных дозировках реагентов, из которых видно, что ОЭДФ работает лучше чем ИОМС (время работы ОЭДФ более 3,5 ч), дозировка ингибиторов в пульпе должна быть не менее 5 мг/л.

Промышленные экспериментальные исследования проводились на гидротранспортной линии медного концентрата Талнахской ОФ Норильского ГМК, для чего была смонтирована дополнительная установка, состоящая из емкости для приготовления раствора реагента и гидромеханической мешалки. Приготовленный десятипроцентный раствор ингибитора перекачивался в титановую емкость в количестве 2,5-2,6 т. Этого количества было достаточно на одну неделю работы системы гидротранспорта медного концентрата.

Раствор реагента подавался в зумпф магистрального насоса «Ингерсолл Рэнд". Дозировка ингибитора осуществлялась с помощью импульсного прибора ИП-4, прибора времени 25ШВ и питателя реагентов ПРИУ-4.

По графикам на рисунке видно, что ОЭДФ стабильно предотвращает образование отложений на внутренней стенке пульповодов. Так, за время эксплуатации гидротранспортной линии без добавки ингибиторов, давление на нагнетательном патрубке насоса за 2-2,5 месяца (I-4 на рисунке) повышалось с 5 до 9 МПа.

За время работы гидротранспортной линии с добавлением в пульпу ОЭДФ в количестве 5 г/м^3 (с I5 июля по I4 сентября I984 г.) давление на нагнетательном патрубке насоса поддерживалось практически на одном уровне - около 8 МПа и даже понизилось примерно на 0,3-0,6 МПа, что объясняется частичной отмывкой отложений. Дальнейшая эксплуатация пульповода без ингибитора привела к резкому росту давления и соответственно к увеличению толщины наростов.

Опытно-промышленные испытания показали эффективность действия ОЭДФ по предотвращению образования отложений на внутренней стенке пульповодов, транспортирующих медный концентрат Талнахской ОФ. Адсорбция ингибитора

на частицах медного концентрата незначительна, поэтому ОЭДФ может быть рекомендован для предотвращения образования отложений на внутренней стенке пульповодов медного концентрата Талнахской ОФ Норильского ГМК и аналогичных гидротранспортных линий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н.М. Теоретические основы комплексонов и их применение в народном хозяйстве и медицине. - Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, т. XXIX, 1984, № 3.

2. Москвин В.Д., Люшин С.Ф., Дытюк Л.Т., Дрикер Б.Н. Использование комплексонов в нефтедобывающей промышленности. - Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, т.XXIX, 1984, № 3.

3. Переяслова Г.А., Порубаев В.П., Кордаков И.А., Дрикер Б.Н. Способы борьбы с отложениями в технологическом оборудовании и в трубопроводах предприятий цветной металлургии. Алма-Ата, изд. Каз. НТИ и ТЭН, 1980.

4. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. Л., Наука, 1967.