

УДК 546.114.+548.5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. Т. БОГОРОШ, И. С. ГУЛЫЙ, И. М. ФЕДОТКИН, П. А. САНДОМИРСКИЙ,
М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ИГОЛЬЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ

При изучении механизма накинеобразования (¹⁻³) на поверхности теплообмена были обнаружены явления самоочистки, связанные нами с массовой кристаллизацией игольчатых кристаллов в поликомпонентной системе отложений, валовый состав которой по химическим анализам (после прокалывания образца): $1,99\text{CaO} \cdot 0,18\text{MgO} \cdot 0,18\text{SiO}_2 \cdot 0,05\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,05\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,04\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{CO}_2 \cdot 0,04\text{SO}_3 \cdot 0,01\text{Al}_2\text{O}_3$, что можно приблизительно представить в виде карбоната $(\text{Ca}_{(0,6-0,7)}\text{Mg}_{(0,15-0,2)}\text{Si}_{(0,15-0,2)})\text{CO}_3$.

По данным рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, состав промышленных отложений накипи меняется в зависимости от режимных факторов (¹⁻⁴) и от состава раствора. В конкретных условиях наблюдается закономерное сочетание веществ (парагенезис минералов); так в 18 различных условиях было обнаружено 18 парагенезисов минералов, основными компонентами которых были кальцит и арагонит (рис. 1).

По данным микрондового качественного анализа, характерные игольчатые монокристаллы представляют собой карбонат кальция с примесями Mg, Fe, Mn, P, Si и S.

Исследование этих игольчатых кристаллов комплексными физико-химическими методами выявило их арагонитовую природу (данные рентгенофазового анализа в камере типа Гондольфи (табл. 1), а также д.т.а.).

Массовая кристаллизация игольчатых кристаллов наблюдалась только при определенных условиях.

Таблица 1

Межплоскостное расстояние арагонита и синтезированных
игольчатых кристаллов

СаСО ₃ — арагонит (по ASTM)		Синтезированные кристаллы игольчатой формы		СаСО ₃ — арагонит (по ASTM)		Синтезированные кристаллы игольчатой формы	
d	I	d	I	d	I	d	I
4,212	2	3,4	100	2,372	38	1,81	20
3,396	100	2,7	8	1,977	65	1,73	5
3,273	52	2,5	28	1,882	32		
2,871	4	2,36	65	1,887	25		
2,73	9	2,18	10	1,814	23		
2,7	46	2,08	20	1,759	4		
2,481	33	1,97	70	1,742	25		
2,409	14	1,88	35	1,728	15		

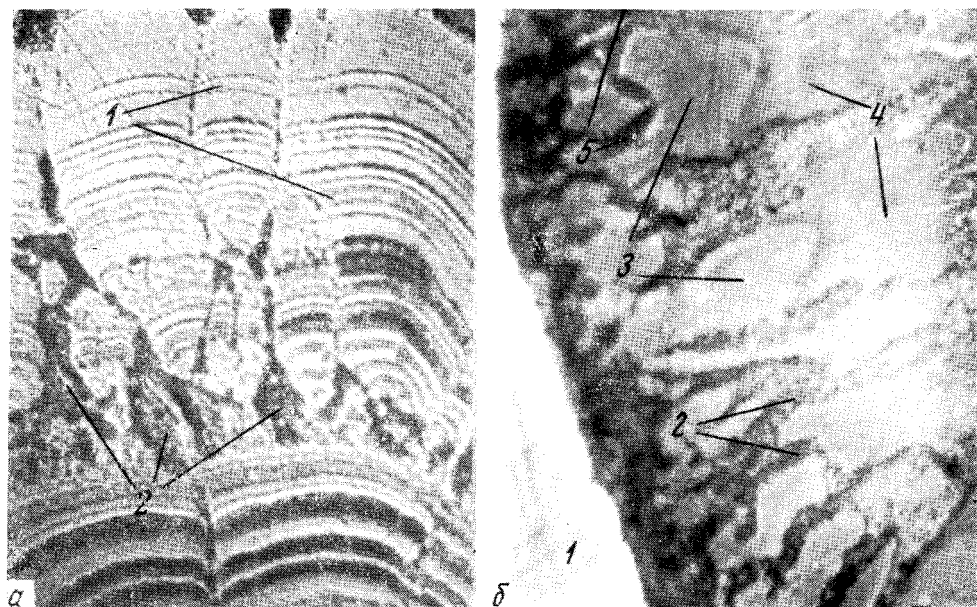


Рис. 1. Арагонитовые (а) и кальцитовые (б) агрегаты в накипи промышленных отложений. Поперечный срез. 600 $\times$. Для а: 1 — арагонитовые агрегаты в отложениях сатурационных котлов, 2 — органические включения; для б: 1 — металлы теплообменной поверхности, 2 — поликомпонентная смесь отложений, 3 — карбонатные кристаллы, 4 — следы притока вещества при росте кристаллов перпендикулярно поверхности нагрева, 5 — органические включения

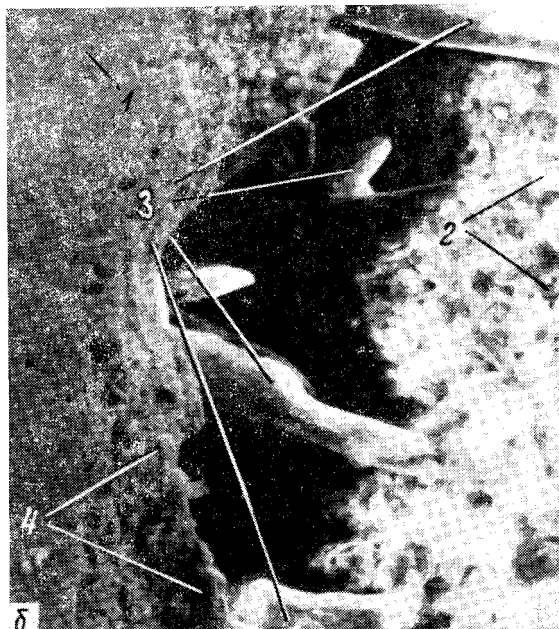
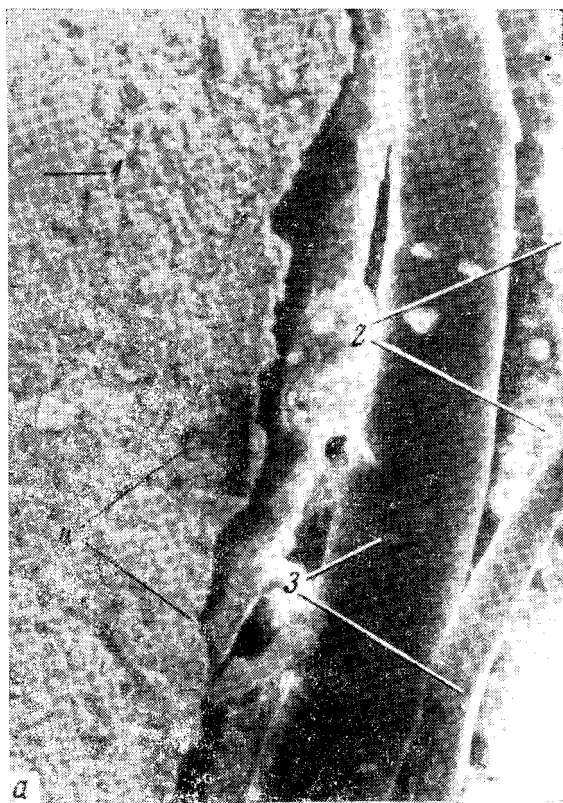


Рис. 2. Игольчатые кристаллы арагонита подрывают и разрушают отложения накипи на поверхности теплообмена (а). Обломки игольчатых кристаллов в местах разрушенной накипи (б). Поперечный срез границы металл – отложения. 1000 $\times$. 1 – металл теплообменной поверхности, 2 – поликомпонентная смесь отложений накипи, 3 – арагонитовые игольчатые кристаллы, 4 – пленка из сидерита и фосфорита между поверхностью теплообмена и отложениями (продукт коррозии)

Предварительно подготавливалась поверхность нагрева. (Мокрую, поверхность, подогреваемую до 100° С, обдували насыщенным газом и в результате образовывалась пленка из сидерита и фосфорита.)

Далее создавались условия для зарождения карбонатных кристаллов на пленке-катализаторе. (Продолжая продувать сатурационный газ, подавали промышленный раствор сахарного производства перед 2-й сатурацией, имеющий в своем составе до 10 (мг-экв/л) Ca^{2+} и до 200 [мг/л] HCO_3^- . Поток доводился до пузырьковой формы течения.) Бикарбонат-ион, разлагаясь при повышенной температуре, соединяется с Ca^{2+} , образуя центры кристаллизации CaCO_3 в форме арагонита за счет его метастабильной природы ⁽⁵⁾ при отсутствии в локальных зонах пектина ⁽⁶⁾. Кислотный остаток последнего с ионом Ca^{2+} , при пузырьковой форме течения газожидкостного потока, энергично образует труднорастворимые пектинаты, которые совместно с другими взвесями и субмикрочастицами адсорбируются на газовых пузырьках (дополнительных центрах кристаллизации) и под действием подъемных архимедовых сил увлекаются в ядро потока, освобождая тем самым от пектина и других взвесей органической и неорганической природы не только основной объем потока, но также вязкий и диффузионный подслои в пограничном слое, за счет турбулентных пульсаций от газовых пузырьков.

Дальнейший рост арагонитовых кристаллов взаимосвязан с ростом основной массы отложений накипи, которая, как известно, представляет результат не только кристаллизации из многокомпонентных растворов, но также и процессов адсорбции и седиментации взвесей и частиц в микронеровностях теплообменной поверхности. Закрепившись на поверхности теплообмена, кристаллы, за счет диффузионного притока строительного вещества к граням, растут по ходу теплового потока, т. е. перпендикулярно поверхности теплообмена, и создают дополнительную шероховатость поверхности, способствующую дальнейшему увеличению объема отложений. Срастаясь с органической частью в блоки и комплексы, крупные и мелкие кристаллы упрочняют (цементируют) отложения. Более крупные кристаллы, согласно известного механизма рекристаллизации ⁽⁷⁾, растут за счет колебаний температуры и концентрации и растворения мелких кристаллов одинакового химического состава. Однако при одинаковой массе карбоната кальция в форме кальцита (скеленоэдрические) и арагонита (игольчатые), скорость роста в длину игольчатых кристаллов во много раз быстрее. Так, в отложениях игольчатые кристаллы арагонита (рис. 2) имели до 0,6 мм в длину и до 0,02 мм в сечении. Игольчатые кристаллы арагонита удлинены по кристаллографической оси *c*, которая перпендикулярна плоским группам CO_3 и в кристаллической структуре арагонита ⁽⁸⁾, что определяет высокую прочность кристаллов в данном направлении ⁽⁹⁾ (микротвердость до 1000 Мн/м²).

В результате более быстрого роста игольчатые кристаллы арагонита с их повышенной твердостью пронизывают отложения, давят в направлении, перпендикулярном кристаллографической оси *c*, и накипь растрескивается. Затем куски накипи отваливаются под действием «распирающей» силы роста кристаллов, а также собственного веса и уносятся движущимся потоком вдоль теплообменной поверхности, абразивно действуя на оставшиеся отложения, расположенные по пути движения потока. В итоге на поверхности сохраняются лишь обломки игольчатых кристаллов арагонита, которые служат зародышами для последующего роста в общей массе отложений (рис. 2, б).

Таким образом, за счет непрерывного массового роста игольчатых кристаллов арагонита в массе накипи, происходит непрерывная самоочистка теплообменной поверхности. В экспериментальных условиях при пузырьковой форме течения потока по теплообменным трубам толщина отложений не превышала 0,1 мм по истечении 720 час., тогда как в обычном режиме толщина отложений уже за 120 час. работы достигала 2,0 мм (¹, ³).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Киевский технологический институт
пищевой промышленности

Поступило
18 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Т. Богорош и др., Сб.: Сахарная промышленность, № 8, М., 1973. ² А. Т. Богорош, И. С. Гулый и др., Сб.: Тр. Центр. н.-и. и проектно-констр. котло-турб. ин-та им. И. И. Ползунова, Л., 1974. ³ А. Т. Богорош, И. С. Гулый, Сб.: Пищевая промышленность, Киев, «Техника», № 19, 1974. ⁴ И. М. Федоткин, А. Т. Богорош и др., Сб.: Тр. Всесоюзн. н.-и. эксп.-констр. ин-та прод. маш., в. 33, М., 1973. ⁵ Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, Растворы, минералы, равновесия, М., «Мир», 1968. ⁶ В. М. Харин, Л. С. Ивашина, А. В. Косовцева, Сб.: Сахарная промышленность, № 3, М., 1974. ⁷ И. Г. Бажал, Исследование механизма рекристаллизации 1974. ⁸ И. Г. Бажал, Исследование механизма рекристаллизации в дисперсных системах, Докт. дисс., ИККХВ АН УССР, Киев, 1972. ⁹ У. Брэгг, Г. Кларигбулл, Кристаллическая структура минералов, М., «Мир», 1967. ¹⁰ Карбонатные породы, Под ред. Дж. Чилингара, Г. Биссела, Р. Фейрбриджа, М., «Мир», 1971.