

Регенерация хладоносителя в условиях потребителя холода

Н.Х. Низаметдинов, гл. инженер филиала «Шихан» ООО «Объединенные Пивоварни Хейнекен»
М.Л. Галкин, технический директор ООО «Спектропласт», к.т.н.

Наследием общезаводских систем холодоснабжения промышленных предприятий являются в большинстве случаев аммиакоёмкие системы с непосредственным кипением или использующие промежуточные хладоносители на основе CaCl_2 или NaCl (рассолы). На рубеже веков многие системы были реконструированы: заменены коррозион-

ноактивные неорганические рассолы, снижена емкость заправки токсичного и взрывоопасного аммиака. Однако вопросам коррозии, химической стойкости уплотнительных материалов, биообсеменности вторичного контура при реконструкции должного внимания не уделялось. И, как следствие, новые проблемы спустя 3-5 лет эксплуатации систем.

*Дефицит финансовых средств за время мирового финансового кризиса поставил новые приоритеты в подходах к модернизации холодильных систем. С 2009 г. существенно больший спрос от потребителей холода получили заказы не на монтаж и заправку хладоносителями новых систем холодоснабжения, а на **реконструкцию и восстановление эффективности теплообменных систем и регенерацию действующих хладоносителей.** Такая работа была выполнена в филиале «Шихан» ООО «Объединенные Пивоварни Хейнекен» (ООО «ОПХ») совместно специалистами предприятия и ООО «Спектропласт».*

Стерлитамакский комбинат пиво-безалкогольных напитков (с 2004 г. филиал «Шихан» ООО «ОПХ») выпустил первую продукцию в апреле 1984 года.

Производственная мощность комбината - более 2,5 млн галлонов пива и безалкогольных напитков в год.

Наряду с национальными брендами: - «Охота», «Бочкарев», «ПИТ», «Три медведя» местными пивоварами разработаны и выпускаются локальные бренды: «Шихан», «Седой Урал».

На заводе установлены холодильные машины фирмы «Трассо» суммарной холодопроизводительностью 8,8 МВт. Хладагент – аммиак. Хладоноситель - 30%-ный раствор пропиленгликоля, объем – 180 м³, циркуляция осуществляется восемью центробежными насосами KSB. Температура хладоносителя на входе/выходе в испаритель составляет +1 / -5 °С. Холодильная система изначально работала на рассоле NaCl . В 2000 г. она была реконструирована: заменены холодильные машины, хладоноситель, трубопроводы, насосы и воздухоохладители (ВОПы). Однако спустя несколько лет в системе стала интенсивно проявляться коррозия насосного оборудования, свищи в теплообменниках, потекли ВОПы. Сквозная коррозия сварных швов трубопроводов заставляла постоянно проводить сварочные работы, приводила к потере дорогостоящего хладоносителя и вынужденной остановке оборудования. Появились затруд-



Рис. 1а. Абразивный износ участка трубопровода вторичного контура



Рис. 1б. Язвенная и питинговая коррозия трубопроводов системы

нения с поддержанием заданного температурного режима охлаждаемой продукции.

Специалистами ООО «Спектропласт», уже имевшим положительный опыт восстановления систем холодоснабжения на ряде крупных предприятий России, в т.ч. ОАО «Московский комбинат шампанских вин», ООО «Олимп-Империал» и др., было проведено обследование системы холодоснабжения филиала «Шихан». Обследование вторичного контура (испарителей, насосов и трубопроводов) обнаружило высокий абразивный и коррозионный износ трубопроводов (рис. 1а), в сочетании со сквозной локальной коррозией в местах сварки, стыках и изгибах трубопровода (рис. 1б и 1в). В зонах высокой турбулентности (улитки насоса) обнаружен кавитационный износ металлических поверхностей, обусловленный, в том числе высокими значениями времени устойчивости пены хладагента (рис. 1г). Выявлено низкое значение pH хладагента.

Результаты анализа состава и свойств хладагента приведены в таблице 1 (образец № 1). Высокое содержание продуктов коррозии в составе хладагента свидетельствует об интенсивно протекающих коррозионных процессах в системе. Высокие значения времени устойчивости пены и низкое значение pH хладагента, а также выявленное наличие белков и углеводов свидетельствуют о негерметичности системы и протечках в хладагент охлаждаемой продукции.

Для исправления состояния

системы холодообеспечения с учетом результатов обследования были предложены следующие способы регенерации хладагента и промывки системы:

Полная замена хладагента на новый и промывка системы от накипнокоррозионных отложений (способ наиболее эффективен, но дорогостоящ и требует не менее трех дней на промывку).

Регенерация хладагента без остановки системы (способ наиболее экономичный из числа предложенных, но продолжительность работ может достигать более 30 суток).

Регенерация хладагента производится в три этапа введением реагентов в хладагент с целью связывания, растворенных в хладагенте продуктов коррозии в малоактивные комплексы; их коагуляция; высаживание их на фильтрах, расположенных в байпасах системы.

Регенерация хладагента и промывка оборудования с кратковременной остановкой системы холодоснабжения (способ позволяет экономичнее, чем в первом способе и оперативнее, чем во втором способе, восстановить эффективность холодоснабжения).

Основные показатели описанных выше способов регенерации хладагента и очистки системы холодоснабжения приведены в таблице 2.

По совокупности параметров в конкретных условиях предприятия (доминирующими были стоимость работ в расчете на 1 тонну регенерированного хладагента и время остановки холодоо-



Рис. 1в. Язвенная коррозия воздухоохладителей



Рис. 1г. Кавитационная эрозия поверхности улитки насоса

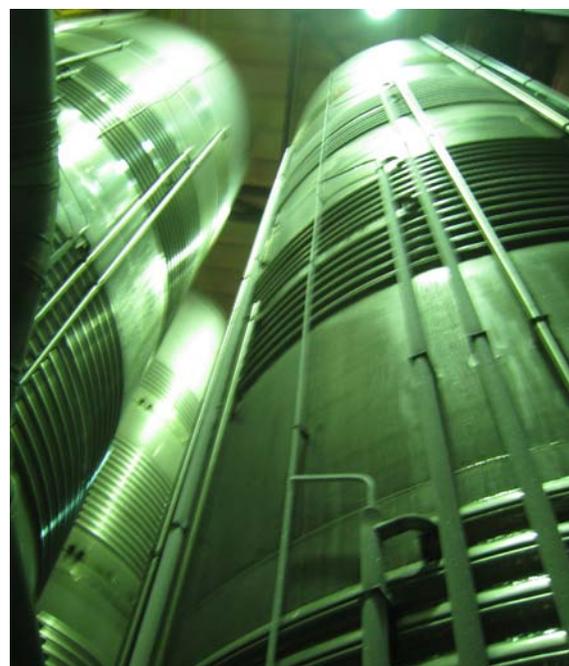


Рис. 2. Цилиндрические емкости объемом 60 м³, которые использовались для сбора и очистки хладагента

Таблица 1. Свойства и состав хладоносителя

Показатель	Норма по ТУ 2422-015-11490846-08	Образец №1 хладоноситель до регенерации	Образец №2 хладоноситель после регенерации до введения в систему	Образец №3 хладоноситель, отработавший в системе семь дней после регенерации
Внешний вид	Прозрачная бесцветная жидкость без осадка	Ржаво-коричневая мутная жидкость с большим количеством осадка, с характерным запахом	Прозрачная жидкость без осадка со слабым характерным запахом	Жидкость коричневого цвета без осадка с характерным запахом
Пропиленгликоль, %	30	32	30	32
$t_{\text{нзж.крит.}}$, °C	-12,8	-14	-12	-14
Плотность ρ_{20} , г/см ³	не ниже 1,031	1,031	1,033	1,034
Ингибитор КПП-ПК, %	3-6	-	-	4,9
Устойчивость пены, с	3	16	2	3
pH	8-10	5,2	8,4	8,0
Индекс рефракции n_D^{20}	**		1,3688	1,3698
Железо (Fe ²⁺ + Fe ³⁺)*, мг/л	80	7000	5,4	44,86

* - результаты получены атомно-абсорбционным методом

** - показатели ТУ 2422-015-11490846-08 не нормируются

Таблица 2. Сравнение основных показателей способов регенерации хладоносителя и очистки системы холодоснабжения от накипно-коррозионных отложений составом СП-ОМ

	Срок проведения комплекса работ, сутки	Период остановки системы, сутки	Стоимость химических материалов, усл. ед.	Коррозионная активность хладоносителя для СТАЛЬ-3 (ГОСТ 380-94), г/м ² в сутки.
1. Замена хладоносителя на новый и промывка системы	4	3	1,0	0,04
2. Регенерация хладоносителя и очистка системы без её остановки	30	0	0,7	0,10
3. Регенерация хладоносителя и промывка системы с кратковременной остановкой системы	7	5	0,4	0,07

беспечения предприятия не более 5 суток) был выбран третий способ.

Выбранная технология была экспериментально отработана в лабораторных условиях ООО «Спектропласт» на емкости 60 литров, имитирующей производственные условия филиала «Шихан» ООО «ОПХ». Первоначально технология предполагала последовательное введение 3-х регенерирующих компонентов в хладоноситель и кратковременное перемешивание каждого по 3-5 мин. После введения третьего реагента хладоноситель должен сутки отстояться. За это время в

емкости проходят процессы коагуляции железосодержащих частиц и их выпадение в осадок. Через сутки примерно 60% очищенного хладоносителя, содержащего в 100 раз меньше посторонних примесей даже без фильтрации, переливается в другую емкость. В очищенный хладоноситель вводятся ингибиторы коррозии, противопенные добавки, стабилизаторы, биоциды и другие целевые добавки. В результате регенерированный хладоноситель восстанавливает свои свойства и пригоден для заправки в систему охлаждения.

Работы по регенерации

предполагают параллельно проведение работ по промывке контура ингибированной кислотой. Для этого через контур, освобожденный от хладоносителя, прокачивается вода, в нее вводится кислотный состав СП-ОМ (ТУ 2458-012-11490846-07) и ингибиторы коррозии. Насосом обеспечивается циркуляция кислотного раствора по контуру. По окончании промывки от накипно-коррозионных отложений кислота нейтрализуется щелочью, а система промывается водой с пассивирующими поверхность оборудования добавками.

Для реализации выбранно-

го варианта регенерации до остановки системы холодообеспечения были подготовлены 4 емкости по 60 м³ (рис. 2), предназначенных для отбора из системы хладоносителя и его очистки, изготовлены и завезены химические компоненты для регенерации хладоносителя, закуплена ортофосфорная кислота и другие компоненты для промывки системы. Проведены инструктажи рабочих, проведен ряд предварительных доработок системы и установлено вспомогательное оборудование.

Первоначально хладоноситель был перекачен (из вторичного контура) в четыре емкости по 45 тонн (рис. 3а). Затем поочередно в каждую емкость начали вводить очищающие реагенты.

Проблемы начались сразу после введения первых компонентов в хладоноситель – не пошли процессы изменения pH, коагуляции и выпадения осадка. В имитирующей емкости в условиях лаборатории комбината, как и в лаборатории ООО «Спектропласт» реакция с теми же компонентами идет, а в рабочих емкостях нет.

В лаборатории ООО «Спектропласт» химики экспериментально определили причину отсутствия реакции между вводимыми регенерирующими составами и хладоносителем в емкости 60 м³. Было выявлено, что штатный перемешивающий насос перемешивает лишь 1/3 нижней части объема 60-ти кубовой емкости (высота 9,0 м, диаметр 2,8 м), т.е. одна из основных причин отсутствия реакции – неэффективное перемешивание насосами реактивов в конкретном крупногабаритном

емкостном оборудовании.

Хладоноситель, вводимый снизу емкости, имеет плотность 1,03 г/см³, а вводимые сверху емкости регенерирующие компоненты имели плотность 1,05 и 1,45 г/см³. Т.е. легкий коагулирующий реагент сопоставим по плотности с хладоносителем и не успевает с ним перемешаться и прореагировать в верхней части емкости, где практически нет перемешивания и где не выставлена необходимая щелочность, так как тяжелый реагент щелочной природы из-за высокой плотности слишком быстро опускался на дно емкости также не успевая прореагировать с содержимым верхних слоев. Неправильный учет масштабного эффекта в условиях неэффективного перемешивания и некорректный подбор плотностей и химических потенциалов компонентов и явилось причиной отсутствия физико-химического взаимодействия реагентов во всей массе 45 тонн в объеме 60 м³.

Для практического решения задачи в создавшихся условиях нами учитывалось, что в химических процессах одновременно действуют два противоположных фактора – энтропийный (TΔS) и энтальпийный (ΔH). Суммарный эффект этих противоположных факторов в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, определяет изменение энергии Гиббса (G):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Процесс химического взаимодействия может протекать при $\Delta G < 0$, иными словами, если энергия Гиббса в ис-



Рис. 3 а. Образец хладоносителя до регенерации, б. Образец хладоносителя после регенерации.

ходном состоянии системы больше, чем в конечном, то процесс принципиально может протекать, если наоборот – то не может.

В условиях неравномерного и неэффективного перемешивания в крупногабаритной емкости решающее значение приобретает соотношение плотностей реагентов и их реакционная способность в системе, оцениваемая по изменению энергии Гиббса.

Установив причину отсутствия взаимодействия компонентов в плохом перемешивании в условиях масштабного эффекта (60 м³) и низкого химического потенциала, нашли решение задачи: как улучшить распределение в объеме реактивов и хладоносителя без дополнительного перемешивания - и экспериментально его опробовали в лаборатории ООО «Спектропласт».

Реакционную способность реагентов в хладоносителе увеличили за счет введения в верхнюю часть емкости кислоты с экспериментально подобранной промежуточной по величине концентрацией и плотностью 1,33 г/см³. Сдвиг кислотно-щелочного баланса путем введения кислоты в щелочную среду позволил

без дополнительного перемешивания решить проблему уменьшения значения ΔG (1) и в результате создание термодинамических условий для прохождения реакции выделения примесей из хладоносителя.

Разработанная технология позволила оперативно (менее чем за 48 часов) в четырех емкостях по 45 тонн исходного хладоносителя (рис. 3а) регенерировать 120 м³ кондиционного хладоносителя (рис. 3б). Остаток хладоносителя в 60 тонн, обогащенный примесями, из четырех емкостей был слит в одну емкость – 60 тонн. В этом осадке содержалось приблизительно 30% продуктов коррозии и посторонних включений. В эту емкость повторно ввели реагенты и оставили на разделение и высаживание тяжелых фракций. За двое суток удалось выделить еще 37 тонн кондиционного хладоносителя и направить его в систему охлаждения.

Недостаток в 23 тонны (потери при регенерации) хладоносителя (180 м³) был оперативно восполнен за счет приготовления нового хладоносителя, а также введения в хладоноситель концентрата противокоррозионных добавок марки КПП-ПК (ТУ2422-014-11490846-07) и корректирующих компонентов. На пятые сутки от начала работ холодильная система предприятия была запущена в работу.

Параллельно регенерации хладоносителя проводилась, по возможности, очистка контура. Надо отметить, что ввиду дефицита времени, обусловленного вышеописанными непредвиденными обстоя-

тельствами при регенерации, промывка системы не была проведена в полном объеме. В результате оставшиеся в системе отложения перешли в новый хладоноситель, что потребует в перспективе усиление контроля за его состоянием и своевременной корректировки состава.

Химический анализ хладоносителя на 7-ой день эксплуатации приведен в таблице 1 (образец №3). Он показал, что содержание продуктов коррозии в хладоносителе до регенерации (образец №1) снизилось более чем на два порядка. Коррозионная активность, время устойчивости пены, pH, концентрация пропиленгликоля, ингибитора коррозии и продуктов коррозии соответствуют норме.

Служба главного инженера филиала «Шихан» ООО «ОПХ» констатировала, что в работе системы холодоснабжения произошли качественные изменения после проведенных работ:

- снизилось энергопотребление холодильной машины на 5% (за счет повышения температуры кипения хладагента на 1,5°С при обеспечении той же температуры хладоносителя); на 15% повысилась скорость охлаждения продукции (за счет большей эффективности теплообмена); из-за меньшей плотности и вязкости хладоносителя на 10% снизилось гидравлическое сопротивление контура;

- прекратились потери хладоносителя из-за протечек, обусловленные коррозионным разрушением контура.

Технологами филиала «Шихан» ООО «ОПХ» после регенерации хладоносителя и частичной очистки контура

была отмечена стабилизация границ температурных полей, требуемых по технологии производства пива, хранения дрожжей, хмеля, солода, сусла и др. Отдельно отмечена возросшая чувствительность к регулированию температурных параметров технологического холода, что позитивно сказалось на качестве конечной продукции предприятия.

Таким образом, теоретически обоснованы, экспериментально подобраны и реализованы в производственных условиях реагенты и технология регенерации хладоносителя, позволяющие в условиях неэффективного перемешивания компонентов в крупногабаритной емкости производить выделение, коагуляцию и осаждение посторонних примесей, содержащихся в хладоносителе. После удаления осадка из емкости остающийся хладоноситель даже без фильтрации является кондиционным по составу и свойствам.

Практически неограниченный ресурс работы регенерированных хладоносителей достигается регулярным проведением мониторинга состояния хладоносителя, который ООО «Спектропласт» проводит без дополнительной оплаты, и, при необходимости производит корректировку состава.

В результате регенерации хладоносителя и очистки системы холодоснабжения филиала «Шихан» ООО «ОПХ» удалось снизить энергопотребление и затраты на обслуживание холодильной машины, повысить качество выпускаемой продукции.