УДК 628.164

Шуриберко М.М.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Гомеля М.Д.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Шаблій Т.О.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ РЕАГЕНТІВ ДЛЯ СТАБІЛІЗАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ ВОДИ

Проведено дослідження оцінки ефективності реагентів щодо стабілізації водних середовищ у разі різних температурних умов. Як стабілізатори накипоутворення використовували відомі та синтезовані реагенти. Для порівняння застосовували оксиетилідендифосфонову кислоту. Серед відомих реагентів досліджували гіпан, карбоксиметилцелюлозу, лимонну та винну кислоти, нітрилтриметилфосфонову кислоту. Синтезовано антискалант метилдисульфонат натрію, перевірено його ефективність.

Ключові слова: *стабілізація води, антискалант, жорсткість води, стабілізаційний ефект.*

В Україні планомірно проводяться та реалізуються заходи з охорони водних ресурсів від забруднення та їх раціональне використання. У промисловості останнім часом широкого поширення набули системи оборотного та повторно-послідовного водопостачання, які показують, наскільки раціонально та ефективно можна використовувати водні ресурси [1, с. 528].

Найбільш прогресивний спосіб збереження водних ресурсів – це оборотне водопостачання. Зважаючи на наявний рівень технологій водопідготовки, можна оцінити максимально можливий коефіцієнт використання оборотної води. У хімічній промисловості, де близько 25% води витрачається як розчинник та екстрагент, він відповідає значенню 0,9–0,92, де навіть при повторному використанні води витрати свіжої води великі і становлять у середньому на 1 т продукції 50–130 м^3. В целюлозно-паперовій промисловості вони сягають 30–200 м^3. Звідси випливає одне з головних завдань у промисловому водоспоживанні – зниження норм споживання і відведення води через впровадження систем оборотного водопостачання і послідовного використання води, перехід виробництва на водозберігаючі (безстічні) технології [2, с. 280].

Підвищувати ефективність використання води в оборотних системах можна як шляхом пом'якшення води, що подається в системи, так і при використанні інгібіторів накипоутворення. Через економічну ситуацію в Україні на діючих підприємствах введення в дію додаткових ліній водопідготовки практично неможливе. Тому перспективним є напрям використання антискалантів та інгібіторів корозії у воді. Головними вимогами до інгібіторів накипоутворення, якщо враховувати великі об'єми води, що використовується в оборотних системах, є забезпечення високої стабільності води при невеликих дозах інгібіторів та невисоких цінах. У зв'язку з цим пошук недорогих, ефективних стабілізаторів накипоутворення у воді є досить актуальним [3, с. 996–1013].

На сьогодні досить актуальною є проблема стабілізаційної обробки води для водоциркуляційних систем охолодження в промисловості та енергетиці. Через підвищення якості водопідготовки знижуються обсяги води, які скидаються під час продування систем, що, в свою чергу, призводять до забруднення природних водойм. Ще одним ключовим фактором є те, що завдяки зменшенню обсягів води, що скидається на

продувку, зменшується забір природної води. Отже, постає питання успішного вирішення проблем стабілізаційної обробки води. Ця проблема вирішується завдяки переходу до замкнутих систем охолодження, захисту трубопроводів від корозії, ресурсозбереження та раціонального використання води, захисту природних водойм від техногенного впливу [4, с. 55–61].

Для вирішення проблем стабілізаційної обробки води застосовуюсь інгібітори. Такі інгібітори, що використовуються в водооборотних системах охолодження, мають не тільки істотно знижувати швидкість відкладення накипу на поверхні теплообмінного обладнання, а й забезпечувати захист металів від корозії [5, с. 158–160].

Найбільш широко оборотне водопостачання застосовується в самих водомістких системах, а саме в системах охолодження в промисловості та енергетиці [6].

У замкненому циклі вода від первинного джерела подається тільки у кількості, необхідній для поповнення безповоротних втрат у системі (на виробничі потреби, випаровування, крапельне винесення і т.п.).

Оборотна система якнайповніше відповідає вимогам водного законодавства про раціональне використання водних ресурсів: зменшення витрати води з джерел, граничне зменшення або повне припинення скидів відпрацьованих і стічних вод у водоймища. Суттєво можна зменшити об'єми водоспоживання в промисловості під час застосування антискалантів.

Інгібітори зменшують кількість відкладень шляхом того, що в об'ємі розчину утворюють дрібні кристали, які залишаються в потоці води і транспортуються ним [7, с. 33–39], а не осідають на поверхні теплообміну. На сьогодні відомі хімічні сполуки, які проявляють ефективні властивості інгібіторів щодо солей жорсткості [8, с. 50; 9, с. 554]: неорганічні полі- і метафосфати, ефіри фосфорної кислоти та їх солі, фосфонові та амінофосфонові кислоти, їх солі, полімерні інгібітори і композиції змішаного типу [10, с. 47–51].

Найбільш поширеними інгібіторами відкладень осадів є поліфосфати та різноманітні фосфонові кислоти [3, с. 996–1013]. Недоліком поліфосфатів є їх здатність до гідролізу при підвищених температурах, стимулювання процесів біообростання. Фосфонові кислоти є дорогими реактивами. Їх висока ціна зумовлена високою вартістю головного компоненту їх синтезу – фосфористої кислоти. Для синтезу інших комплексонів, типу етилендиамінтетраоцтової кислоти, використовують дорогі поліалкіленполіаміни та монохлороцтову кислоту.

Необхідність у розробці нових інгібіторів полягає в тому, що відомі реагенти далеко не зовсім відповідають наявним вимогам. Одні з них малоефективні, інші – нестійкі, а треті – надто дорогі.

Вивчення процесів накипоутворення і корозії металів у системі вода-метал є метою цієї роботи для створення високоефективних інгібіторів корозії і накипоутворення, що будуть забезпечувати надійний захист обладнання і трубопроводів водоциркуляційних систем охолодження і будуть сприяти значному зменшенню рівня водоспоживання в енергетиці і промисловості.

Для досягнення цієї мети було поставлено такі задачі:

– оцінити ефективність ряду реагентів щодо відкладання осаду сульфату кальцію з розчинів;

– дослідити процеси стабілізації модельних розчинів, близьких за складом до концентратів зворотньоосмотичного опріснення морської води, щодо осадковідкладень при використанні різноманітних антискалантів;

– визначити можливість застосування відомих та синтезованих реагентів для стабілізації водних розчинів при підвищених температурах.

У роботі було використано відомі та синтезовані реагенти. Для порівняння за ефективністю застосовували відомий антискалант – оксиетилідендифосфонову кислоту (ОЕДФК). Серед відомих реагентів були досліджені гіпан, карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), лимонна та винна кислоти, нітрилтриметилфосфонова кислота (НТМФК) та синтезований нами антискалант – метилдисульфонат натрію (МДСН-Ф).

Антискалант МДСН-Ф синтезували із сульфіту натрію та формальдегіду. Для підкислення розчину до нейтрального використовували ОЕДФК.

Як середовища використовували водопровідну воду ($Ж_{поч}$ = 4,2 мг-екв/дм^3), модельний розчин сульфату кальцію, який отримували змішуванням рівних частин розчинів хлориду кальцію, з концентрацією 300 мг-екв/дм^3, та сульфату натрію з такою самою концентрацією (зрештою, отримували розчин з концентрацією сульфату кальцію 150 мг-екв/дм^3, при цьому концентрація хлориду натрію також сягала 150 мг-екв/дм^3). Крім того, для оцінки ефективності антискалантів при зворотньоосмотичному знесоленні води використовували модельний розчин, близький за складом до концентрату, що утворився б при зворотньоосмотичному знесоленні води з Азовського моря.

Для проведення досліджень з оцінки ефективності стабілізаторів накипоутворення використовувався модельний розчин, який містив Ca^{2+}, Na^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-} в концентрації 150 мг-екв/дм^3. Інгібітори вносили в розчин $CaCl_2$ перед його змішуванням із розчином Na_2SO_4. Реагенти застосовували в концентраціях: 0, 5, 10, 20, 30, 50 мг/дм^3. Дослід проводився протягом 48 годин при температурі 25 ºС. Послідовність приготування модельної суміші була така: до 50 см^3 розчину додавали певну дозу антискаланта, після перемішування додавали 50 см^3 розчину. Після закінчення експозиції пробу води відфільтровували та визначали в ній залишкову жорсткість.

Розрахунок стабілізаційного ефекту (СЕ, %) проводили за такою формулою [4, с. 55–61]:

$$CE = \left(1 - \frac{\Delta Ж_i}{\Delta Ж}\right) \cdot 100 \ , \qquad (1)$$

де $\Delta Ж_i$ – різниця між вихідним значенням $Ж_0$ і виміряним значенням після нагрівання жорсткості в присутності інгібітора $Ж_i$, мг-екв/дм^3; $\Delta Ж$– різниця між вихідним значенням $Ж_0$ і виміряним значенням жорсткості після нагрівання в пробі без інгібітору Ж, мг-екв/дм^3.

У разі стабілізаційної обробки високомінералізованих розчинів, що містили іони кальцію та сульфат-іони, найефективнішим стабілізатором накипоутворення виявився НТМФК.

За концентрації НТМФК 5 мг/дм^3 залишкова жорсткість зменшувалася лише зі 150 мг-екв/дм^3 до 143 мг-екв/дм^3. Ця концентрація НТМФК є оптимальною, бо при подальшому її збільшенні залишкова жорсткість тримається практично на постійному рівні.

Варто зазначити, що інші інгібітори значно поступались НТМФК. Так карбоксиметицелюлоза (КМЦ) та гіпан вели себе однаково, тобто з ростом їх концентрації збільшувалася залишкова жорсткість розчину. У діапазоні концентрацій 5–30 мг/дм^3 значення залишкової жорсткості в разі використання КМЦ були вищі за гіпан, хоча за концентрації 50 мг/дм^3 вони стали майже однаковими, 139,5 та 137 мг-екв/дм^3 відповідно.

Як стабілізатор лимонна кислота при малих концентраціях (5–10 мг/дм^3) працює неефективно. Максимальне значення залишкової жорсткості розчину (105 мг-екв/дм^3) було досягнуто за концентрації реагенту 20 мг/дм^3. При подальшому збільшенні концентрації лимонної кислоти цей реагент втрачає свої стабілізаційні властивості, залишкова жорсткість розчину зменшується до 88 мг-екв/дм^3 при дозі інгібітора 50 мг/дм^3.

Майже однаково себе проявили відомий стабілізатор накипоутворення ОЕДФК та синтезований нами інгібітор МДСН-Ф. Ці реагенти працюють лише при високих концентраціях, на рівні 50 мг/дм^3. Крім того, було виявлено, що залишкова жорсткість розчину в разі використання ОЕДФК при малих концентраціях була навіть нижчою за холості проби. Так залишкова жорсткість розчину в холостій пробі становила 55 мг-екв/дм^3, а при застосуванні ОЕДФК в концентраціях 5–30 мг/дм^3 вона коливалася в межах 50–51,8 мг/дм^3.

У цілому величини стабілізаційних ефектів різних реагентів пропорційні значенням залишкової жорсткості оброблених розчинів. У такому разі кращі результати були отримані при використанні НТМФК. Стабілізаційний ефект при її використанні сягав 92% при дозі 5 мг/дм^3 та 100% – при дозі 10 мг/дм^3.

Синтезований інгібітор МДСН-Ф проявив себе в сульфатних розчинах неефективним за концентрацій до 10 мг/дм^3. У разі збільшення концентрації стабілізаційний ефект підвищився до 43,2%.

Під час стабілізації водопровідної води використані реагенти, окрім гіпана, були досить ефективними. Залишкова жорсткість в усіх пробах води вже при концентрації інгібіторів 0,5 мг/дм^3 почала зростати.

При концентрації 1 мг/дм^3 стабілізатори ОЕДФК, МДСН-Ф мали найбільші значення залишкової жорсткості (4,1 мг-екв/дм^3 та 3,5 мг-екв/дм^3 відповідно). Крім того, зі збільшенням їх концентрацій вони поводили себе однаково, тобто залишкова жорсткість знизилась до певного рівня і такою залишалася.

Стабілізатор гіпан проявив себе дещо інакше: найбільшого значення залишкової жорсткості було досягнуто при концентрації інгібітора 2 мг/дм^3, після чого почався різкий спад.

Порівняно неефективним при малих концентраціях виявився стабілізатор КМЦ, але вже при концентрації 10 мг/дм^3 залишкова жорсткість води різко зросла до рівня НТМФК (4 мг-екв/дм^3). А що стосується самого НТМФК, то зі зростанням його концентрації збільшувалася залишкова жорсткість води, і при концентрації інгібітора 5 мг/дм^3 досягла максимуму (4,2 мг-екв/дм^3), а далі почала повільно спадати.

Високу ефективність стабілізації водопровідної води до осадовідкладень, як показали дослідження, забезпечили більшість інгібіторів. Яскраво виражено зростання стабілізаційного ефекту антискаланта НТМФК, який за концентрації 5 мг/дм^3 досяг 100%, однак за більшої концентрації інгібітора стабілізаційний ефект знизився до 83–89%.

Стабілізаційний ефект відомого інгібітора ОЕДФК та синтезованого МДСН-Ф мав порівняно однаковий характер. За концентрації 1 мг/дм^3 він дося максимального значення: ОЕДФК – 94,4% та МДСН-Ф – 61%. Далі стабілізаційний ефект антискалантів суттєво знизився.

Якщо розглядати інгібітори гіпан та КМЦ, то вони поводяться не так, як інші. Гіпан порівняно добре працює лише за концентрації 2 мг/дм^3, при цьому стабілізаційний ефект становить 61%. З подальшим збільшенням концентрації гіпану стабілізаційний ефект не спостерігається. Інгібітор КМЦ виявився ефективним лише при великих його концентраціях, тобто при концентрації 10 мг/дм^3 стабілізаційний ефект становив 89%.

Також були проведені дослідження щодо визначення ефективності лимонної та винної кислот як стабілізаторів накипоутворення при підвищених температурах. Однак вони не показали позитивних результатів у цих умовах.

Щодо оцінки ефективності антискалантів у модельному розчині, близькому за складом до концентратів, що утворюються під час зворотньосмотичного опріснення морської води, результати були неоднозначними. Проблемою було те, що жорсткість у модельному розчині без інгібіторів при зберіганні протягом двох діб практично не змінювалась. Сумарне зниження жорсткості, порівняно з теоретично розрахованим значенням, досягало 14 мг-екв/дм^3, що не більше 15% від вибраного рівня жорсткості. Тому на отримані результати значною мірою впливала похибка в проведенні аналізів. Очевидно, для більш точного визначення ефективності інгібіторів у подальшому будуть вибрані більш жорсткі умови щодо стабільності розчину.

Відомий антискалант ОЕДФК загалом характеризувався невисоким значенням стабілізаційного ефекту – до 50% при дозах від 5 до 50 мг/дм^3. Дещо вищу ефективність мав інший фосфонатний інгібітор НТМФК. При його використанні було досягнуто стабілізаційного ефекту на рівні 28–53%, при чому кращі результати отримано при менших дозах інгібітору. Значно вищою була ефективність цих інгібіторів по стабілізаційному ефекту по іонах кальцію. Саме вони здатні утворювати нерозчинні карбонати та сульфати. Так, по кальцію стабілізаційний ефект для ОЕДФК сягав 36,4–90,9%, для НТМФК – 36–80%, а при дозі 5 мг/дм^3 сягав 63,6%.

Зазвичай у зворотньоосмотичному опрісненні води використовують антискаланти, що містять як функціональні карбоксильні групи. Частіше за все, це олігомери акрилової, метакрилової кислот та інші такі сполуки. Тому нами були використані як інгібітори винна та лимонна кислоти, а також гіпан (гідролізований поліакрилонітріл) та гідролізований поліакриламід (ПАА), карбоксиметилцеллюлоза, які також є полікарбоксильними сполуками.

Із розглянутих речовин лише винна та лимонна кислота забезпечували задовільну ефективність. За загальною жорсткістю стабілізаційний ефект для них сягав 60–70%, а за кальцієм сягав 91%. Застосування гіпану, гідролізованного ПАА та карбоксиметилцеллюлози було неефективним у цій серії дослідів.

Висновки. У роботі було проведено дослідження оцінки ефективності реагентів щодо стабілізації водопровідної води та модельних розчинів при різних температурних умовах.

Визначено ефективність ряду реагентів щодо відкладання осаду $CaSO_4$ із концентрованих розчинів. Високу стабільність розчинів забезпечує стабілізатор накипоутворення НТМФК, який ефективно працював вже за низьких концентрацій. Стабілізаційний ефект за концентрації 10 мг/дм^3 досяг 100%. Прямопропоріційна залежність залишкової жорсткості від дози реагенту була виявлена в інгібіторів КМЦ та гіпан.

Проведено оцінку можливості застосування відомих та синтезованих реагентів для стабілізації води при підвищених температурах. Стабілізатори накипоутворення проявили себе досить ефективно. Вже за малих концентрацій (0,5 мг/дм^3) залишкова жорсткість при використанні усіх інгібіторів, за винятком гіпану, була досить високою. Кращими були інгібітори КМЦ та НТМФК. 100% стабілізаційний ефект було досягнуто для стабілізатора НТМФК за концентрації 5 мг/дм^3. КМЦ при концентрації 10 мг/дм^3 забезпечує стабілізаційний ефект на рівні 89%.

Список літератури:

1. Зінь Е.А. Регіональна економіка: підручник. К.: «ВД «Професіонал», 2007. 528 с.
2. Іванов С.В., Манчук Н.М., Борсук П.С. Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси: навч. посібник. Київ: НАУ, 2010. 280 с.
3. Пилипенко А.Т., Вахнин И.Г., Максин В.И. и др. Методы предотвращения накипеобразования при опреснении соленых вод. Химия и технология воды. 1991. № 11. С. 996–1013.

4. Рудковская Е.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Разработка стабилизаторов накипеобразования для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения. Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості. 2011. № 4 (40). С. 55–61.

5. Тыр С.Г., Бобошко З.А., Глушко И.Д. Оценка эффективности ингибиторов в средах оборотного водоснабжения. Защита металлов. 1993. № 29 (1). С. 158–160.

6. Применение ингибиторов в системах водоподготовки на основе обратноосмотических установок. URL: http://www.mediana-filter.com.ua/water_ingibitor_use.html (дата обращения: 25.01.2018).

7. Goeldner R.W. Scale control inhibitor performance at 100 ºC under boiling conditions. WSIA J. 1983. № 2. P. 33–39.

8. Емков А.А. Методы борьбы с отложениями неорганических солей в оборудовании подготовки нефти. М.: ВНИИОЭНГ, 1988. 50 с.

9. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов: учебник. М.: Химия, 1988. 554 с.

10. Рудковская Е.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Оценка эффективности стабилизаторов накипеобразования для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2011. № 6. С. 47–51.

ИССЛЕДОВАНИЯ И ОЦЕНКА ЭФФЕКИВНОСТИ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

Проведена оценка эффективности реагентов по стабилизации водных растворов при различных температурных условиях. Как стабилизаторы накипеобразования использовали известные и синтезированные реагенты. Для сравнения применяли оксиэтилидендифосфоновую кислоту. Среди известных реагентов исследовали гипан, карбоксиметилцеллюлозу, лимонную, винную, нитрилтриметилфосфоновую кислоты. Синтезирован антискалант метилдисульфонат натрия, проверена его эффективность.

Ключевые слова: *стабилизация воды, антискалант, жесткость воды, стабилизационный эффект.*

RESERCH AND EVALUATION OF REAGENT EFFICIENCY FOR STABILIZING WATER TREATMENT

The problem of stabilizing treatment of water for cooling systems in the energy industry and is very relevant. With increasing water quality will reduce the volume of water discharged during purging systems. And this, in turn, leads to a reduction in the pollution of natural water bodies. In this work used known and synthesized reagents. Oxyethylidenediphosphonic acid was used to compare the efficacy of antiscalants. Among the known reagents were investigated gipan, carboxymethylcellulose, citric and tartaric acid, nitriletrimethylphosphonic acid. A study evaluating the effectiveness of agents to stabilize the tap water and model solutions with different mineralization under different temperature conditions. Efficiency on a number of agents delaying CaSO4 scale from concentrated solutions. The evaluation of the possibility of using known and synthesized reagents for stabilization of water at higher temperatures was investigated. Tartaric and citric acid are relatively effective stabilizers in concentrates reverse osmosis seawater desalination. A new inhibitor of precipitation of sodium methyldisulfonate on the basis of sodium sulfite and formaldehyde was synthesized and its effectiveness was evaluated.

Key words: *stabilization of water, antyskalant, water hardness, stabilizing effect.*