

ВЫБОР ИНГИБИТОРА МИНЕРАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В СИСТЕМАХ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

© 2014 г. Б.Н. Дрикер¹, А.И. Мурашова¹, А.Г. Тарантаев¹,
А.Ф. Никифоров²

¹ Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

Ключевые слова: водные ресурсы, оборотные системы, минеральные отложения, ингибиторы, органофосфонаты, полимеры, зародышеобразование, дисковый электрод, водопотребление.



Б.Н. Дрикер



А.И. Мурашова



А.Г. Тарантаев



А.Ф. Никифоров

Предложены критерии выбора реагентов на основе органофосфонатов для обработки воды в системах оборотного водоснабжения промышленных предприятий. Разработан способ определения оптимальной дозы реагентов для уменьшения количества минеральных отложений в воде разного состава. Показана экономическая и экологическая целесообразность применения реагентов на основе органофосфонатов в промышленном водоснабжении.

Перспективным решением проблемы сокращения водопотребления является организация на промышленных предприятиях систем оборотного водоснабжения. Эксплуатация оборотных систем предприятий показывает, что эффективность их работы снижается из-за коррозии, солеотложений, биообрастаний, приводящих к значительному перерасходу энергетических и водных ресурсов. Наиболее эффективным и доступным способом предотвращения коррозии, солеотложений, биообрастаний в оборотных системах является реагентная обработка воды. Данный способ не требует значитель-

ных капитальных вложений, узлы приготовления и дозирования реагентов просты и надежны в эксплуатации [1].

Наиболее часто в качестве таких реагентов используют органофосфонаты (ОФ), относящиеся к классу комплексонов низкомолекулярные полимеры на основе полиакриловой, полималеиновой, полиметакриловой кислот (молекулярная масса не более 10 000).

Российские (ПО «Химпром», ХК «Нитон» и др.) и зарубежные компании («Nalco», «QuilineChemie» и др.) предлагают широкий ассортимент реагентов для этих целей. Потребитель, сталкиваясь с проблемой выбора реагентов, руководствуется критериями экономичности и функциональности. Цена и рекомендуемые концентрации являются для потребителя и тендерных комиссий основными критериями выбора. Если вопрос цены, в принципе, не вызывает возражений (хотя в ряде технических условий содержание основного вещества – действующего начала, определяется по «сухому остатку»), то критерий «эффективность» можно поставить под сомнение по ряду причин:

- не учитывается качество используемой природной воды и примеси, оказывающие влияние на ее стабильность;
- высокий уровень концентраций реагентов, рекомендуемых для испытаний в статических условиях, не позволяет их объективно сопоставить;
- понятие «эффективность» заменяется на термин «комплексообразующая способность», который ничего не говорит потребителю о возможностях применения.

Таким образом, поставщик/производитель и потребитель решают прямо противоположные задачи. Первый стремится продать побольше продукции и подороже, второй – получить максимально положительный результат при минимальных затратах на приобретение и применение реагентов.

Цель данной работы – разработка методологических основ выбора реагентов для предотвращения отложений в системах теплоэнергетики, оборотных системах охлаждения. Минеральные отложения в таких системах представляют в основном карбонат кальция в различных модификациях. Однако для предварительной сравнительной оценки эффективности различных реагентов целесообразно использовать в качестве объекта исследований сульфат кальция. Это значительно удобнее для сравнительной оценки эффективности: более высокая растворимость (2,2–2,4 г/л), независимость от растворенных в воде газов, в частности, углекислоты, возможность получения стабильных пересыщенных растворов сливанием соответствующих солей или из полугидрата сульфата кальция. Важно и то, что определяющим фактором эффективности реагента служит катион, а не анион.

Образование минеральных отложений является следствием кристаллизации из пересыщенных растворов. Сам же процесс кристаллизации доста-

точно условно можно разделить на две основные стадии: зародышеобразование и рост кристаллов. Обе стадии неразрывно связаны между собой и протекают одновременно. Однако именно зародышеобразование является определяющим фактором кристаллизации и влияния на этот процесс различных реагентов [2]. Скорость гомогенного зародышеобразования описывается уравнением Гиббса–Фольмера

$$\beta = A \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3R^3 T^3 \rho^2 \ln^2 S} \right], \quad (1)$$

где σ – удельная работа по образованию зародыша критического размера (удельная поверхностная энергия, мДж/м²);
 M – молекулярная масса кристаллизующейся соли;
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
 T – температура;
 K, ρ – плотность соли, г/см³;
 S – относительное пересыщение, равное отношению начальной концентрации к равновесной. По величине σ рассчитывается в соответствии с уравнением Оствальда–Фрейндлиха радиус кристаллического зародыша (r , нм)

$$r = \frac{2\sigma M}{RT \ln S}. \quad (2)$$

Порядок реакции зародышеобразования рассчитывается из уравнения Христиансена–Нильсена

$$\beta = k \Delta C^n, \quad (3)$$

где $\Delta C = C_{\text{исх}} - C_p$ – порядок реакции; k – константа скорости.

Взаимосвязь скорости зародышеобразования (β) и периода индукции ($t_{\text{инд}}$) экспериментально проверена в [1] и может быть представлена в виде

$$\beta = 1/t_{\text{инд}}. \quad (4)$$

После подстановки (4) в уравнения (1), (3) и логарифмирования получим:

$$\ln t_{\text{инд}} = \ln A + \frac{16\pi \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{3R^3 \cdot T^3 \cdot \rho^2 \cdot \ln^2 \cdot S}; \quad (5)$$

$$\ln t_{\text{инд}} = \ln k + n \ln C_1. \quad (6)$$

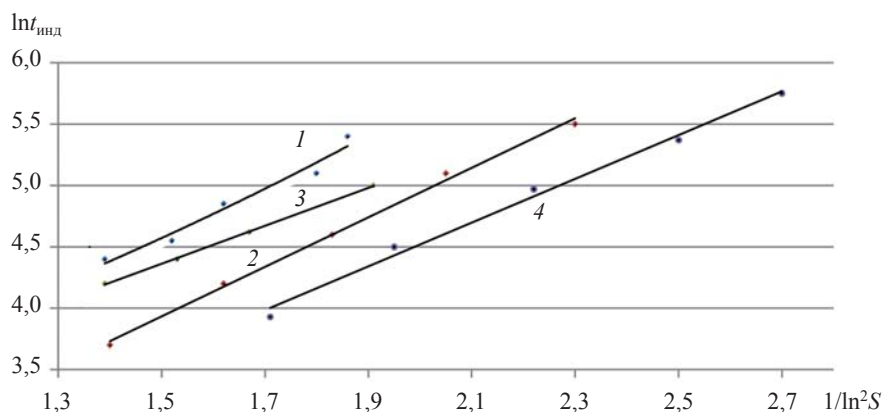


Рисунок. Определение удельной поверхности энергии зародышеобразования сульфата кальция в присутствии: 1 – ГМДФ; 2 – ДТДФ; 3 – ЭДФ; 4 – НДФ.

Таким образом, построив график зависимости $\ln t_{\text{инд}} - 1/\ln^2 S$ (см. рисунок) при различных концентрациях пересыщенных растворов, можно рассчитать значения σ и n , а по значению σ радиус критического зародыша – r . Очевидно, что чем больше эти значения, тем выше эффективность рассматриваемых реагентов.

В качестве примера в табл. 1 приведены рассчитанные значения параметров зародышеобразования для реагентов – органофосфонатов, наиболее часто входящих в состав композиций, используемых для предотвращения отложений: нитрилтриметиленфосфоновая кислота (НТФ); этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота (ЭДФ); диэтилентриаминпентаметиленфосфоновая кислота (ДТДФ); гексаметилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота (ГМДФ).

Таблица 1. Влияние органофосфонатов на кинетические параметры зародышеобразования сульфата кальция ($t = 40$ °С)

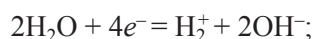
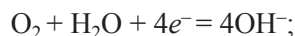
Реагент	Концентрация реагента, мг/л	Порядок реакции зародышеобразования, n	Удельная поверхностная энергия σ , мДж/м ²	Радиус критического зарода r , нм
НТФ	1,0	6,0	8,3	4,3–6,2
ЭДФ	1,0	8,2	9,8	5,1–6,4
ДТДФ	0,7	13,3	12,8	6,7–8,0
ГМДФ	0,25	14,1	13,3	6,8–8,3

Из представленных в табл. 1 данных следует, что эффективность реагентов возрастает с увеличением числа функциональных групп (НТФ–ДТПФ) и длины углеводородного радикала (ЭДФ–ГМТД), соединяющих алкил-фосфоновые группы. Очевидно, что используемые для оценки эффективности реагентов критерии позволяют надежно их дифференцировать.

После оценки реагента необходимо осуществить оптимизацию его применения в конкретной технологической системе с учетом качества воды и температурного режима. По мнению авторов статьи, эту часть работы целесообразно выполнять методом вращающегося дискового электрода [3].

Электрод в форме диска, вращающийся в жидкости, отличается важной особенностью – его поверхность является равноудаленной в диффузионном отношении. Это свойство вращающегося дискового электрода сделало его уникальным инструментом для исследования физико-химических процессов в перемешиваемой жидкости. По этой причине использование дискового электрода для определения интенсивности образующихся отложений и эффективности реагентной обработки воды представляется весьма целесообразным, так как изменение конфигурации оборудования, диаметра трубопроводов, а следовательно, гидродинамических условий его эксплуатации не имеет значения.

Поскольку обычно отложения в системах оборотного водоснабжения, теплоэнергетики представляют собой карбонат кальция, то при использовании вращающегося дискового электрода в качестве катода, осаждение на нем карбоната кальция происходит в результате реакций:



Из реакций видно, что вследствие подщелачивания прикатодного слоя на катоде образуются отложения карбоната кальция. По количеству образовавшихся отложений можно судить о стабильности воды, ее склонности к образованию отложений.

Рабочим электродом является катод, изготовленный из стали Х18Н9Т, площадью 9 см². Такая площадь обеспечивает достаточную точность определения количества образовавшихся в электроде отложений. При строгой гидродинамике процесса, которую позволяет создать вращающийся дисковый электрод, толщина диффузионного слоя становится функцией угловой скорости вращения диска, которая составляет 1400 об/мин. Оптимальными условиями, обеспечивающими относительную погрешность

5–7 %, является плотность тока 1,5–2,0 мА/см². Анод такой же площади, изготавливаемой из любого инертного материала, например, графита, платины. Питание электродов осуществляется по гальваностатической схеме, что обеспечивает прохождение через раствор одного и того же количества электричества. При этом создаются необходимые условия для постоянной движущей силы процесса образования отложений на электроде. Время экспозиции зависит от качества обрабатываемой воды и варьируется в интервале от 30 до 120 мин.

Отложения, образовавшиеся на поверхности электрода после окончания экспозиции, растворяют в 0,1 н растворе HCl и определяют количество кальция по стандартной методике комплексонометрического определения.

В качестве примера в табл. 2, 3 приведены условия оптимизации обработки воды с использованием различных реагентов для систем оборотного водоснабжения Челябинского цинкового завода (ЧЦЗ) и ПО «Балхашцветмет».

Таблица 2. Качество используемой воды

Показатель качества	Челябинский цинковый завод (ЧЦЗ)	ПО «Балхашцветмет»
рН	8,0	8,53
Жесткость кальция, мгэquiv/дм ³	2,6	2,4
Щелочность, мгэquiv/дм ³	3,6	4,7
Магний, мг/дм ³	22,7	100,9
Железо, мг/дм ³	0,19	0,1
Сухой остаток, мг/дм ³	220	1792
Хлориды, мг/дм ³	23,46	298
Сульфаты, мг/дм ³	41,7	604

Таблица 3. Эффективность ингибирования образования отложений

Реагент	Концентрация реагента, мг/дм ³	Челябинский цинковый завод (ЧЦЗ)	ПО «Балхашцветмет»
ИОМС (ТУ 2439-369-05763441-2003)	0,4	38,5	40,2
	0,8	67,0	64,5
	1,2	78,0	79,0
	1,6	86,0	89,0
	1,8	91,5	92,5
ИОМС-2 (ТУ 2458-130-16670872-2007)	0,4	45,0	44,0
	0,8	71,0	72,5
	1,2	90,5	91,0
	1,4	94,5	96,0

Эффективность ингибирования отложений рассчитывается по формуле

$$A, \% = \frac{m_{кч} - m_p}{m_k} \cdot 100 \%, \quad (7)$$

где m_k – количество отложений в контрольном опыте, мг;

m_p – количество отложений в опыте с реагентом, мг.

За эффективную оптимальную дозировку принимается концентрация, при которой A (эффективность) составляет не менее 90 %, что соответствует уменьшению отложений не менее, чем в 10 раз.

Из данных, представленных в табл. 3, следует, что используемые методология и методики оценки эффективности позволяют оптимизировать условия обработки воды с целью предотвращения отложений. При использовании реагентов ИОМС и ИОМС-2 при обработке воды разного состава оптимальная доза составляет 1,8 и 1,4 мг/дм³ соответственно. Применение реагентов позволит сократить водопотребление промышленных предприятий на 2–3 % в сутки [4]. При стоимости отечественных реагентов в диапазоне 50–100 тыс. руб. за тонну товарного продукта сокращаются затраты на приобретение реагентов примерно на 20 %. С учетом того, что крупные металлургические компании затрачивают на реагенты, предназначенные для обработки воды миллионы долларов в год, это приводит к весьма существенной экономии.

Следует отметить, что применяемая в настоящее время система дозирования «3D Trassar» и сложный состав предлагаемых композиций реагентов не позволяют в должной степени оценить эффективность обработки водных систем. «Купоны», помещаемые в обрабатываемую воду, контролируются не чаще, чем раз в месяц. При использовании рассматриваемой методологии корректировку обработки можно провести в течение 1–2 дней.

Таким образом, в качестве критериев для выбора оптимальных реагентов обработки оборотной воды промышленных предприятий предложены порядок реакции зародышеобразования, удельная поверхностная энергия и радиус критического заряда. Использование вращающегося дискового электрода позволяет определить оптимальную концентрацию реагента для предотвращения минеральных отложений и проводить корректировку режима обработки воды в течение 1–2 дней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дриккер Б.Н., Микрюков А.В., Тарантаев А.Г. Опыт и перспективы применения композиций на основе органофосфонатов в металлургии и энергетике. Инновационные технологии в системах производственного водоснабжения. Сборник статей. Екатеринбург: ООО НПФ «Эко-проект», 2013. С. 153–157.

2. Дрикер Б.Н. Предотвращение минеральных отложений и коррозии металла в системах водного хозяйства с использованием фосфорсодержащих компонентов: дис. д-ра техн. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1991. 453 с.
3. Авторское свидетельство № 1536335 кл. МКИ⁴С01 27/30. Способ определения стабильности воды / Б.Н. Дрикер, С.М. Простаков, Г.М. Другова и др. Бюл. № 2. 1990.
4. Сталинский Д.В., Эпштейн С.И., Музыкаина З.С. Эффективные системы водоснабжения, очистки промышленных и хозяйственно-бытовых стоков // Экология и промышленность. 2012. № 4. С. 4–9.

Сведения об авторах:

Дрикер Борис Нутович, д-р техн. наук, профессор, кафедра общей и неорганической химии, Институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»; e-mail: BNDriker70191@mail.ru

Мурашова Алена Игоревна, магистрант, кафедра физико-химической защиты биосферы, Институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»; e-mail: Alenamuga@mail.ru

Тарантаев Александр Георгиевич, инженер, кафедра общей и неорганической химии, Институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»; e-mail: BNDriker70191@mail.ru

Никифоров Александр Федорович, д-р хим. наук, профессор, кафедра радиохимии и прикладной экологии, Физико-технологический институт, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»; e-mail: av.voronina@mail.ru