

УДК 66.097.8

*Д. В. ЧЕРЕДНИЧЕНКО, П. Д. ВОРОБЬЁВ, А. Д. ВОРОБЬЁВ, И. В. ШЕСТАК, Н. П. КРУТЬКО***ИНГИБИТОРЫ ОТЛОЖЕНИЙ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ И КОРРОЗИИ
ДЛЯ ВОДООБОРОТНЫХ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 29.05.2013)*

В охладительных водооборотных системах любого промышленного предприятия возникают проблемы, связанные с минеральными и биологическими отложениями, коррозией на поверхности контакта воды с элементами охлаждающей системы. Это влечет за собой нарушение технологических режимов, уменьшение эффективности теплопереноса, повышение энергозатрат производства и быстрый износ технологического оборудования.

Одним из эффективных способов решения проблемы осадкообразования и коррозии в водооборотных системах является применение специальных химических реагентов, ингибирующих негативные процессы. Впервые специальные реагенты для обработки оборотной воды использовались в 30–40-е годы XX столетия [1]. Тогда проблема образования отложений на поверхностях теплообменного оборудования не имела принципиального значения в связи с широким использованием подкисления и особенностями проектирования оборотных систем в проточном режиме, что предусматривало применения огромного количества «подпиточной» воды. Основной целью являлось предотвращение коррозии оборудования и наиболее широко в реагентной обработке оборотной охлаждающей воды использовали бихромат калия, сульфат цинка и меди. В настоящее время эти реагенты имеют ограниченное применение в связи с загрязнением водных объектов катионами тяжелых металлов, а также низкой эффективностью.

В более поздний период (в 1970-х годах) в связи с ужесточением экологических требований к составу стоков и существенным повышением затрат на использование природных ресурсов были разработаны принципиально новые подходы к обработке оборотных систем [2, 3]. С целью снижения объемов стоков и расхода подпиточной воды эксплуатацию оборотных циклов стали осуществлять при повышенных коэффициентах упаривания (КУ). С технической точки зрения КУ показывает, какое количество воды используется в цикле повторно, т. е. характеризует эффективность использования воды в водооборотном цикле (ВОЦ) предприятия: чем выше данный показатель, тем более экономично и эффективно используются водные ресурсы [4]. Поскольку повышение КУ приводит к интенсивному образованию солей кальция и магния, для ингибирования процессов накипеобразования начали применять неорганические соединения фосфора – полифосфаты. Использование полифосфатов позволяло в 1,5 и более раз увеличить КУ и, как следствие, в несколько раз снизить объемы подпиточной воды и стоков.

Следующий этап развития программ стабилизационной обработки воды характеризуется широким внедрением органофосфатов (фосфонатов) – солей оксиэтилидендифосфоновой, нитрилтриметилфосфоновой кислот и других фосфорсодержащих соединений [5, 6]. Использование фосфонатов позволило добиться стабильной работы оборотных циклов без образования коррозии и отложений при значениях КУ около 2 и показателе стабильности оборотной воды (индексе Ланжелье (LSI) 2–2,2. Дальнейшее повышение КУ существенно увеличивает риск образования нерастворимых солей и продуктов их гидролиза.

В настоящее время все более широкое распространение получают реагенты нового поколения – водорастворимые полимеры, в том числе совместно с органофосфатами. Применение та-

ких реагентов позволяет решить комплекс важных технических задач: увеличить КУ до значений 2,5–3 (LSI 2,75–3); существенно снизить затраты на очистку стоков от соединений фосфора; увеличить эффективность стабилизационной обработки воды в ВОЦ предприятий.

Предприятия нефтехимической отрасли Республики Беларусь для обеспечения необходимого температурного режима технологических установок используют огромные объемы воды. Разработка и внедрение современных программ стабилизационной обработки оборотной воды и реагентных режимов являются одной из наиболее актуальных проблем развития предприятий. Эффективность ингибирующего действия реагентов определяется большим числом взаимозависимых факторов: свойствами воды, технологическими параметрами ВОЦ, которые требуют постоянного контроля по показателям электропроводности, pH, температуры, жесткости и щелочности, расходу воды и реагентов.

Цель данной работы – исследование влияния органофосфатов и полиакрилатов на образование и седиментационную устойчивость осадка карбоната кальция и разработка нового реагентного режима на основе органофосфатов и полиакрилатов для стабилизационной обработки оборотной воды на примере водооборотного цикла предприятия «Завод горного воска» (г. Свислочь, Беларусь).

Экспериментальная часть. В работе использовали натриевые соли полиакриловой кислоты (ПАК) с молекулярной массой (ММ) 2000, 5000, 8000 и 20000, сульфомодифицированные производные полиакриловой кислоты (СПАК) с ММ 5000, натриевую соль оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФNa) и нитрилотриметилфосфоновой (НТФNa) кислот (производство Merck), которые использовали без дополнительной обработки.

Для исследования эффективности ингибирующего действия реагентов в отношении образования солей жесткости использовали лабораторную установку «РМАС» (Великобритания), моделирующую процесс накипеобразования в динамических условиях (рис. 1). Исследуемая вода из емкости (1) с помощью перистальтического насоса (2) нагнетается в термостат установки. Нагретая вода поступает в металлический капилляр ($d = 0,1$ см) (4) и затем подается в верхнюю часть градирни (5). Поток воздуха, проходящий через градирню, вызывает испарение исследуемой воды. Охлажденная в градирне вода снова поступает в цикл. При этом концентрация солей в растворе увеличивается и при достижении некоторой пороговой концентрации начинается интенсивный процесс осаждения карбонатов. Увеличение отложений на стенках капилляра фиксируется дифференциальным манометром (3) модельной установки и позволяет проводить оценку скорости процесса осадкообразования и эффективности ингибиторов.

Интервал времени (τ), в течение которого образуется осадок в капилляре, приводящий к скачкообразному увеличению дифференциального давления от нуля до определенной величины, использовали в качестве относительного показателя, характеризующего эффективность реагентов как ингибиторов осадкообразования. Чем больше интервал времени, в течение которого осадок не образуется и скачка давления не наблюдается, тем более эффективен реагент и оптимальна его концентрация в системе. Управление лабораторной модельной установкой и анализ экспериментальных данных осуществляется с помощью специально разработанного программного обеспечения.

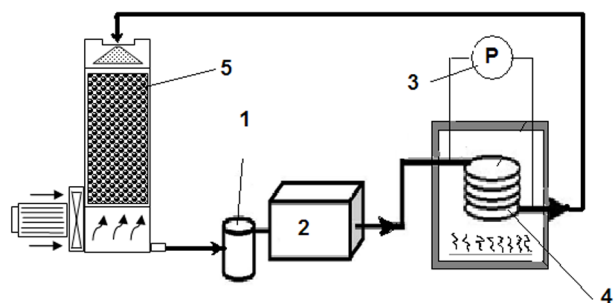


Рис. 1. Схема модельной установки: 1 – емкость для воды; 2 – перистальтический насос; 3 – дифференциальный манометр; 4 – капилляр в термостате; 5 – градирня

В экспериментах использовали 1 М водные растворы CaCl_2 и NaHCO_3 и 0,1 М раствор $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, приготовленные из солей CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 квалификации ч. д. а. Суммарная концентрация ионов Ca и Mg в растворе составляла 0,1 моль/л. Величину pH раствора регулировали введением определенного количества 0,1 М растворов HCl и NaOH. Реагенты использовали в виде водного раствора, добавляя в растворы хлоридов кальция и магния в количестве, обеспечивающем их концентрацию в системе 1 мг/л.

Для исследования влияния реагентов на седиментационную устойчивость дисперсии использовали фракцию карбоната кальция и магния со средним диаметром частиц 10 мкм. Дисперсии карбоната готовили следующим образом: навески образцов массой 1,0 г помещали в стаканы емкостью 150 мл, заливали 99,0 г дистиллированной воды или раствора органофосфатов или поликислот, перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 600 об/мин в течение часа при температуре (293 ± 1) °К. pH дисперсии контролировали с помощью pH-метра и сохраняли постоянным (pH 8) в течение всего эксперимента. Через 5 ч (достижение равновесного состояния) с помощью шприца из стакана с одинаковой глубиной отбирали определенное количество дисперсии, переносили в мерную колбу и доводили до 100 мл дистиллированной водой. Затем измеряли светопропускание (S , %) образцов на фотоэлектроколориметре (ФЭК-56) при длине волны 450 нм (значение определено экспериментально) в кюветах толщиной 30 мм. Допустимая абсолютная погрешность показаний прибора ± 1 %. По экспериментальным данным рассчитаны значения ΔS , характеризующие изменение (уменьшение) светопропускания по сравнению с контрольным вариантом (образцы без добавок органофосфатов или поликислот).

Электрохимические исследования процесса коррозии проводили с помощью потенциостата/гальваностата IPC-Pro, оснащенного трехэлектродной измерительной ячейкой. В качестве рабочего электрода использовали подготовленные образцы стали марки Ст 3, электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый. Электрохимические исследования проводили методами оценки поляризационных кривых [7] и измерения поляризационного сопротивления [8] в статических и динамических условиях с помощью специальной установки, обеспечивающей вращение электрода в рабочем растворе с линейной скоростью поверхности относительно среды 1,5–2 м/с. Полученные значения тока коррозии пересчитывали в показатели линейной скорости коррозии образца. Исследование процесса коррозии весовым методом проводили в соответствии с ГОСТом 9.502-82.

При проведении опытно-промышленных испытаний использовали автоматическую станцию дозирования с установленным на ней модулем CorrosionRack для определения скорости коррозии и образования отложений на тестовых пластинках, изготовленных из стали. Испытания проводили на водооборотном цикле «Завода горного воска».

Результаты и их обсуждение. Органофосфаты увеличивают время осадкообразования карбонатов кальция и магния в системе в 3,7 раза по сравнению с контролем (t контрольного варианта 22 мин). Органофосфаты замедляют процесс осадкообразования в 1,6 раза эффективнее по сравнению с поликислотами, а ингибирующая способность СПАК выше, чем немодифицированной ПАК почти на 30 % (рис. 2).

Влияние соединений различного типа на образование отложений связано с механизмом их взаимодействия с поверхностью кристаллов карбонатов. По мнению ряда авторов [9, 10], соединения фосфора имеют более высокую энергию сорбции по сравнению с карбоксильными группами и способны вытеснять карбонат-ионы из поверхностного слоя кристаллов даже при небольших концентрациях. Модификация ПАК сульфогруппами и использование сульфомодифицированных производных ПАК способствует взаимодействию полимера с поверхностью карбонатов и увеличивает ингибирующую способность поликислот, которая остается, однако, ниже уровня фосфонатов.

Увеличение концентрации фосфонатов выше 15 мг/л приводит к снижению ингибирующей способности вследствие образования солей фосфорных соединений. При использовании полиакрилатов ингибирующая эффективность постепенно повышается с ростом концентрации добавки до 50–60 мг/л.

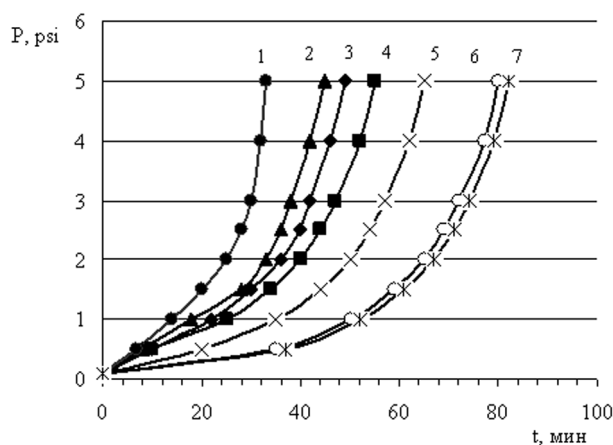


Рис. 2. Изменение дифференциального давления при образовании осадка в капилляре лабораторной установки во времени в присутствии ингибиторов (концентрация 1 мг/л): ПАК с ММ 20000 (1); 8000 (2); 2000 (3); 5000 (4); СПАК (5); ОЭДФ Na (6); НТФ Na (7)

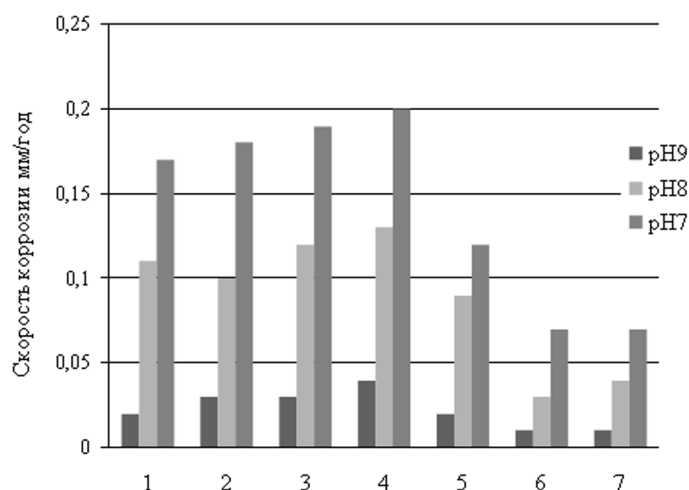


Рис. 3. Скорость коррозии образцов стали в системе в присутствии ингибиторов (концентрация 10 мг/л): ПАК с ММ 2000 (1); 5000 (2); 8000 (3); 20000 (4); СПАК (5); ОЭДФ Na (6); НТФ Na (7)

Известно, что в ВОЦ предприятий наиболее интенсивно процессы коррозии протекают под отложениями различной природы, наличие которых приводит к формированию так называемых концентрационных ячеек. Концентрация различных ионов и кислорода в ячейках существенно отличается от условий в объеме воды, что приводит к образованию разности потенциала между различными элементами системы и интенсивному протеканию процессов коррозии. Особенно опасна питтинговая (точечная) коррозия, когда разрушению подвергаются отдельные участки поверхности, на которых образуются глубокие локальные поражения – питтинги. Несмотря на то что общая скорость коррозии может иметь относительно невысокие значения, в отдельных элементах конструкции возможны глубокие язвы и полости, что снижает надежность работы оборудования и требует полной замены пораженных коррозией трубопроводов и аппаратов. В связи с тем что питтинговая коррозия развивается под отложениями, основным средством для предотвращения данного вида коррозии является ингибирование солеотложений на поверхности оборудования.

Скорость коррозии образцов стали при pH 9 мало зависит от типа ингибиторов, однако в менее щелочной среде (pH 7 и 8) фосфонаты более эффективно снижают скорость коррозии металла по сравнению с поликислотами (рис. 3).

Отложения на поверхности теплообменного оборудования образуются в результате осаждения и уплотнения минеральных и органических частиц в точках с низкой скоростью протока воды.

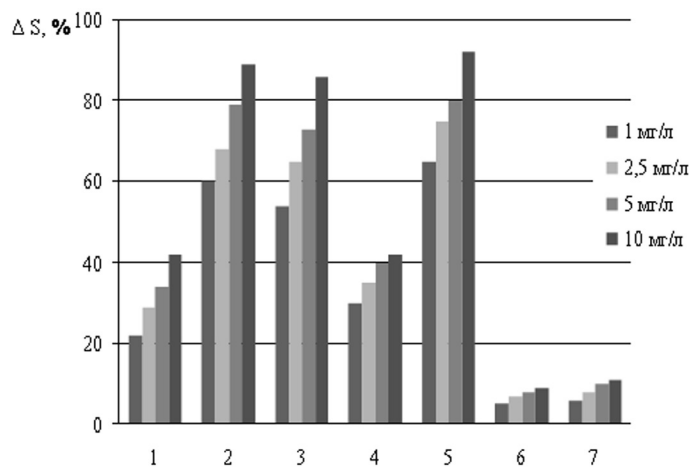


Рис. 4. Изменение (уменьшение) светопропускания по сравнению с контрольным вариантом дисперсии карбоната кальция с добавками: ПАК с ММ 2000 (1); 5000 (2); 8000 (3); 20000 (4); СПАК (5); ОЭДФ Na (6); НТФ Na (7)

Чем выше седиментационная устойчивость дисперсий и меньше агрегация частиц, тем лучше частицы удаляются из системы без осаждения на поверхности. Для повышения седиментационной устойчивости дисперсий в систему добавляют так называемые дисперсанты.

Молекулы дисперсантов адсорбируются на поверхности частиц и образуют слои из адсорбированных молекул, которые являются структурно-механическим барьером, препятствующим сближению частиц. Адсорбционный слой, насыщенный или близкий к насыщению, обладает стабилизирующими свойствами вследствие энергетического барьера между частицами, препятствующего их дальнейшему сближению. Согласно теории ДЛФО, возникновение такого барьера рассматривается как результат электростатического отталкивания частиц из-за наличия на их поверхности двойного электрического слоя. Адсорбционный слой должен иметь размер не менее 100 Å, т. е. в роли стабилизаторов предпочтительно использовать высокомолекулярные вещества [11].

Из рис. 4 видно, что низкомолекулярные фосфонаты практически не обладают диспергирующим действием в диапазоне концентраций от 1 до 10 мг/л. Полимеры при тех же концентрациях проявляют значительно более высокую эффективность стабилизирующего действия, которая зависит от молекулярной массы. Седиментационная устойчивость дисперсий увеличивается по сравнению с контрольным образцом в 1,5–1,9 раза при введении в систему ПАК и СПАК с молекулярной массой более 2000. Молекулярная масса и особенности строения таких соединений, вероятно, наиболее благоприятны для формирования адсорбционных защитных слоев на поверхности минеральных частиц.

Установлено, что смеси фосфонатов и СПАК обладают более высокой эффективностью ингибирующего, коррозионного и стабилизирующего действия по сравнению с отдельными компонентами смеси. Учитывая ограничение содержания фосфатов в сточных водах и снижение их эффективности фосфатов при высоких концентрациях, состав бинарной смеси выбирали в диапазоне 5–25 % фосфорсодержащего компонента и 75–95 % СПАК. В лабораторных условиях показано, что оптимальным комплексом свойств обладает смесь с содержанием 10–15 % фосфоната и 85–90 % СПАК: указанный состав использовали при проведении опытно-промышленных испытаний на водооборотном цикле ОАО «Завод горного воска».

Для проведения испытаний в ВОЦ предприятия построили систему автоматического ввода реагентов. Параметры работы цикла до начала испытаний и в процессе тестирования представлены в таблице. Вследствие высокого каплеуноса из распылительных градилен КУ во время проведения испытаний не превышал значений 1,9–2,0; индекс Ланжелье оборотной воды составил 2,8–2,9. Применение разработанного состава позволяет эксплуатировать цикл и при более высоких индексах Ланжелье (до 3,5), следовательно, и при более высоких коэффициентах упаривания, что обеспечивает существенную экономию воды в цикле.

Параметры работы водооборотного цикла ОАО «Завод горного воска»

Параметр	До испытаний	Во время испытаний
Индекс Ланжелье	2,1–2,2	2,8–2,9
Коэффициент упаривания (КУ)	1,2–1,3	1,8–2,0
Расход подпиточной воды, м ³ /ч	11–12	4–5
Транспорт кальция, %	75–80	95–99
Скорость коррозии, мм/год	>2 мм	0,05–0,1 мм/год

При использовании смеси фосфонатов и поликарбоновой кислоты в указанном выше соотношении в системе не наблюдалось отложений минеральных солей даже при достаточно высоких значениях индекса Ланжелье оборотной воды (транспорт кальция более 95%). Существенно снизилась скорость коррозии стальных элементов оборотной системы, что обусловлено уменьшением солеотложений в системе. Отмечено, что питтинговая коррозия, при которой на контрольном образце образуются каверны, полости, приобретает более равномерный поверхностный характер в системе с добавленной смесью органофосфатов и поликислот (рис. 5).

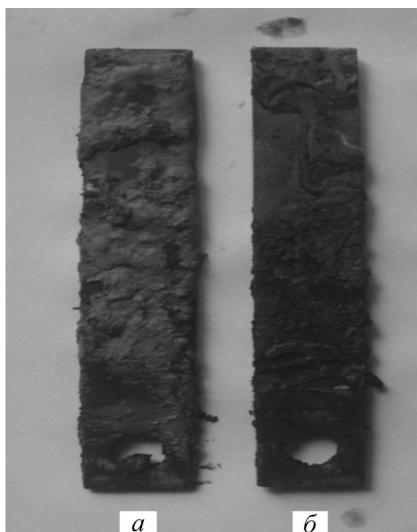


Рис. 5. Образцы стали в условиях оборотной воды ОАО «Завод горного воска»: *a* – контрольный образец (без реагентов), *б* – образец в системе с ингибитором

В качестве положительного результата опытно-промышленных испытаний специалистами предприятия отмечено улучшение условий теплообмена на основном технологическом оборудовании и снижение частоты механической чистки оборудования.

Закключение. Установлено, что органофосфаты являются эффективными ингибиторами процессов образования карбонатов кальция и магния и коррозии, тогда как полиакриловая кислота и ее сульфомодифицированные производные стабилизируют дисперсию карбонатов. Бинарная смесь органофосфата и полиакрилата проявляет высокую эффективность ингибирующего действия в отношении солеотложений и коррозии и способность к стабилизации дисперсий карбонатов. Оптимизированный в лабораторных условиях состав смеси апробирован на предприятии «Завод горного воска». Результаты опытно-промышленных испытаний разработанного реagentного режима и комплексной программы стабилизационной обработки оборотной воды показали высокую эффективность работы ВОЦ при стабильном температурном режиме, замедление процессов солеотложения и сопутствующей коррозии

(показатели транспорта кальция находятся в безопасном диапазоне от 90 до 105 %; скорость коррозии по купонам менее 0,07 мм/год). Благодаря этому существенно возросла эффективность работы градирни, улучшились температурные режимы работы оборудования. Применение комплексной программы позволило увеличить коэффициент упаривания в открытом водооборотном цикле и снизить расход воды на подпитку и сбросы воды.

Литература

1. Патент № 334,622, 1944.
2. *James G. V.* Water Treatment – a Guide to Treatment of Water and Effluents Purification. 3rd. Ed. London: The Technical Press, 1965.
3. *Jack C. Cowan Donald J. Weintritt.* Water formed scale deposits. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1976.
4. Технический справочник по обработке воды. Т. 1: пер. с фр. СПб.: Новый журн., 2007. С. 74.
5. *Drew Principles of Industrial Water treatment*, published by Drew Industrial Division, 1994.
6. *Френк Н., Кеммер И.* Налко книга о воде. Изд-во McGraw-Hill Book Company, 1987.
7. *Flitt H. J., Schweinsberg D. P.* // Corrosion Science. 2005. Vol. 47. P. 2125–2156.
8. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Электрохимические методы определения защитной способности. ГОСТ 9.514-99. Изд. окт. 1999. Введ. 1.01.2002. Минск: Изд-во стандартов, 2001. С. 16.
9. *N. Abdel-Aal, K. Sawada* // J. of Crystal Growth. 2003. Vol. 256. P. 188–200.
10. *J. H. Huang, Z. F. Mao, M. F. Luo* // Materials Research Bulletin 2007. Vol. 42. P. 2184–2191
11. *Сумм Б. Д.* Основы коллоидной химии. М.: Академия, 2009. С. 240.

D. V. CHEREDNICHENKO, P. D. VOROBIOV, A. D. VOROBIOV, I. V. SHESTAK, N. P. KRUT'KO

SCALE AND CORROSION INHIBITORS FOR WATER CIRCULATION COOLING SYSTEMS

Summary

It has been found that organophosphates are more efficient as inhibitors for calcium and magnesium carbonate formation and corrosion, whereas polyacrylic acid and its sulphonic modified derivatives act as stabilizers of carbonate dispersion. The binary mixture of organophosphate and polyacrylate demonstrates high efficiency of inhibiting action. The reagent mode and the complex cooling water treatment program at the Mineral Wax Plant have been developed, reducing the water consumption significantly.