

СТАБИЛИЗАЦИЯ ОХЛАЖДАЮЩИХ ВОДООБОРОТНЫХ СИСТЕМ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© А.Д.Воробьев¹, О.Б.Дормешкин¹, Е.В.Воробьева²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск

²Институт общей и неорганической химии НАН Белоруссии, Минск
E-mail: tommy.vrb@gmail.com

Поступило в Редакцию 27 марта 2013 г.

Исследовано влияние фосфорорганических соединений на показатели стабильности охлаждающих водооборотных систем с использованием лабораторной установки, моделирующей процессы осадкообразования в динамических условиях. Установлено, что введение органофосфатов снижает скорость осадкообразования в 2.5–3.5 раза по сравнению с модельной системой без ингибиторов за счет активации роста менее стабильной полиморфной модификации карбоната кальция.

Образование минеральных отложений в охлаждающих водооборотных системах является серьезной проблемой для большинства промышленных предприятий. Наряду с разработкой и внедрением нового оборудования в последние годы широкое распространение получили технологии стабилизационной обработки воды.

Для стабилизации воды в охлаждающих оборотных системах часто используют фосфорсодержащие соединения, которые ингибируют процессы зародышеобразования и роста кристаллов, влияют на фазовый состав карбоната кальция, что обусловлено взаимодействием фосфонатных групп с ионами кальция и магния и образованием стабильных комплексов в растворе и на поверхности формирующегося осадка карбонатов [1, 2]. В отличие от неорганических фосфатов эти вещества способны сохранять ингибирующие способности в течение долгого времени, не подвергаясь гидролизу. Однако следует учитывать, что фосфорсодержащие соединения оказывают негативное экологическое воздействие на окружающую среду, в связи с чем необходимо минимизировать их содержание в охлаждающих оборотных системах.

Применению органических фосфатов для регулирования водно-химического режима водооборотных систем посвящено большое число публикаций [3–5]. Для оптимизации концентраций органофосфатов используют методы определения содержа-

ния твердой фазы осадка карбонатов или измерения остаточной концентрации ионов кальция, магния, карбонатов в надосадочной жидкости до и после введения фосфонатов. Известны методы изучения процессов кристаллизации карбонатов путем высокоточного измерения рН, проводимости или светопропускания растворов [6, 7].

В последнее время появились ссылки на новые методы и оборудование, моделирующие процессы образования и осаждения кристаллических осадков карбонатов в условиях, близких к динамическим условиям водооборотных систем [3, 8]. Новые возможности используются главным образом для эмпирической оценки эффективности различных добавок для стабилизационной обработки воды, однако мало внимания уделяется взаимосвязи модельных результатов с показателями работы водооборотных систем и индексов насыщения. В литературе практически нет данных о механизме изменения процесса кристаллизации карбонатов при введении добавок в условиях, когда зародышеобразование и рост образующихся кристаллов, формирование кристаллической структуры осадка происходят при движении потока.

Целью данной работы является исследование влияния органических фосфатов различного химического состава на скорость образования осадка карбонатов в динамических условиях, фазовый состав и структуру образующегося кристаллического

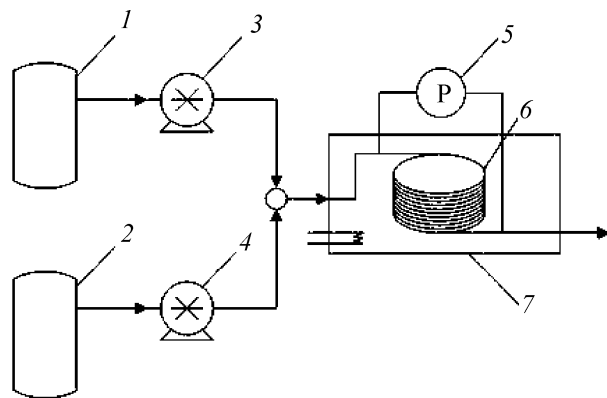


Рис. 1. Схема установки, моделирующей процессы накипеобразования в динамических условиях. 1, 2 – емкости; 3, 4 – перистальтические насосы; 5 – дифференциальный манометр; 6 – капилляр; 7 – термостат.

осадка, а также оценка возможности использования результатов модельных исследований на практике.

Экспериментальная часть

Исследование эффективности ингибирующего действия органических фосфатов – аминотриметилфосфоната натрия (АТМФ) и 1-гидроксиэтил-идендифосфоната натрия (ГЭДФ) – проводили на установке РМАС (Великобритания), моделирующей процессы накипеобразования в динамических условиях (рис. 1).

Для приготовления модельных водных систем рассчитанные количества CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 (квалификация ч.д.а.) растворяли в дистиллированной воде. Суммарная концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе составляла 10.5, концентрация ионов HCO_3^- – 10.6 ммоль-экв·л⁻¹. Значение pH

раствора регулировали введением 0.1 м. растворов HCl и NaOH . Фосфонаты использовали в виде водного раствора, добавляя в растворы хлоридов кальция и магния в количестве, обеспечивающем их концентрацию в модельной системе 0.2 мг·л⁻¹.

После смешивания и нагревания растворов до 90°C в капилляре (материал капилляра – нержавеющая сталь, диаметр 1.1 мм, длина 1 м, скорость подачи растворов 10 мл·мин⁻¹) образуется осадок карбонатов, давление в системе возрастает, что фиксируется дифференциальным манометром. В качестве характеристики эффективности действия реагентов использовали относительный показатель – интервал времени τ от начала эксперимента до скачкообразного изменения давления.

Фазовый состав осадков карбонатов кальция и магния определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2. Обработку дифрактограмм проводили при помощи программного пакета WinXrow и базы рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2, количественное содержание идентифицированных фаз определяли с использованием программы бесстандартного количественного анализа многофазных порошковых образцов Quan, входящих в состав программного продукта WinXrow.

Структуру и форму образующихся кристаллов исследовали с использованием электронного сканирующего микроскопа JSM-5610 6 LV (Япония) (увеличение 500).

Для оценки стабильности циркулирующей в охлаждающей оборотной системе воды использовали индекс насыщения Ланжелье LSI [1, 3], рассчитанный по формуле

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s, \quad (1)$$

Таблица 1

Параметры воды при различных значениях коэффициента упаривания в системе

Коэффициент упаривания	Щелочность, ммоль·л ⁻¹	Концентрация ионов, мг·л ⁻¹		pH	LSI
		Ca^{2+}	Mg^{2+}		
Подпитка	5.0	49.9	12.7	7.5	0.7
1.1	5.0	54.9	14.1	8.4	1.7
2.0	7.8	100.1	25.3	8.8	2.5
3.0	10.6	149	37.9	9.0	3.1

где pH – измеренное значение pH воды; pH_s – значение pH , соответствующее равновесному содержанию в растворе CO_2 , которое зависит от температуры и концентрации катионов Ca^{2+} , уровня общей щелочности и солесодержания и определяется с использованием номограмм.

Коэффициент упаривания (КУ), характеризующий отношение концентрации растворимого компонента в оборотной воде к его концентрации в подпиточной воде, с технической точки зрения позволяет оценить эффективность использования воды в водооборотном цикле (ВОЦ) предприятия: чем выше данный показатель, тем более экономично и эффективно используются водные ресурсы [1]. В работе использована модель охлаждающего ВОЦ предприятия с открытой рециркуляционной системой. Значение КУ составляет 1.1. Расчет водного баланса показал, что объем подпитки при действующем режиме работы составляет $13.2 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. Увеличение КУ до значения 3.0 позволяет снизить объем подпитки в 6.3 раза до $2.1 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ и сэкономить $11.1 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ воды. Однако повышение КУ, как видно из данных табл. 1, приводит к значительному увеличению индекса насыщения Ланжелье и интенсивному образованию солей кальция и магния. Для ингибирования накипеобразования в системе с высоким КУ в работе были использованы фосфорорганические соединения.

В результате ингибирования процесса образования осадка карбонатов кальция и магния фосфорорганическими соединениями интервал времени до скачкообразного изменения давления ($P=4 \text{ psi}$) увеличивается по сравнению с системой без ингибиторов в 2.5–3.5 раза (рис. 2). Из рис. 2 видно, что при одинаковой концентрации реагентов в системе ($0.2 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ по сухому веществу) интервал времени до начала осадкообразования в присутствии

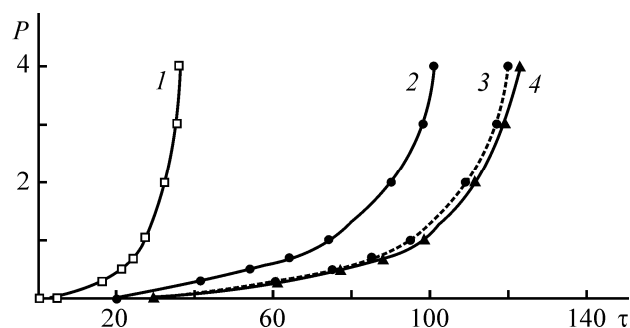


Рис. 2. Изменение дифференциального давления P (psi) в системе без ингибиторов (1) и в присутствии ГЭДФ (2, 3) и АТМФ (4). τ – время (мин).

ГЭДФ возрастает в 2.8, АТМФ – 3.4 раза. Это обусловлено влиянием фосфорорганических соединений на процессы формирования и роста кристаллов карбонатов.

Из данных табл. 2 видно, что в процессе кристаллизации без добавок ингибиторов образуется преимущественно фаза кальцита (79%). В присутствии ГЭДФ количество кальцита уменьшается почти в 2, АТМФ – 2.9 раза. Содержание арагонита – менее стабильной в данных условиях модификации карбоната кальция – возрастает. Изменение фазового состава связано, вероятно, со снижением энергии кристаллической решетки карбоната кальция при адсорбции молекул ингибитора на его поверхности. Кроме того, из-за наличия инородных включений внутреннее напряжение в таких кристаллах увеличивается по мере их роста, и такие кристаллы не способны долго удерживаться на металлических поверхностях [2].

Из рис. 3 видно, что в системе без добавок преимущественно образуются кристаллы ромбической и кубической формы (кальцит) со средним размером $14.4 \times 14.4 \text{ мкм}$, а также незначительное количество игольчатых кристаллов (арагонит). Это хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. При введении в систему ГЭДФ образуется больше кристаллов вытянутой игольчатой формы со средним размером $44.1 \times 8.82 \text{ мкм}$. Добавки АТМФ еще более значительно влияют на структуру и размер образующегося кристаллического осадка, стимулируя образование большого количества мелких кристаллов игольчатой формы (средний размер $38 \times 2.94 \text{ мкм}$).

Фосфорорганические соединения существенно влияют на начальные стадии формирования и роста кристаллов карбонатов щелочноземельных металлов вследствие образования прочных комплексов молекул ингибитора с ионами кальция, а также

Таблица 2
Результаты рентгенофазового анализа карбоната кальция

Условия осаждения	Фазовый состав, %	
	кальцит	арагонит
Без добавок	79	21
ГЭДФ	42	58
АТМФ	27	73

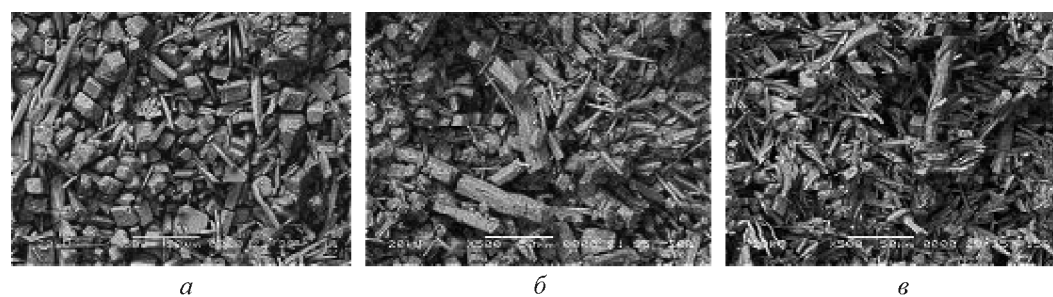


Рис. 3. Микрофотографии осадка (увеличение 500), полученного в отсутствие добавок (а), в присутствии ГЭДФ (б) и АТМФ (в).

адсорбции на поверхности образующихся зародышей твердой фазы. Данные вещества известны как «пороговые ингибиторы». Их основной отличительной особенностью является эффективное воздействие на процессы кристаллообразования при субстехиометрических концентрациях (от 0.1 до 10 мг·л⁻¹) [1–4]. Принято считать, что «пороговый» эффект связан с адсорбцией молекул ингибитора на активных центрах роста образующихся кристаллов, например на ступенях роста или изломах поверхности. Согласно теоретической модели Ленгмюра–Фольмера молекулы ингибитора адсорбируются на поверхности зародышей твердой фазы, после чего происходит миграция (поверхностная диффузия) молекул и встраивание в кристаллическую решетку в наиболее энергетически выгодных положениях (перегибы, ступени, изломы). При этом наблюдается рост свободной энергии Гиббса, что способствует уменьшению размера микрокристаллов и их исчезновению [9]. Возможна также необратимая (неподвижная) адсорбция молекул ингибитора на случайных точках поверхности кристалла. Если расстояние между адсорбированными частицами меньше $2r_k$ (r_k – средний радиус кривизны поверхности), послойный рост кристаллов и

соответственно дальнейшее формирование плотной однородной кристаллической массы практически прекращается [10]. Адсорбция молекул приводит к искажению формы кристаллов с образованием менее стабильной модификации карбоната кальция.

Таким образом, доминирующее влияние на кристаллизацию карбонатов оказывают фосфонатные группы фосфорорганических соединений. Как показали результаты экспериментов (рис. 2, кривые 3, 4), в случае одинаковой концентрации по фосфору эффективность ингибирующего действия исследуемых реагентов (ГЭДФ и АТМФ) практически аналогична. По-видимому, ингибирующее действие определяется количеством действующих функциональных групп и мало зависит от их пространственного расположения в молекуле.

Содержащийся в оборотной воде карбонат кальция находится в метастабильном состоянии, и при малейшем изменении условий возможна спонтанная кристаллизация солей жесткости. Как видно из рис. 4, образование кристаллического осадка карбонатов (заштрихованная область) в системе без ингибиторов (а) происходит при значениях LSI

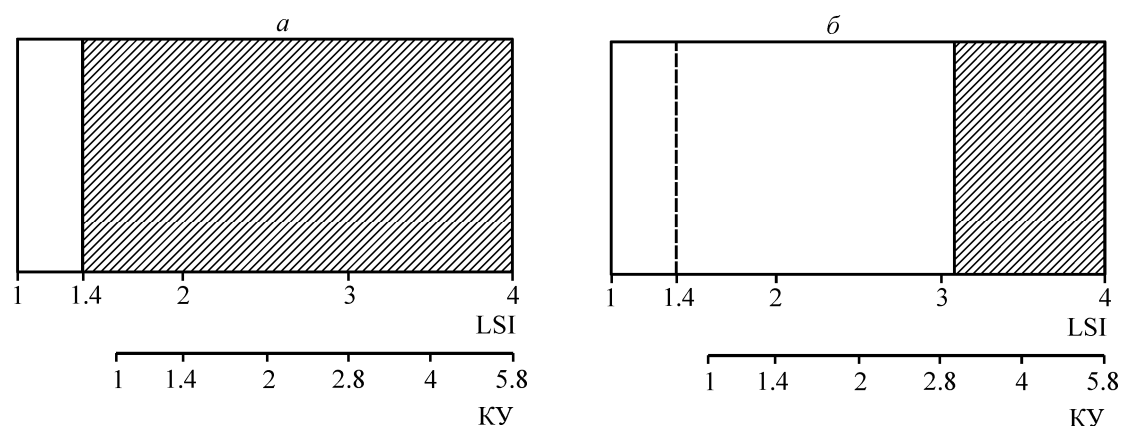


Рис. 4. Гистограммы осадкообразования в системе без добавок (а) и с добавками реагентов (б). LSI – индекс насыщения Ланжелье, КУ – коэффициент упаривания.

выше 1.4, что соответствует значению КУ менее 1. При эксплуатации системы с КУ 1.1 (LSI 1.7) происходит ее зарастание отложениями солей жесткости и ухудшение технологических показателей процесса, что вызывает необходимость остановки оборудования для проведения дорогостоящих операций по его чистке. Применение АТМФ и ГЭДФ позволяет значительно расширить область безосадочного режима работы системы и предотвратить спонтанное кристаллообразование до определенных значений пересыщения в системе (рис. 4, б).

В водооборотных циклах степень пересыщения характеризуется коэффициентом упаривания и индексом насыщения Ланжелье. Как показали результаты исследования, оптимальное содержание фосфорсодержащих ингибиторов в системе, позволяющее увеличить время ингибирования в 2.5–3.5 раза, обеспечивает безосадочный режим работы до значения LSI в системе 3.1 (КУ 3.0).

Результаты, полученные при исследовании модельной системы, могут быть использованы на практике для разработки режима стабилизационной обработки воды.

Выводы

1. Анализ водного баланса модельной системы показал, что при повышении коэффициента упаривания до 3.0 наряду с улучшением технико-экономических показателей происходит значительное увеличение осадкообразования.

2. Введение фосфорорганических соединений – аминотриметилфосфоната натрия и 1-гидроксипропан-2-илфосфоната натрия обеспечивает снижение скорости образования отложений в 2.5–3.5 раза по сравнению с модельной системой без ингибиторов, что свидетельствует о значительном стабилизационном эффекте и возможности обеспечения

безосадочного режима работы в течение длительного периода.

3. Установлено, что фосфорорганические соединения активируют рост менее стабильной (по сравнению с кальцитом) фазы – арагонита, представленной мелкими игольчатыми кристаллами, причем данный эффект усиливается с увеличением количества фосфонатных групп в соединении.

4. При равном содержании органического фосфора эффективность предотвращения осадкообразования при введении различных фосфорорганических соединений практически одинакова. Это позволяет сделать вывод, что определяющим ингибирующее действие фактором является количество фосфонатных групп, в то время как характер пространственного строения молекул практически не оказывает влияния.

Список литературы

- [1] Cowan J.C., Weintritt D.J. Water-formed scale deposits. Houston, 1976. 274 p.
- [2] Ralston P.H. // J. Petr. Techn. 1969. V. 21. N 8. P. 8.
- [3] Flynn D.J. Nalco Water Handbook. McGraw-Hill, 2009. 80 p.
- [4] Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. М: МГУ, 1996. 606 с.
- [5] Василенко Г.В., Зарембо В.И. Химия воды и пара в энергетических установках тепловых электростанций. СПб: РТП ИК «Синтез», 2007. 282 с.
- [6] Gómez-Morales J., Torrent-Burgués J., López-Macipe A. // J. Crystal Growth. 1996. N 166. P. 1020–1026.
- [7] Wada N., Kanamura K., Umegaki T. // J. Colloid a. Interface Sci. 2001. N 233. P. 65–72.
- [8] Пат. 2012541 RU, МПК⁵ C 02 F 5/14. Состав для предотвращения отложений накипи и способ предотвращения отложений накипи.
- [9] Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.: Гостехиздат, 1950. 303 с.
- [10] Myerson A. Handbook of Industrial Crystallization. Woburn, 2002. P. 42.