

УДК 628.168

ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ В БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ И ОБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ ОХЛАЖДЕНИЯ

НЕЧИТАЙЛО Н. П.¹, *к.т.н., доц.*,
КОСЮК Е. Н.², *аспирант.*,
РЕШЕТНЯК Д. А.³, *студент.*

¹ кафедра водоснабжения, водоотведения и гидравлики, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (0562) 47-02-79, n_nr@mail.ru

² кафедра водоснабжения, водоотведения и гидравлики, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (0562) 47-02-79, evgeniykosuk1992@gmail.com

³ кафедра водоснабжения, водоотведения и гидравлики, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (0562) 47-02-79, dashka_reshetnyak@mail.ru

Аннотация. Цель. Изучение проблемы ингибирования осадкообразования в баромембранных установках и оборотных системах охлаждения. Решение данной проблемы с использованием ингибитора осадкообразования на основе ФБТК и ПАК. **Методика.** Влияние исследуемого реагента на количество образующегося осадка карбонатов кальция и магния оценивали по значению остаточной концентрации ионов кальция после термостатирования. **Результаты.** Применение антискалантов на основе ФБТК и ПАК является эффективным способом предотвращения осадкообразования в баромембранных процессах и оборотных системах охлаждения. **Практическая значимость.** Понимание механизма действия реагента на основе ФБТК и ПАК в промышленных условиях и получение оптимальных дозировок реагента по отношению к параметрам поступающей воды.

Ключевые слова: соли, обратный осмос, ингибиторы осадкообразования, антискалант, оборотные системы охлаждения.

ІНГІБУВАННЯ ПРОЦЕСІВ ОСАДОУТВОРЕННЯ У БАРОМЕМБРАННИХ ПРОЦЕСАХ ТА ЗВОРОТНИХ СИСТЕМАХ ОХОЛОДЖЕННЯ

НЕЧИТАЙЛО Н.П.¹, *к.т.н., доц.*
КОСЮК Е.Н.², *аспирант*
РЕШЕТНЯК Д.А.³, *студент*

¹ кафедра водопостачання, водовідведення та гідравліки, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24 - а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (0562) 47-02-79, n_nr@mail.ru

² кафедра водопостачання, водовідведення та гідравліки, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24 - а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (0562) 47-02-79, evgeniykosuk1992@gmail.com

³ кафедра водопостачання, водовідведення та гідравліки, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24 - а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (0562) 47-02-79, dashka_reshetnyak@mail.ru

Анотація. Мета. Вивчення проблеми інгибування осадкоутворення в баромембранных установках і зворотних системах охолодження. Рішення даної проблеми з використанням інгібітора осадкообразования на основі ФБТК і ПАК. **Методика.** Вплив досліджуваного реагенту на кількість утворюється осаду карбонатів кальцію і магнію оцінювали за значенням залишкової концентрації іонів кальцію після термостатування. **Результати.** Застосування антискаланта на основі ФБТК і ПАК є ефективним способом запобіжників осадкообразования в баромембранного процесів і оборотних системах охолодження. **Практична значимість.** Розуміння механізму дії реагенту на основі ФБТК і ПАК в промислових умовах і отримання оптимальних дозувань реагенту по відношенню до параметрів води, що поступає.

Ключевые слова: солі, зворотний осмос, інгібітори утворення осаду, антискалант, зворотні системи охолодження.

INHIBITION OF SEDIMENTATION IN BAROMEMBRANE PROCESSES AND TURNOVER WATER SUPPLY SYSTEMS

NECHITAYLO N.¹, *Ph. D., Assoc. Prof.*,
KOSYUK E.²
RESHETNIAK D.³

¹ Department of water-supply, water-diversion and hydraulics, State higher educational establishment the "Prydniprovsk State Academy of Civil and Architecture", street of Chernyshevskogo, 24-a, 49600, Dnepropetrovsk, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-02-79, n_np@mail.ru

² Department of water-supply, water-diversion and hydraulics, State higher educational establishment the "Prydniprovsk State Academy of Civil and Architecture", street of Chernyshevskogo, 24-a, 49600, Dnepropetrovsk, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-02-79, evgeniykosuk1992@gmail.com

³ Department of water-supply, water-diversion and hydraulics, State higher educational establishment the the "Prydniprovsk State Academy of Civil and Architecture", street of Chernyshevskogo, 24-a, 49600, Dnepropetrovsk, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-02-79, dashka_reshetnyak@mail.ru

Annotation. Purpose. Studies on the inhibition osadkoutvorennya in baromembrannyh plants and reverse cooling systems. The solution using sedimentation inhibitor based PBTC and PAC **Technique.** Impact investigated the number of reagent formed precipitate calcium carbonate and magnesium assessed on the value of residual calcium ion concentration after incubation. **Results.** Inhibitors based PBTC and PAC is an effective way to fuse baromembrannoho sedimentation processes and circulating cooling system. **Practical significance.** Understanding the mechanism of action of the reagent based PBTC and PAC in industrial environments and achieve optimal reagent dosing options with respect to incoming water.

Keywords: salt, reverse osmosis, sedimentation inhibitors, antiscalant, turnover water supply systems

Введение

Наиболее развивающимися методами в водоочистке и водоподготовке на сегодняшний день являются мембранные методы: ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос [1]. Среди основных достоинств данных способов очистки воды следует отметить их высокую эффективность и низкие капитальные затраты.

Однако процесс эксплуатации мембранных методов сопровождается загрязнением поверхности мембраны. Только 3-5% снижение производительности мембранных установок объясняется уплотнением их капиллярно-пористой структуры [2], в остальном причиной падения выхода пермиата и повышением электропроводимости является образование на мембране минеральных осадков, гидроокисей металлов, коллоидных пленок органического и биологического происхождения.

При повышении температуры и pH исходной воды равновесие между бикарбонатами и карбонатами сдвигается в сторону карбонатов. В присутствии сульфатов, силикатов, гидроокисей железа и марганца на поверхности мембраны образуются малорастворимые минеральные отложения.

Одним из способов предотвращения загрязнения мембраны является дозирование в поток исходной воды антискаланта – ингибитора осадкообразования.

Долгое время для ингибирования процессов осадкообразования в установках обратного осмоса использовали неорганические полифосфаты и подкисление соляной или серной кислотой.

Однако жесткие экологические требования по содержанию фосфатов в сбрасываемом в дренаж

концентрате лимитируют использование полифосфатов. Известно, что один грамм триполифосфата натрия при попадании в водоем способствует интенсивному развитию 5 – 10 килограммам водорослей [3]. Более того, полифосфаты склонны к гидролизу. Образование ортофосфатов может привести к дополнительным осадкам на поверхности мембраны.

Более эффективными антискалантами являются фосфоросодержащие комплексоны – фосфонаты, которые способны ингибировать осадкообразование при больших значениях карбонатной жесткости и pH, что позволяет полностью отказаться от подкисления.

Механизм действия фосфоновых кислот основан на явлении порогового эффекта. При введении ингибитора в воду, образуются устойчивые комплексы с ионами кальция, которые за счет дипольного момента адсорбируются на поверхности зародышей кристалла [4].

Из числа фосфонатов наибольшее распространение в качестве антискаланта получили производные нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) и оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

Величина порогового эффекта зависит от природы отложений и применяемого антискаланта. Так ингибитор торговой марки OSM 610 на основе фосфоновых кислот эффективен для ингибирования карбоната и сульфата кальция, и малоэффективен для силикатных отложений. Рабочая дозировка OSM 610 находится в интервалах от 5 – 30 мг/л и зависит от жесткости исходной воды и содержания общего железа.

НТФ и ее производные более активны в плане ингибирования осадкообразования на поверхности мембраны, чем ОЭДФ; удельный расход НТФ существенно ниже за счет наличия в структуре аминогруппы.

Особый интерес представляют смеси фосфоновых кислот. Автором установлено, что использование смеси ОЭДФ и НТФ значительно эффективней, чем отдельных компонентов. Это может быть объяснено явлением синергизма, как взаимного усиления компонентов антискаланта, приводящего к превышению их ингибиторного аддитивного эффекта.

При высоком содержании в воде соединений кремния эффективность применения ингибиторов осадкообразования на основе фосфонатов значительно снижается. Поэтому использование антискалантов на основе полимеров позволяет повысить растворение кремнесоединений и предотвратить образования геля на поверхности мембраны. Основным представителем антискалантов на основе полимеров является полиакриловая кислота и другие производные акриловой кислоты.

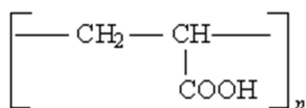


Рис.1. Структурная формула полиакриловой кислоты/

Structural formula of polyacrylic acid

Для этой группы ингибиторов в определенной степени свойственен пороговый эффект и эффект диспергирования, а также деформационный эффект в следствии полимерного строения.

Следует отметить, что сфера применения антискалантов на основе фосфоновых и полиакриловых кислот не ограничивается мембранными технологиями. Использование ингибиторов осадкообразования в оборотных системах охлаждения воды является перспективным направлением с эксплуатационной и экономической точки зрения. Испарение сопровождается поглощением из воздуха газов, аэрозольных частиц и веществ, способствующих росту бактерий. Кроме того, уменьшается растворимость примесей, имеющих в воде. Совместное воздействие этих факторов повышает коррозионную активность воды, вызывает образование осадков, что приводит к снижению эффективности работы системы, к перерасходу энергетических, водных ресурсов, а также к возможным авариям.

Комплексоны фосфонатов не только адсорбируются на поверхностях зародышей кристаллов, предотвращая их дальнейший рост, но также способны образовывать на металлических поверхностях тонкую защитную пленку. Как следствие, резко снижается доступ кислорода, и

скорость коррозионных процессов падает, отсутствует накипеобразование.

Экспериментально установлено, что фосфонаты способны также удалять уже образовавшиеся отложения. Это объясняется созданием в порах карбонатных отложениях адсорбционных слоев фосфонатов, что вызывает растрескивание кристалла. Это явление используют для проведения регенерационных промывок мембранного контура.

Цель

Данная работа посвящена изучению решения проблемы ингибирования осадкообразования в баромембранных установках и оборотных системах охлаждения. Автором были изучен ингибитор осадкообразования на основе смеси 2-фосфоно-1,2,4-бутан трикарбоновой (ФБТК) и полиакриловой кислот (ПАК). Целью исследования было получение закономерностей изменения дозировок исследуемого реагента от количественных параметров осадкообразующих агентов.

Состав исследуемого реагента представлен в таблице №1, физико-химические показатели в таблице №2.

Таблица №1

Состав исследуемого реагента / The composition of the reagent

Компонент	CAS-номер	C(m), %
ФБТК	37971-36-1	5-10
ПАК	9003-01-4	20-25

Таблица №2

Физико-химические показатели исследуемого реагента / Physicochemical parameters of the reagent under study

Показатель	Единицы измерения	Значение
Плотность	г/см ³	1,15-1,25
pH	ед.pH	≤2,5
Температура кристаллизации	°C	-5

Методика эксперимента

Влияние исследуемого реагента на количество образующегося осадка карбонатов кальция и магния оценивали по значения остаточной концентрации ионов кальция в растворе, определяемых титрометрическим методом согласно ГОСТ 4151-72 [5]. Для этого использовали три пересыщенных модельных растворов (МР-1, МР-2, МР-3), которые образовывались при сливании растворов А и Б.

Таблица №3

Состав модельного раствора МР-1/
The composition of model solution МР-1

Раствор А		Раствор Б	
CaCl ₂	0,23 г/л	NaHCO ₃	10 г/л
MgCl ₂	0,1 г/л		
NaCl	5 г/л		

Таблица №4

Состав модельного раствора МР-2/
The composition of model solution МР-2

Раствор А		Раствор Б	
CaCl ₂	0,9 г/л	NaHCO ₃	10 г/л
MgCl ₂	0,5 г/л		
NaCl	10 г/л		

Таблица №5

Состав модельного раствора МР-3/
The composition of model solution МР-3

Раствор А		Раствор Б	
CaCl ₂	4,9 г/л	NaHCO ₃	10 г/л
MgCl ₂	1,8 г/л		
NaCl	15 г/л		

Смесь выдерживали в течение 5 ч на водяной бане при температуре 75°С, охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Эффективность ингибирования осадкообразования определяли по формуле (1)

$$E = \frac{(c_x - c_{x,0}) \cdot 100}{c_0 - c_{x,0}} \quad 1)$$

где C_{x,0}, C_x – содержание ионов кальция в фильтрате без ингибитора и с ингибитором соответственно, мг/л; C₀ – исходное содержание ионов кальция в модельном пересыщенном растворе, мг/л.

Степень пересыщения раствора определяли по формуле (2)

$$S = \frac{C}{C_0}, \quad 2)$$

Относительный размер критического зародыша определяли по формуле (3)

$$\frac{r^*}{r_{cm}^*} = \frac{1}{\ln S}, \quad 3)$$

Эксперименты проводились в водной лаборатории ООО «ХИМИЧЕСКАЯ ФАБРИКА «ОСНОВА», г. Днепр. Использованные в работе реактивы были квалификации ч.д.а. Растворы готовили с использованием бидистиллированной воды.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изменение эффективности ингибирования осадкообразования, степени пересыщения и относительного критического зародыша от

дозировки исследуемого реагента в модельном растворе МР-1 представлены на рисунке 2,3,4.

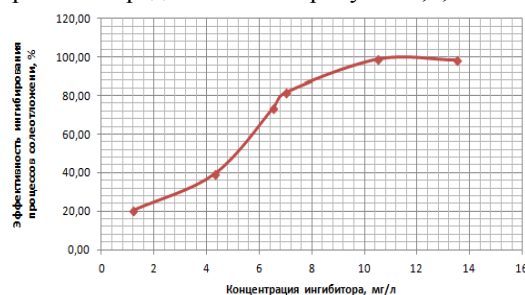


Рис. 2. Изменение эффективности ингибирования осадкообразования от дозировки исследуемого реагента в модельном растворе МР-1/

Change in the effectiveness of inhibition of sedimentation from the dosage of the reagent in the model solution МР-1

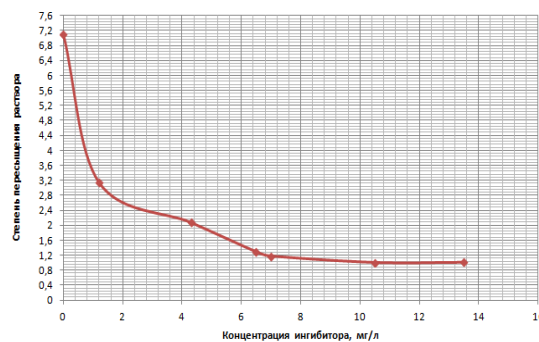


Рис. 3. Изменение степени пересыщения от дозировки исследуемого реагента в модельном растворе МР-1/

Change in the degree of supersaturation from the dosage of the reagent in the model solution МР-1

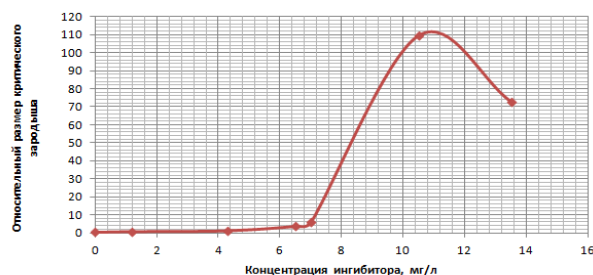


Рис. 4. Изменение относительного критического зародыша от дозировки исследуемого реагента в модельном растворе МР-1/

Change of the relative critical nucleus from the dosage of the reagent in the model solution МР-1

Изменение эффективности ингибирования осадкообразования, степени пересыщения и относительного критического зародыша от дозировки исследуемого реагента в модельном растворе МР-2 представлены на рисунке 5,6,7.

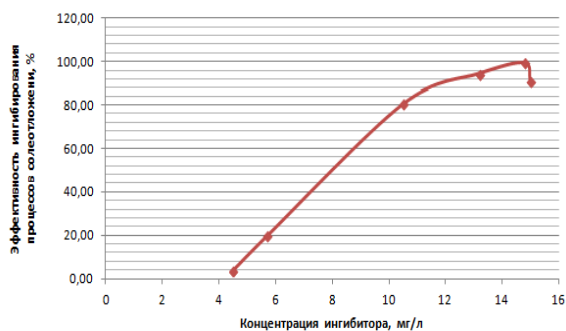


Рис.5. Изменение эффективности ингибирования осадкообразования от дозировки исследуемого реагента в модельном растворе MP-2/

Change in the effectiveness of inhibition of sedimentation from the dosage of the reagent in the model solution MP-2

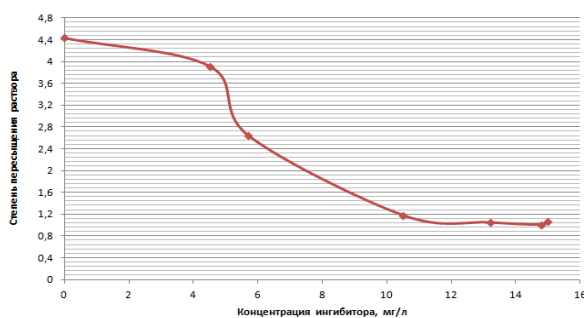


Рис.6. Изменение степени пересыщения от дозировки исследуемого реагента в модельном растворе MP-2/

Change in the degree of supersaturation from the dosage of the reagent in the model solution MP-2

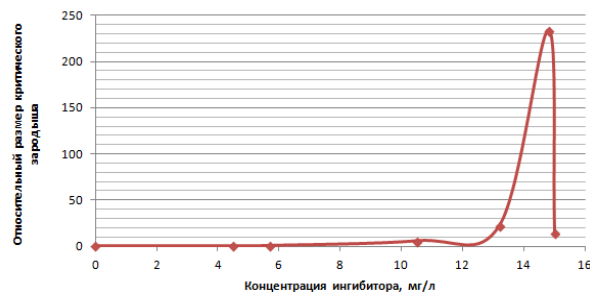


Рис.7. Изменение относительного критического зародыша от дозировки исследуемого реагента в модельном растворе MP-2/

Change of the relative critical nucleus from the dosage of the reagent in the model solution MP-2

Изменение эффективности ингибирования осадкообразования, степени пересыщения и относительного критического зародыша от дозировки исследуемого реагента в модельном растворе MP-3 представлены на рисунке 8,9,10.

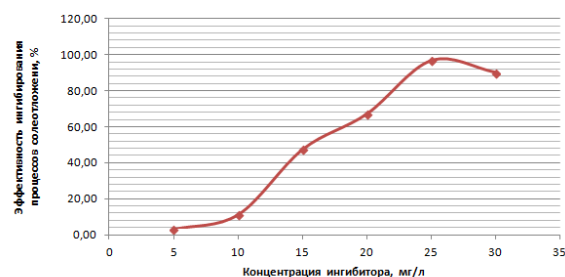


Рис.8. Изменение эффективности ингибирования осадкообразования от дозировки исследуемого реагента в модельном растворе MP-3/

Change in the effectiveness of inhibition of sedimentation from the dosage of the reagent in the model solution MP-3

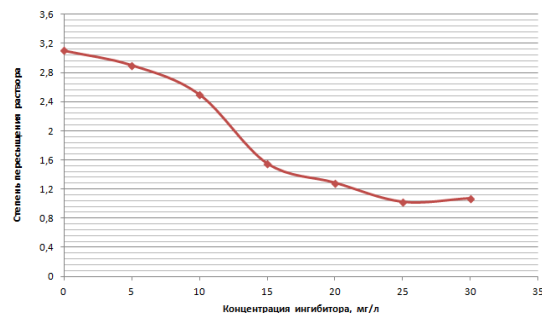


Рис.9. Изменение степени пересыщения от дозировки исследуемого реагента в модельном растворе MP-2/

Change in the degree of supersaturation from the dosage of the reagent in the model solution MP-2

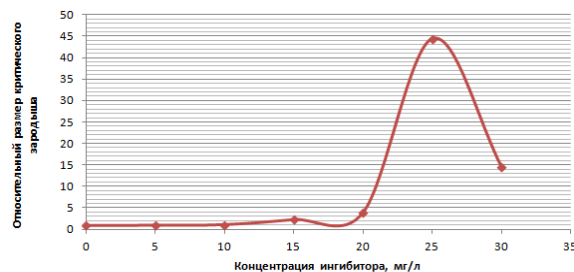


Рис.10. Изменение относительного критического зародыша от дозировки исследуемого реагента в модельном растворе MP-3/

Change of the relative critical nucleus from the dosage of the reagent in the model solution MP-3

Выводы и рекомендации

- применение ингибиторов осадкообразования на основе ФБТК и ПАК является эффективным способом предотвращения осадкообразования в баромембранных процессах и оборотных системах охлаждения;
- при содержании ионов кальция от 110 до 450 мг/л максимальный относительный критический размер зародыша кристалла и максимальная эффективность ингибирования осадкообразования малорастворимых солей наблюдается в интервале от 10 до 24 мг/л.

СПИСОК ИСПОЛЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бойко Н. И. Применение мембранных технологий в очистке / Н. И. Бойко, В. А. Одарюк, А. В. Сафонов // Технологии гражданской безопасности, 2014. – 67-69 с.
2. Семенов В. И. Баромембранные методы водоподготовки. – Режим доступа: <http://ru.teplowiki.org/wiki/index.php?title>.
3. Н. Френк Книга Налко о воде, 2-е изд. / Н. Френк, И. Кеммер // Изд. McGraw-Hill Book Company, 2007. – 503-516 с.
4. Федоренко В. И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса / Критические технологии. Мембраны, 2003, № 2 (18) – 23-30 с.
5. ГОСТ 4151-72. Метод определения общей жесткости, ВОДА ПИТЬЕВАЯ- Режим доступа: <http://www.watermark.com.ua/ntd/GOST-4151-720>

REFERENCES

1. Boyko N.I., Odaryuk V.A., Safonov A.V. *Primenenie membrannyih tehnologiy v ochistke* [Application of membrane technologies in purification] / *Tehnologii grazhdanskoj bezopasnosti*, 2014. – pp 67-69. (in Russian).
2. Semenyuk V.I. *Baromembrannye metodyi vodopodgotovki* [Baromembrane methods of water treatment].–Available at: <http://ru.teplowiki.org/wiki/index.php?title>. (in Russian).
3. N. Frenk, I. Kemmer. *Kniga Nalko o vode*, [Nalko's book about wate] 2-e izd. / Izd. McGraw-Hill Book Company, 2007. – pp 503-516 . (in Russian).
4. V.I. Fedorenko. *Ingibirovanie osadkoobrazovaniya v ustanovkah obratnogo osmosa* [Inhibition of sedimentation in reverse osmosis plants] / *Kriticheskie tehnologii. Membranyi*, 2003, № 2 (18) – pp 23-30. (in Russian).
5. *GOST 4151-72. Metod opredeleniya obschey zhestkosti, VODA PIT'EVAYA* [Drinking water. Method for determination of total hardness content].

Стаття надійшла в редколегію 29.03.2017