

**Е. В. Воробьева<sup>1</sup>, И. В. Шестак<sup>1</sup>, А. Д. Воробьев<sup>2</sup>, Ю. В. Матрунчик<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь,*

*e-mail: evorobieva@igic.bas-net.by, Irishka.Shastak@gmail.com, Yuliya.M@tut.by*

*<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,*

*e-mail: avorobiov@belstu.by*

## **ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ В ВОДООБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ**

Перспективными технологическими направлениями рационального использования водных ресурсов в промышленности является использование водооборотных систем с многократным использованием воды. При уменьшении количества природной воды, используемой для пополнения (подпитки) оборотной системы, концентрация солей увеличивается и образуется осадок. Для решения данных проблем в систему вводят специальные реагенты, ингибирующие кристаллизацию солей и стабилизирующие дисперсию с осадком. В работе предложены методы оценки эффективности ингибирующего и стабилизирующего осадок действия реагентов и рассчитаны основные метрологические характеристики. Методы основаны на определении индукционного периода осадкообразования, характеризующего начало формирования кристаллической фазы в растворе, и оптической плотности дисперсии. Сравнение данных параметров до и после введения реагентов в систему позволяет оценить их эффективность как ингибиторов осадкообразования. В работе исследованы ингибирующее и стабилизирующее действия полиакрилата натрия, полиэтиленгликоля, триполифосфата натрия, трилона Б, лигносульфоната магния, аминотриметиленовой фосфоновой кислоты, фосфобутан-1,2,4-трикарбоновой кислоты, двуназиевой соли 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты. Установлено, что при использовании полиакрилата натрия индукционный период осадкообразования увеличивается почти в 7 раз по сравнению с системой без реагентов. Наиболее эффективным стабилизирующим действием из исследованных реагентов обладает полиэтиленгликоль. Использование в водооборотных системах реагентов, увеличивающих индукционный период осадкообразования и стабилизирующих дисперсию с осадком, позволяет ингибировать кристаллизацию солей при увеличении их концентрации и снижении количества воды, добавляемой в систему.

**Ключевые слова:** водопотребление, оборотные системы, ингибиторы осадкообразования, соли жесткости, индукционный период, стабилизирующее действие, кристаллическая фаза

**E. V. Vorobiova<sup>1</sup>, I. V. Shestak<sup>1</sup>, A. D. Vorobiov<sup>2</sup>, Y. V. Matruncik<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,*

*e-mail: evorobieva@igic.bas-net.by, Irishka.Shastak@gmail.com, Yuliya.M@tut.by*

*<sup>2</sup>Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,*

*e-mail: avorobiov@belstu.by*

## **APPLICATION OF INHIBITORS OF SEDIMENTATION IN WATER-TURNING SYSTEMS FOR THE RATIONAL USE OF WATER RESOURCES**

Possibility technological directions of rational use of water resources in industry is use of water circulation systems with repeated use of water. The concentration of salts increases and a precipitate forms when the quantity of natural water used for replenish (recharge) the circulating system decreases. Special reagents are introduced into the system to solve these problems, which inhibit salts crystallization and stabilize the dispersion with precipitate. Methods of an estimation of inhibiting efficiency and sediment stabilizing of reagents are developed and basic metrological characteristics are calculated in work. The methods are based on the determination of the induction period of precipitation characterizing the beginning of crystals formation in solution and the optical density of the dispersion. Comparison of these parameters before and after the introduction of reagents into the system makes it possible to evaluate their effectiveness as inhibitors of precipitation. The inhibitory and stabilizing effect of sodium polyacrylate, polyethylene glycol, sodium tripolyphosphate, trilon B, magnesium lignosulfonate, aminotrimethylenephosphonic acid, phosphono-butane-1,2,4-tricarboxylic acid, disodium salt of 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid was investigated. It was found that when sodium polyacrylate is used, the induction period of precipitation increases almost by 7 times compared to the system without reagents. Polyethylene glycol is the most effective stabilizing action reagent of the reagents studied. The use of reagents in water circulation systems which increase the induction period of precipitation and stabilize the dispersion with the sediment makes it possible to inhibit the crystallization of salts with increasing their concentration and reducing the amount of water added to the system.

**Keywords:** water consumption, circulating systems, precipitation inhibitors, hardness salts, period of induction, stabilizing effect, crystalline phase

Е. В. Вараб'ева<sup>1</sup>, Л. Э. Шастак<sup>1</sup>, А. Д. Вараб'ев<sup>2</sup>, Ю. В. Матрунчык<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт агульнай і неарганічнай хіміі Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі, Мінск, Беларусь,  
e-mail: evorobieva@igc.bas-net.by, lishka.Shastak@gmail.com, Yuliya.M@tut.by

<sup>2</sup>Беларускі вэбаробіотны тэхналагічны ўніверсітэт, Мінск, Беларусь,  
e-mail: avorobiov@belstu.by

## УЖЫВАННЕ ІНГІБАТАРАЎ АСАДКААТРЫМАННЯ Ў ВОДАЗВАРОТНЫХ СІСТЭМАХ ДЛЯ РАЦЫЯНАЛЬНАГА ВЫКАРЫСТАННЯ ВОДНЫХ РЭСУРСАЎ

Перспектыўнымі тэхналагічнымі напрамкамі рацыянальнага выкарыстання водных рэсурсаў у прамысловасці з'яўляецца выкарыстанне водазваротных сістэм са шматразовым выкарыстаннем вады. Пры памяншэнні колькасці прыроднай вады, якая выкарыстоўваецца для папаўнення (падсілкоўвання) зваротнай сістэмы, канцэнтрацыя солей павялічваецца і ўтвораецца асадак. Для вырашэння гэтых праблем у сістэму ўводзяць спецыяльныя рэагенты, якія інгібіруюць крышталізацыю солей і стабілізуюць дысперсію з асадкам. У працы прапанаваны метады ацэнкі эфектыўнасці інгібіруючага і стабілізуючага асадак дзеяння рэагентаў і разлічаны асноўныя метралагічныя характарыстыкі. Метады заснаваны на вызначэнні індукцыйнага перыяду асадкаатрымання, які характарызуе пачатак фарміравання крышталічнай фазы ў раствору і аптычнай шчыльнасці дысперсіі. Параўнанне дадзеных параметраў да і пасля ўвядзення рэагентаў ў сістэму дазваляе ацаніць іх эфектыўнасць як інгібітараў асадкаатрымання. У працы даследавана інгібіруючае і стабілізуючае дзеянне поліакрылата натрыя, поліэтыленгліколя, трыполіфасфата натрыя, трылона Б, лігнасульфаната магнія, амінатрыметыленавай фасфонавай кіслаты, фасфонабутан-1,2,4-трыкарбонавай кіслаты, двунатрыевай солі 1-гідраксіэтылідэндзіфасфонавай кіслаты. Устаноўлена, што пад час выкарыстання поліакрылату натрыя індукцыйны перыяд асадкаатрымання павялічваецца амаль у 7 разоў у параўнанні з сістэмай без рэагентаў. Найбольш эфектыўным стабілізуючым дзеяннем з даследаваных рэагентаў валодае поліэтыленгліколь. Выкарыстанне ў водазваротных сістэмах рэагентаў, якія павялічваюць індукцыйны перыяд асадкаатрымання і стабілізуюць дысперсію з асадкам, дазваляе інгібіраваць крышталізацыю солей пры павелічэнні іх канцэнтрацыі і зніжэнні колькасці вады, дадаванай ў сістэму.

**Ключавыя словы:** водаспажыванне, абаротныя сістэмы, інгібітары асадкаатрымання, солі жорсткасці, індукцыйны перыяд, стабілізуючае дзеянне, крышталічная фаза

### Введение

В последние годы активно развиваются технологические направления, обеспечивающие существенное снижение водопотребления и загрязнения природных водоемов. К наиболее перспективным из них относятся разработка и внедрение водооборотных циклов. Объем циркулирующей воды в водооборотных циклах крупных промышленных предприятий составляет десятки и сотни тысяч метров кубических в час. Нагретая в теплообменниках вода поступает в охладительные установки (градирни, охладительные пруды), затем возвращается в водооборотный цикл. При циркуляции в системе часть воды испаряется в градирнях, с поверхности открытых прудов, в результате чего в ней увеличивается концентрация солей и накапливаются соединения. При многократном использовании в воде накапливаются механические взвеси, различные коррозионно-агрессивные соединения и микроорганизмы. Это вызывает интенсивное отложение накипи и коррозию теплообменного оборудования, ухудшает теплопередачу. Из-за увеличения содержания в воде солей, в том числе солей кальция и магния, и других примесей требуются вывод части воды и замена ее свежей. С этой целью осуществляют так называемую подпитку системы водой из природных источников.

Уменьшение объема подпиточной воды из природных источников с целью экономии водных ресурсов приводит к росту содержания растворенных солей, которые при определенном уровне концентрации начинают кристаллизоваться, образуется осадок, нарушающий теплообменные процессы, что приводит к снижению качества продуктов основной технологии и к увеличению риска аварийных ситуаций из-за нарушения температурного баланса основного технологического процесса [1–3].

В условиях экономного использования воды в водооборотных системах единственным способом предотвращения кристаллизации солей жесткости и образования осадка является введение реагентов, ингибирующих осадкообразование. Эффективность их ингибирующего действия зависит от условий в водооборотной системе, в первую очередь pH, и температуры [2, 4].

Оценка эффективности ингибирующего действия реагентов различных классов является сложной задачей. В литературе детально описаны результаты исследования структуры, фазового состава, размера частиц осадка карбоната кальция в зависимости от внешних факторов, в том числе в присутствии химических соединений различных классов [4, 5]. Предложен метод,

основанный на измерении остаточной концентрации ионов кальция, магния, карбонатов в надосадочной жидкости через определенные промежутки времени, позволяющий косвенно оценить интенсивность процессов кристаллизации [5]. Недостатком данного метода является его высокая трудоемкость, возможность значительных ошибок при аналитическом определении концентраций, связанных как со сложностью техники разделения растворов и осадка, так и с возможным образованием комплексов между ингибитором и ионами кальция и магния. Методы изучения процессов кристаллизации карбонатов путем высокоточного измерения pH или проводимости растворов [1, 2] ограничены высокими требованиями к условиям проведения эксперимента и чистоте используемых реагентов. Известны методы исследования кристаллизации карбонатов, основанные на определении массы осадка, образовавшегося в ходе эксперимента на специальной подложке [6].

Несмотря на многообразие описанных в литературе методов, практически нет сведений об оценке эффективности добавок, способных ингибировать кристаллизацию солей и стабилизировать образующийся осадок. В данной работе предлагается использовать методы определения индукционного периода осадкообразования, характеризующего начало формирования кристаллической фазы в растворе, и оптической плотности системы методом фотометрии. Сравнение данных параметров в системе с одинаковыми условиями (температура, pH, состав раствора) до и после введения реагентов позволит оценить их эффективность как ингибиторов осадкообразования.

Для использования методов определения индукционного периода осадкообразования и оптической плотности системы с целью оценки эффективности ингибиторов различных классов необходим расчет основных метрологических характеристик метода (точность, воспроизводимость), выполненный по экспериментальным данным.

В данной работе показана возможность экономии природной воды в водооборотных системах путем введения реагентов, увеличивающих индукционный период осадкообразования и стабилизирующих дисперсию с осадком.

### Экспериментальная часть

Индукционный период осадкообразования определяли на лабораторной модельной установке с замкнутым контуром (рисунок). Преимуществом выбранного метода является моделирование динамических условий промышленных водооборотных систем, когда образование осадка и осаждение его на стенках теплообменников происходит при постоянной циркуляции растворов.

В соответствии с приведенной на рисунке схемой растворы солей (хлорид кальция и гидрокарбонат натрия) с концентрацией 0,466 и 0,234 г/л соответственно из емкостей (1, 2) подаются с помощью насосов (3, 4) с постоянной скоростью в капилляр (6) (материал капилляра – нержавеющая сталь, диаметр – 1,1 мм, длина – 1,0 м, скорость подачи растворов – 10 мл/мин), помещенный в термостат (7) с определенной температурой. В капилляре в динамических условиях происходит образование и осаждение осадка. Увеличение толщины отложений на стенках капилляра приводит к росту гидродинамического сопротивления системы, что сопровождается увеличением давления в капилляре и фиксируется с помощью дифференциального манометра (5).

Индукционный период осадкообразования / измеряли как интервал времени, соответствующий увеличению дифференциального давления от нуля до определенной величины.

Водные растворы хлорида кальция и гидрокарбоната натрия готовили с использованием бидистиллированной воды и реагентов квалификации «ч.д.а.». Условия циркуляции раство-

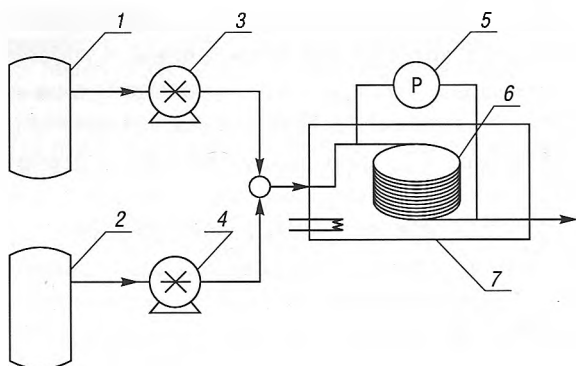


Схема установки, моделирующей осадкообразование в динамических условиях: 1, 2 – емкость; 3, 4 – насос; 5 – дифференциальный манометр; 6 – металлический капилляр; 7 – термостат

ров в системе: 90 °С, рН 7,0, жесткость 10,7 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Значение рН регулировали с использованием 0,1 н. раствора гидроксида натрия и 0,1 н. раствора соляной кислоты.

В работе использовали фотометрический метод определения оптической плотности модельной системы, содержащей дисперсию каолина с содержанием от 15 до 50 мг/л. Высушенный при (100±5 °С) в течение 1 ч каолин (ГОСТ 21285-75) измельчали до полного прохождения через сито с отверстиями 0,05 мм и сушили до постоянной массы при (150±5 °С). Приготовленный каолин хранили в эксикаторе. В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещали определенное количество каолина, добавляли 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, закрывали пробкой, перемешивали и оставляли на 12 ч. Затем в колбу добавляли последовательно по 10 см<sup>3</sup> растворов хлоридов кальция и магния и гидрокарбоната натрия, доводили объем до метки дистиллированной водой и перемешивали. Общая жесткость в системе 10,7 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Раствор ингибитора в исследуемую систему вводили перед добавлением дистиллированной воды.

Приготовленную суспензию каолина фотометрировали относительно раствора сравнения (дистиллированная вода) при длине волны от 315 до 990 нм, выбирали длину волны, соответствующую максимальному поглощению исследуемой системы. Суспензию каолина помещали в кюветы, через 30 мин на протяжении 5 ч при выбранной длине волны проводили измерение оптической плотности.

По результатам измерений по формуле (1) рассчитывали относительную дисперсионную способность (ОДС) реагента. Диапазон измерения относительной дисперсионной способности от 3,0 до 100,0 % включительно.

$$\text{ОДС} = \frac{P_{\text{реар}}}{P} \cdot 100, \quad (1)$$

где ОДС – относительная дисперсионная способность реагента, %;  $P_{\text{реар}}$  – значение оптической плотности дисперсии каолина после введения реагента;  $P$  – значение оптической плотности дисперсии каолина до введения реагента.

Для исследования использовали реагенты, в состав которых входят карбоксильные, гидроксильные, фосфатные, сульфатные функциональные группы: полиакрилат натрия (ПА), полиэтиленгликоль (ПЭГ), триполифосфат натрия (ТПФ), натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), лигносульфонат магния (ЛС) триполифосфат натрия, аминотриметиленовая фосфоновая кислота (АТМФ), фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (ФБТК), двунариевая соль 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) (Sigma-Aldrich).

Для объективного метрологического расчета изучали изменение  $I$  и ОДС при 30 концентрациях каждого из исследуемых реагентов. Полученные экспериментальные данные использовали для метрологического расчета показателей точности, воспроизводимости, повторяемости и других критериев метода. Расчет погрешностей измерения проводили, согласно работам [7–9].

Как показали метрологические расчеты экспериментально полученных данных, для параметров  $I$  и ОДС по критериям Граббса и Кохрена установлена однородность выборочных данных при оценке СКО (среднее квадратическое отклонение), характеризующих повторяемость результатов единичных анализов для всех исследуемых образцов.

Оценку точности измерения индукционного периода осадкообразования и относительной дисперсионной способности с доверительной вероятностью  $P=0,95$  рассчитывали по формуле:

$$\Delta = 1,96 \sqrt{\delta_R^2 + \delta_c^2} = 1,96\delta(\Delta), \quad (2)$$

где  $\delta_R$  – СКО (среднее квадратическое отклонение), характеризующее воспроизводимость результатов для каждого из выбранных диапазонов;  $\delta_c$  – СКО систематической погрешности для каждого из выбранных диапазонов.

Для расчета средней квадратичной ошибки многократно измеряли одну и ту же величину, например, индукционный период осадкообразования в системе с ПА с содержанием 0,4 мг/л.