

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 628.16

Воробьёв
Артем Дмитриевич

**РАЗРАБОТКА РЕАГЕНТНЫХ РЕЖИМОВ СТАБИЛИЗАЦИОННОЙ
ОБРАБОТКИ ВОДЫ ОХЛАЖДАЮЩИХ ОБОРОТНЫХ ЦИКЛОВ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Минск 2014

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии

Научный руководитель **Дормешкин Олег Борисович**, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и общей химической технологии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Астрелин Игорь Михайлович**, доктор технических наук, профессор, декан химико-технологического факультета, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и общей химической технологии Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт»;

Меженцев Александр Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры химии Белорусского национального технического университета

Оппонирующая организация

Белорусский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной и химической промышленности ОАО «Белгорхимпром»

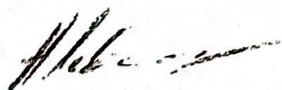
Защита состоится 23 сентября 2014 г. в 13⁰⁰ в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. (8-017) 327-22-51, факс (8-017) 327-62-17.

E-mail: tnv@belstu.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «11» августа 2014 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор технических наук



А. Э. Левданский

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных требований к современным производствам является наличие стабилизационной обработки охлаждающей воды в водооборотных циклах (ВОЦ) предприятий. Необходимость осуществления обработки обусловлена как экологическими ограничениями по использованию важнейшего природного ресурса – воды, так и технико-экономическими критериями рационального функционирования предприятия (достижение высокой эффективности теплообмена для обеспечения требуемого качества основной продукции и минимизация энергозатрат, стоимости воды, простоев и ремонта оборудования).

Метод стабилизационной обработки, широко используемый во всем мире, заключается во введении в воду охлаждающей системы химических соединений, которые препятствуют осаждению карбоната кальция. Указанный метод имеет ряд ограничений, обусловленных требованиями низкой токсичности, коррозионной инертности и стабильности в щелочных средах при повышенных температурах. В связи со значительными масштабами использования оборотной воды в ВОЦ предприятий одним из основных условий, обеспечивающих достижение этих целей, является высокая эффективность ингибиторов и длительность их ингибирующего действия в условиях насыщения и пересыщения системы солями жесткости.

Несмотря на значительный научный и практический интерес к вопросам регулирования процессов кристаллизации в водооборотных системах, объяснить механизм ингибирующего действия и целенаправленно использовать его для стабилизационной обработки воды удалось лишь для относительно небольшого ряда химических соединений, содержащих фосфонатные, сульфатные и карбоксильные группы. Применение известных ингибиторов ограничивается по следующим причинам: фосфорсодержащие соединения при попадании в природные водоемы вызывают их эвтрофикацию; эффективность сульфатных и карбоксильных ингибиторов резко снижается в сильнощелочных средах и при увеличении их содержания в системе. В литературе практически отсутствуют данные о композициях на основе химических соединений различных классов, их влиянии на процесс кристаллизации солей жесткости в динамических условиях. В связи с этим, особый интерес вызывают исследования, направленные на разработку новых ингибиторов, реагентных режимов и комплексных программ стабилизационной обработки воды, а также их адаптация к условиям действующих водооборотных циклов.

Таким образом, актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью разработки и исследования новых ингибиторов с целью расширения научных представлений о механизме влияния ингибиторов различных классов на кристаллизацию карбонатов и повышения эффективности ингибирования осадкообразования в водооборотных циклах промышленных предприятий.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2011–2015 гг., утвержденным Указом Президента Республики Беларусь № 378 от 22.07.2010 г., научным направлениям кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» и выполнялась в рамках Государственной научно-технической программы «Химические технологии и производства», подпрограмма «Научно-техническое обеспечение нефтяной и химической промышленности» по теме «Разработать технологию производства новых реагентов для защиты водооборотных циклов» (№ гос. регистрации 20065799). Срок выполнения 2006–2012 гг.; «Физико-химические закономерности стабилизационной обработки водооборотных циклов с применением новых видов ингибиторов на основе фосфорорганических соединений и карбоновых кислот» (ГБ 14-018) № гос. регистрации 20141082. Срок выполнения 02.01.2014–31.12.2014 гг.

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы – установить физико-химические закономерности процессов кристаллообразования в системах гидрокарбонат кальция – фосфонаты – карбоновые кислоты – вода, изучить свойства образующихся осадков и разработать на их основе новые ингибирующие композиции и реагентные режимы стабилизационной обработки воды охлаждающих оборотных циклов промышленных предприятий.

Поставленная цель достигается путем решения следующих задач:

– исследование физико-химических закономерностей ингибирования процесса кристаллизации карбонатов кальция в системе ($\text{Ca}^{2+} // \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$) с использованием фосфонатов и карбоновых кислот;

– изучение морфологических характеристик и особенностей фазового состава карбонатсодержащих осадков, образующихся в присутствии различных ингибиторов осадкообразования;

– оценка седиментационной устойчивости карбонатных дисперсий в присутствии ингибиторов осадкообразования;

– исследование процессов, происходящих в охлаждающих водооборотных системах в динамических условиях;

– разработка новых реагентных режимов стабилизационной обработки воды водооборотных циклов для условий различных предприятий химической отрасли;

– разработка технологической схемы стабилизационной обработки охлаждающей воды и ее промышленная апробация.

Объектами исследования в диссертации являлись органические фосфаты, карбоновые кислоты и их композиции, а также осадки карбоната кальция, по-

лученные в присутствии указанных соединений в условиях пересыщенных солевых растворов.

Основной предмет исследования – процесс кристаллизации карбоната кальция в системе, содержащей органические фосфаты и карбоновые кислоты, на стадиях зародышеобразования, роста кристаллов и их агрегации, модельный процесс осадкообразования в динамических условиях, технологический процесс стабилизационной обработки воды в условиях действующих производств.

Выбор объектов и предмета исследования обусловлен необходимостью развития представлений о механизме влияния ингибиторов различных классов на кристаллизацию карбонатов, разработки новых ингибиторов и технологических режимов стабилизационной обработки воды для решения практических проблем водоподготовки в условиях действующих производств.

В диссертации использованы статистические методы обработки результатов экспериментов в соответствии с нормативными документами (ГОСТ 8.010-99; Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки: МИ 2336-2002. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2005).

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:

1. Закономерности образования осадка карбоната кальция в системе карбонат кальция – фосфонаты – карбоновые кислоты – вода, заключающиеся в увеличении свободной поверхностной энергии и размера критического зародыша, что позволяет увеличить продолжительность стадии зародышеобразования в пересыщенных системах.

2. Установленное взаимное влияние фосфонатов и карбоновых кислот на стадию роста кристаллов из зародышей карбоната кальция, обеспечивающее изменение фазового состава и морфологии кристаллического осадка, а также уменьшение его массы.

3. Новый подход к оценке эффективности ингибиторов накипеобразования, заключающийся в количественном описании процесса кристаллизации карбонатов на разных его стадиях в условиях, моделирующих реальный оборотный цикл.

4. Экспериментальное обоснование соотношения фосфоната с ди- и поликарбоновой кислотами, обеспечивающее повышение эффективности ингибирования процесса осадкообразования не менее, чем в 4 раза по сравнению с отдельными компонентами за счет синергизма совместного действия.

5. Новый реагентный режим стабилизационной обработки оборотных циклов предприятий с использованием композиции фосфонатов и карбоновых кислот, обеспечивающий увеличение интервала безосадочной работы системы

в 4–5 раз при повышенных значениях коэффициента упаривания и индекса Ланжелье, соответствующих состоянию интенсивного осадкообразования.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных по теме диссертации, постановке и выполнении экспериментов, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций, представлении результатов на конференциях, разработке комплексных программ стабилизационной обработки воды, участии в опытных и производственных испытаниях, внедрении результатов выполненных исследований, научно-техническом сопровождении производственного процесса ингибирования осадкообразования ВОЦ предприятий.

Постановка цели и задач исследования, планирование эксперимента, обсуждение и обобщение полученных результатов, подготовка публикаций и материалов диссертации осуществлялось соискателем совместно с научным руководителем д-ром техн. наук О. Б. Дормешкиным. Ряд химических и модельных исследований выполнены совместно с сотрудниками Белорусского государственного технологического университета и Института общей и неорганической химии НАН Беларуси. В тексте диссертации даны ссылки на опубликованные источники с указанием соавторов.

Апробация результатов диссертации. Результаты исследований, включенные в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на республиканских и международных конференциях и семинарах: 11-м и 12-м ежегодных симпозиумах молодых ученых-химиков, г. Эссен (Германия), 2009, г. Гёттинген (Германия), 2010; V Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2009; Международных молодежных научных форумах «Ломоносов 2010», «Ломоносов 2012», г. Москва, 2010, 2012; Международной научно-практической конференции «Проблемы экологии в минерально-сырьевой отрасли», г. Варна (Болгария), 2011; Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием, г. Ярославль, 2012; Международном водно-химическом форуме, г. Минск, 2012; Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов», г. Минск, 2012; III Международной конференции по химии и химической технологии, г. Ереван (Армения), 2013; Научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, 2013, 2014; IV Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, г. Москва, 2013.

Опубликованность результатов диссертации. Результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в изданиях, соответствующих пункту 18 Положения

о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь; 1 статье другого научного издания, 5 статьях в сборниках материалов конференций и 9 тезисах докладов научных конференций. Общее число авторских листов 2,56. По результатам исследований получен 1 патент Евразии и подана 1 заявка на выдачу патента РБ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 124 страницы, в том числе 39 иллюстраций, 19 таблиц и 4 приложения. Список библиографических источников на 11 страницах содержит 140 наименований, включая 23 публикации соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В первой главе обобщены литературные сведения, характеризующие методы стабилизационной обработки воды в водооборотных циклах (ВОЦ) предприятий для ингибирования солеотложений в теплообменном оборудовании. Отмечена высокая актуальность проблемы предотвращения накипеобразования в ВОЦ в связи с постоянно возрастающей ценностью природных водных ресурсов, необходимостью их рационального и экологичного использования, а также с точки зрения экономики и повышения эффективности работы предприятий. Анализ литературных данных и опыта работы предприятий показал, что химические способы водоподготовки, являющиеся более эффективными по сравнению с физическими (безреагентными) методами и широко используемые в мировой практике водоподготовки, основаны на целенаправленном воздействии определенных химических соединений на процесс кристаллизации карбонатов кальция и магния. Несмотря на значительное количество научных публикаций, мнения о механизме ингибирующего действия противоречивы и практически нет сведений об использовании композиций химических соединений различных классов. Актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью разработки и исследования новых ингибиторов: в научном плане – с целью расширения представлений о механизме влияния ингибиторов различных классов на кристаллизацию карбонатов, в практическом плане – для повышения эффективности ингибирования накипеобразования в ВОЦ предприятий.

Во второй главе описаны объекты исследования: системы на основе карбоната кальция, ингибиторы осадкообразования – органические фосфаты, ди- и поликарбоновые кислоты с различной молекулярной массой и методы физико-химического анализа: рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, дифрактометрия, спектрофотометрия. Охарактеризованы методы определения индукционного периода кристаллообразования в присутствии ингибиторов осад-

кообразования, оценки эффективности их диспергирующего и ингибирующего действия по отношению к осадкам карбонатов с использованием экспериментальной установки «РМАС SCL-30P-2A», моделирующей динамические условия водооборотных циклов.

В третьей главе приведены результаты исследования влияния органических фосфатов и карбоновых кислот на процесс кристаллизации карбоната кальция на стадиях образования зародышей кристаллов и их последующего роста. Предложен метод оценки скорости зародышеобразования в системе, находящейся в состоянии пересыщения, основанный на применении термодинамической теории кристаллообразования Гиббса и взаимосвязи между характеристиками системы (размер критического зародыша r^* , энергия его образования ΔG^* , величина свободной поверхностной энергии σ , скорость генерации критических зародышей твердой фазы J) и индукционным периодом до начала кристаллизации. Состояние системы на стадии образования зародышей описывается с помощью параметров, рассчитанных по приведенным ниже формулам:

$$r^* = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln S}, \quad (1)$$

где r^* – размер критического зародыша, нм; σ – свободная поверхностная энергия, Дж/м²; V_m – молярный объем вещества твердой фазы, м³/моль ($V_m = 3,7 \cdot 10^{-5}$ м³/моль для CaCO₃); R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; S – степень пересыщения.

$$\Delta G^* = \frac{\beta \sigma^3 V_m^2}{(RT \ln S)^2}, \quad (2)$$

где ΔG^* – энергия образования зародыша, Дж; β – геометрический фактор роста кристаллов ($\beta = 16\pi/3$ для зародышей сферической формы).

$$J = \sqrt{\left(\frac{D}{d^5}\right) \left(\frac{2 \ln S}{3\pi r^*}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)}, \quad (3)$$

где J – скорость генерации критических зародышей твердой фазы, 1/м³·с; D – коэффициент диффузии CaCO₃, м²/с ($D = 8,67 \cdot 10^{-10}$ м²/с); d – средний диаметр ионной пары Ca²⁺ и CO₃²⁻, м ($d = 7,62 \cdot 10^{-10}$ м); k – постоянная Больцмана ($k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Результаты проведенных расчетов позволили количественно оценить скорость зародышеобразования в системе в присутствии органических фосфатов (оксиэтилиденди- и аминотриметилфосфоновая кислоты: ОЭДФ и АТМФ), ди- и поликарбоновой кислот (адипиновая, АК и полиакриловая, ПАК) с различной молекулярной массой (ММ 500–5000) (таблица 1).

Таблица 1 – Термодинамические и кинетические характеристики системы на основе карбоната кальция в присутствии органических фосфатов и карбоновых кислот

Наименование и концентрация (мг/л) добавки	Термодинамические характеристики			$J \cdot 10^{-19}$ 1/м ³ ·с
	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	r^* , нм	$\Delta G^* \cdot 10^{20}$ Дж	
Без добавок (контроль)	72,52	27,5	2,302	53,19
ОЭДФ (0,05)	75,03	28,5	2,551	28,59
АТМФ (0,05)	75,81	28,8	2,631	23,42
АТМФ (0,1)	78,17	29,7	2,884	12,25
АТМФ (0,2)	79,41	30,2	3,024	8,81
АК (1,0)	72,78	27,6	2,327	49,96
АК (5,0)	72,97	27,7	2,346	47,73
АТМФ (0,05) + АК (0,5)	77,73	29,5	2,836	14,04
АТМФ (0,05) + АК (1,0)	79,62	30,2	3,047	8,32
АТМФ (0,05) + АК (2,0)	79,66	30,3	3,052	8,22
ПАК ₅₀₀ (0,1)	72,75	27,6	2,325	50,32
ПАК ₂₀₀₀ (0,1)	74,07	28,1	2,454	36,45
ПАК ₅₀₀₀ (0,1)	74,91	28,4	2,537	29,76
ПАК ₅₀₀₀ (0,2)	77,63	29,5	2,824	14,47

Как видно из таблицы 1, в системах, содержащих органофосфаты, увеличиваются σ , ΔG^* , r^* и уменьшается скорость генерации зародышей новой фазы (J) в 2–6 раз в зависимости от концентрации фосфата по сравнению с вариантом без реагентов. Термодинамические характеристики системы с дикарбоновой (адипиновой) и низкомолекулярной полиакриловой (ММ 500) кислотами практически не отличаются от варианта без добавок, что объясняется, вероятно, неспособностью молекул данных соединений проникнуть через гидратную оболочку образующихся кристаллов. С увеличением ММ ПАК значение термодинамических характеристик возрастает, скорость генерации частиц уменьшается, однако, в меньшей степени по сравнению с органофосфатами.

Термодинамические и кинетические характеристики системы, содержащей композицию АТМФ и АК, изменяются: σ , r^* , ΔG^* увеличиваются, а скорость генерации зародышей твердой фазы (J) уменьшается в 1,7–2,8 раза по сравнению с АТМФ.

Увеличение индукционного периода процесса кристаллизации карбоната кальция в присутствии АТМФ и пологий ход кривой по сравнению с системой без добавок на рисунке 1 свидетельствуют о существенном уменьшении скорости зародышеобразования и количества образующихся зародышей.

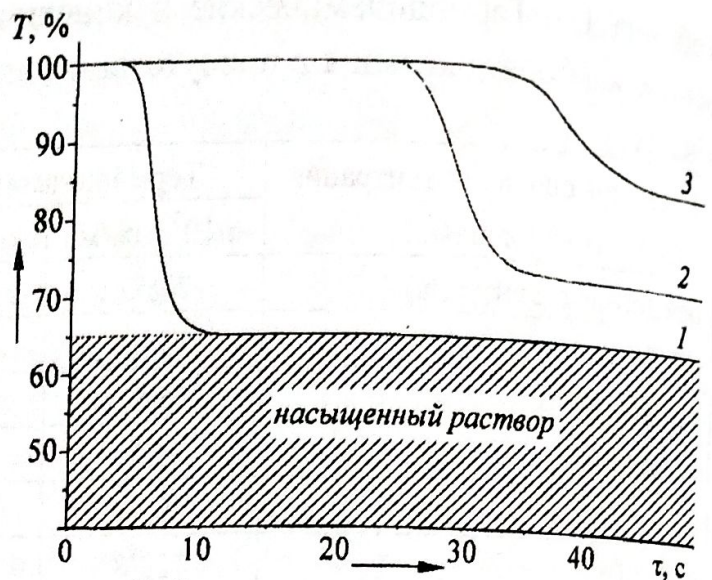
Индукционный период системы, пересыщенной по карбонату кальция, в присутствии органического фосфата (АТМФ, 0,2 мг/л) увеличивается в 5 раз, не изменяется в присутствии дикарбоновой кислоты (АК) и возрастает почти в 7 раз при введении композиции АТМФ и АК с меньшей концентрацией фосфоната в системе (0,05 мг/л).

Молекулы фосфонатов, взаимодействуя с зародышами, блокируют поверхность и прекращают их рост. Данный эффект носит название «порогового» или субстехиометрического, когда раствор находится в пересыщенном состоянии без образования осадка. При растворении зародышей молекулы фосфонатов высвобождаются и способны взаимодействовать с вновь образующимися зародышами.

Двухосновная карбоновая кислота, введенная в систему с АТМФ, по видимому, взаимодействует с кальцием, входящим в состав комплекса с органическим фосфатом, оставаясь индифферентной в отношении свободных от фосфонатов гидратированных ионов кальция. При этом процесс растворения зародышей ускоряется в связи с комплексообразующей способностью карбоновых кислот, о чем свидетельствует увеличение индукционного периода и более пологий ход кривой в системе, одновременно содержащей АТМФ и АК.

Влияние карбоновых кислот на механизм ингибирующего действия органических фосфатов выражается в повышении содержания метастабильной фазы арагонита (соотношение фаз арагонит/кальцит в карбонате повышается в 2,7–3 раза) и уменьшении массы образующегося осадка карбоната кальция (рисунок 2). Кристаллизация осадков в фазе арагонита, характеризующейся более низкой по сравнению с кальцитом прочностью и адгезией к металлическим поверхностям, имеет определяющее значение для эффективной стабилизационной обработки обратной охлаждающей воды.

Введение органических кислот (адипиновой и полиакриловой) незначительно влияет на массу образующегося осадка даже при достаточно больших по сравнению с другими анализируемыми веществами концентрациях.



Добавки и концентрация (мг/л):

1 – без добавок; 2 – АТМФ (0,2);

3 – композиция АТМФ (0,05) с АК (1,0)

Рисунок 1 – Светопропускание (T) системы на основе карбоната кальция

Фосфонаты уменьшают массу образующегося осадка в 1,5–2 раза, причем эффект усиливается с увеличением концентрации добавки. При использовании композиции ингибиторов АТМФ и АК масса осадка снижается более чем в 6 раз. По-видимому, уменьшение массы осадка связано с растворением микрокристаллов, не достигающих размеров критического зародыша ($r < r^*$).

Полученные экспериментальные результаты можно объяснить изменением направления процесса кристаллизации на стадии зародышеобразования, по-

вышением уровня критического пересыщения в системе вследствие блокировки зародышей кристаллов фосфонатами и растворения микрокристаллов при взаимодействии с кислотой. На стадии роста кристаллов воздействие композиции продолжается за счет адсорбции молекул органофосфата на поверхности карбоната, активации формирования метастабильной фазы арагонита, а также благодаря комплексообразующей способности карбоновой кислоты.

Механизмы «порогового» и модифицирующего действия ингибиторов проявляются на начальных стадиях фазообразования (зародышеобразование и рост кристаллов). На стадии образования агломератов из кристаллов карбоната, а также из коллоидных и взвешенных частиц алюмосиликатов, глинистых и органических веществ, присутствующих в реальных водных системах, особое значение имеет стабилизационный фактор. Для повышения эффективности обработки воды в практике водоподготовки используют стабилизаторы карбонатных дисперсий (дисперсанты), в частности полимеры. Для сравнения стабилизирующей (диспергирующей) способности ингибиторов в работе использовали метод фотометрии.

Как видно из рисунка 3, зависимость светопропускания дисперсии карбоната кальция от времени имеет аналогичный характер для исследованных систем без добавок и с фосфонатами (АТМФ и ОЭДФ).

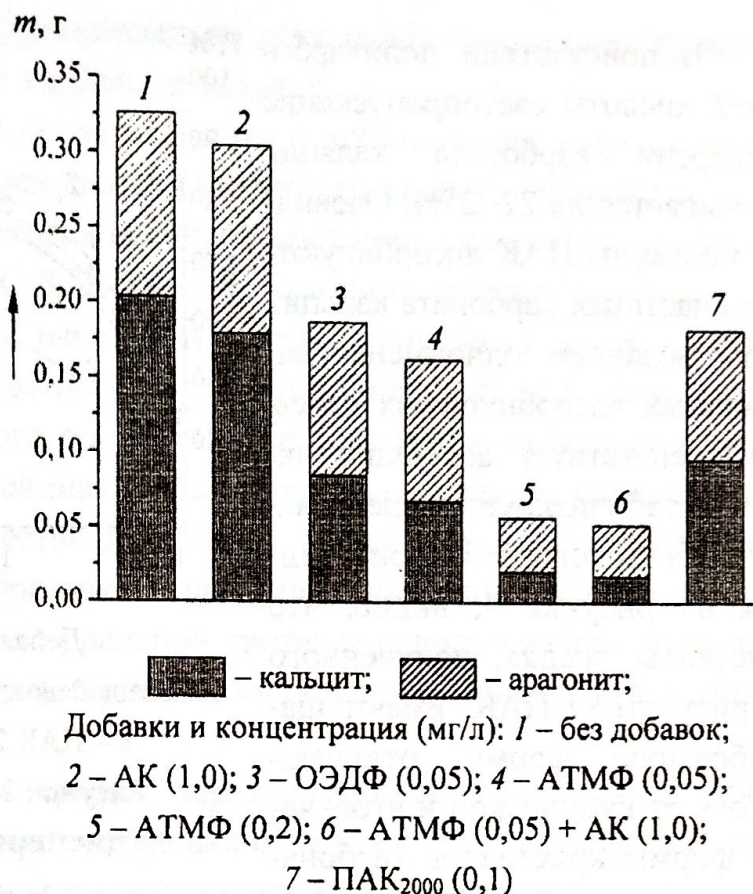
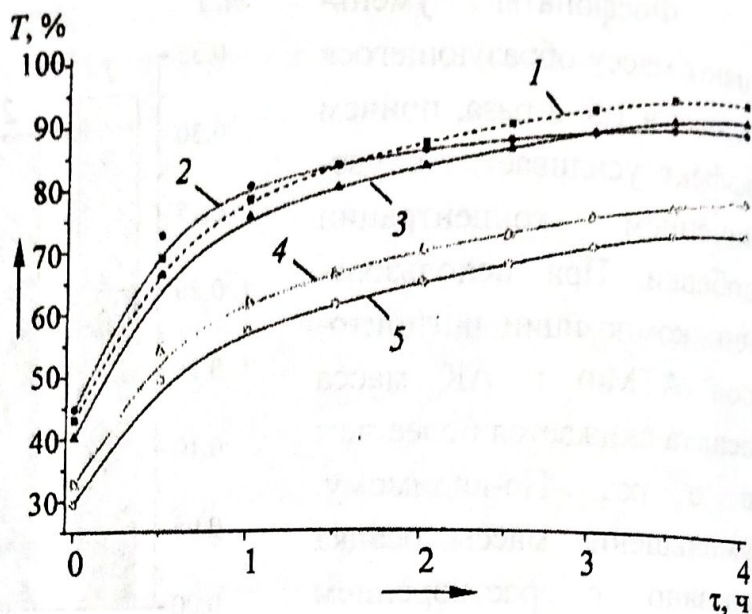


Рисунок 2 – Гистограммы распределения масс и фазового состава осадков карбоната кальция в зависимости от вида ингибирующих добавок

В присутствии поликарбонатовой кислоты светопропускание дисперсии карбоната кальция уменьшается на 22–25%. Очевидно, молекулы ПАК адсорбируются на частицах карбоната кальция с образованием одноименно заряженных адсорбционных слоев, что препятствует агрегации частиц и стабилизирует дисперсию.

Из фотографий, приведенных на рисунке 4, видно, что кристаллы осадка, полученного в присутствии ПАК, имеют шарообразную форму, отличающуюся от кубической и игольчатой формы кристаллов карбоната

в вариантах без добавок или в присутствии АТМФ. Изменение габитуса кристаллов и появление шарообразных мелких частиц можно объяснить влиянием молекул полимера на рост кристаллов и их агрегацию.



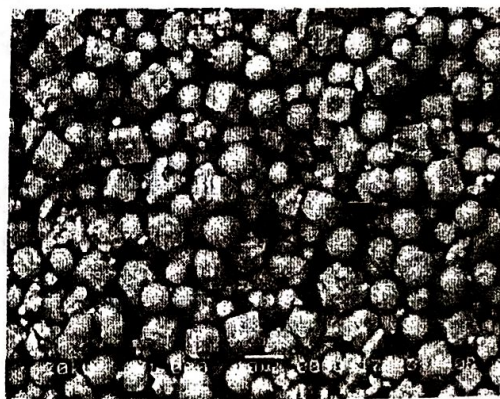
Добавки и концентрация (мг/л):

1 – без добавок; 2 – АТМФ (0,05); 3 – ОЭДФ (0,05);
4 – ПАК 2000 (0,1); 5 – ПАК 5100 (0,1)

Рисунок 3 – Светопропускание (T) дисперсии карбоната кальция



а



б

Добавки и концентрация (мг/л): а – ПАК (0,1); б – смесь АТМФ (0,05) с АК (1,0) и ПАК (0,1)

Рисунок 4 – Фотографии (увеличение в 1000 раз) осадка карбоната кальция

Композиция из двух компонентов – фосфоната (АТМФ) с ПАК стабилизирует дисперсию карбоната кальция с синергетическим эффектом, о чем свидетельствует отклонение экспериментально полученных данных от линии аддитивности.

Полученные результаты позволили сделать заключение о целесообразности использования для повышения эффективности работы водооборотных циклов трехкомпонентных композиций фосфонатов с ди- и поликарбонатовыми кис-

лотами, компоненты которых функционально дополняют друг друга в процессе ингибирования кристаллизации карбоната кальция.

В четвертой главе приведены результаты исследования эффективности органических фосфатов, двухосновных карбоновых кислот, поликислот и их композиций в качестве ингибиторов осадкообразования, полученные на экспериментальной установке РМАС SCL-30P-2А. Принцип действия установки заключается в оценке показателей изменения давления внутри капилляров теплообменника в результате образования осадка в динамических условиях. Интервал времени, в течение которого образуется слой накипи в капилляре, приводящий к возрастанию дифференциального давления от нуля до определенной величины, использован в качестве показателя, характеризующего эффективность ингибирования осадкообразования по сравнению с контрольным безреагентным вариантом. В качестве модельной системы использовалась вода, аналогичная по химическому составу подпиточной воде предприятия ОАО «Завод горного воска».

На рисунке 5 представлен график, характеризующий зависимость дифференциального давления в капилляре установки от времени при непрерывном циркулирующем движении модельной жидкости с момента начала эксперимента.

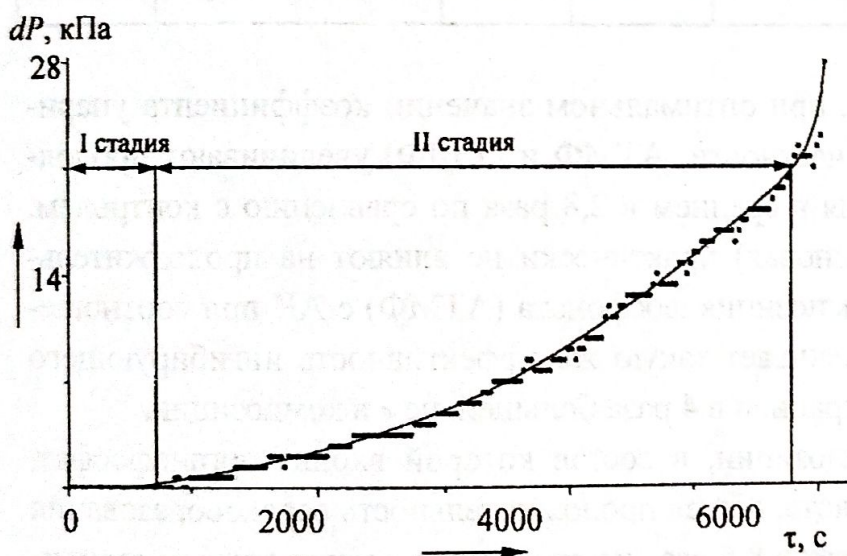


Рисунок 5 – Изменение дифференциального давления при циркуляции воды

Участок кривой на рисунке 5 без изменения давления (I стадия) характеризует состояние концентрирования примесей в системе и стадию зародышеобразования процесса кристаллизации. Начало образования осадка на внутренних стенках капилляра сопровождается постепенным увеличением давления (II стадия).

Продолжительность данной стадии зависит от скорости роста и агломерации кристаллов в системе. Последний участок резкого роста давления, как правило, самый короткий, свидетельствует о полном зарастании сечения капилляра осадком.

Результаты экспериментов показали высокую эффективность ингибиторов накипеобразования на основе органических фосфатов в пределах ограниченного диапазона значений индекса Ланжелъе (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние композиций органических фосфатов и карбоновых кислот на продолжительность стадий осадкообразования

Наименование и концентрация (мг/л) добавки	Продолжительность осадкообразования, мин					
	КУ = 1,1 LSI = 2,2 RI = 5,6			КУ = 3,0 LSI = 3,1 RI = 3,4		
	I стадия	II стадия	общая	I стадия	II стадия	общая
Контроль (без добавок)	16,5	83,5	100,0	3,5	26,5	30,0
АК (1 мг/л)	17,0	87,0	104,0	3,5	28,0	31,5
ПАК ₂₀₀₀ (0,1 мг/л)	20,0	132,0	152,0	5,0	36,0	41,0
ПАК ₅₀₀₀ (0,1 мг/л)	24,0	157,0	181,0	5,5	49,0	54,5
ПАК ₅₀₀₀ (0,2 мг/л)	54,5	296,5	351,0	11,5	101,5	112,0
ОЭДФ (0,05 мг/л)	32,0	128,0	160,0	4,0	30,0	34,0
АТМФ (0,05 мг/л)	44,0	145,0	189,0	12,0	40,0	52,0
АТМФ (0,2 мг/л)	–	–	–	33,0	106,0	139,0
АТМФ (0,05 мг/л) + АК (0,5 мг/л)	109,0	261,0	370,0	33,0	86,0	119,0
АТМФ (0,05 мг/л) + АК (1,0 мг/л)	–	–	–	60,0	114,0	174,0
АТМФ (0,05 мг/л) + АК (1,0 мг/л) + + ПАК (0,05 мг/л)	–	–	–	63,0	149,0	212,0
АТМФ (0,05 мг/л) + АК (1,0 мг/л) + + ПАК (0,1 мг/л)	–	–	–	69,0	188,5	257,5

Как видно из таблицы 2, при оптимальном значении коэффициента упаривания (3,0) органофосфаты (в частности, АТМФ и ОЭДФ) увеличивают продолжительность осадкообразования в среднем в 2,8 раза по сравнению с контролем. Дикарбоновые кислоты (адипиновая) практически не влияют на продолжительность осадкообразования, а композиция фосфоната (АТМФ) с АК при соотношении компонентов 1 : 20 обеспечивает такую же эффективность ингибирующего действия, как АТМФ с концентрацией в 4 раза большей, чем в композиции.

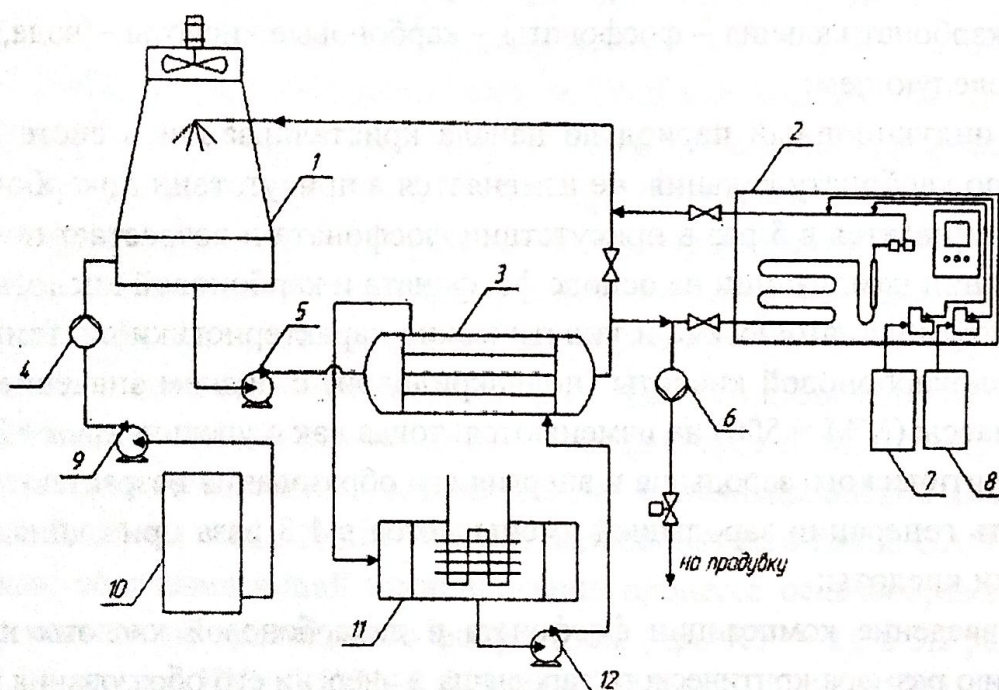
При использовании композиции, в состав которой входит органофосфат, адипиновая кислота и поликислота, общая продолжительность осадкообразования при значении КУ = 3,0 возрастает в 8,6 раза по сравнению с контрольным вариантом и в 5 раз по сравнению с наиболее эффективным ингибитором композиции – АТМФ. Синергизм ингибирующего действия наблюдается и для композиций ОЭДФ с карбоновыми кислотами.

Результаты выполненных исследований явились основой для разработки состава композиции органофосфата, дикарбоновой и поликарбоновой кислоты (АТМФ : АК : ПАК = 1 : 20 : 2), преимуществом которой по сравнению с использованием отдельных компонентов является эффективное замедление (ингибирование) всех стадий процесса осадкообразования. Это позволило расширить интервал безосадочной работы системы в 4–5 раз при эксплуатации в условиях повы-

шенных значений коэффициента упаривания ($\geq 3,0$) и индексах Ризнара и Ланжелье, соответствующих состоянию интенсивного осадкообразования.

В пятой главе содержатся результаты промышленной апробации и внедрения нового реагентного режима стабилизационной обработки охлаждающих оборотных циклов предприятий, основанного на использовании композиции фосфонатов и карбоновых кислот. Приведена технологическая схема производства разработанной композиции для защиты водооборотных циклов «КИН-1» в соответствии с ТУ ВУ 100029049.071-2009, по которой организован ее промышленный выпуск на предприятии ОАО «Завод горного воска».

Разработан технологический режим стабилизационной обработки воды для водооборотных циклов предприятий ОАО «Завод горного воска» и ОАО «Полоцк-Стекловолокно», включающий реагентную обработку и контрольно-измерительные мероприятия. Промышленные испытания разработанного технологического режима с использованием опытно-промышленной установки (рисунок 6) на указанных предприятиях показали его высокую эффективность при работе в системах с повышенными значениями коэффициента упаривания (до 3,5).



1 – градирня; 2 – блок управления и дозирования; 3 – теплообменник; 4, 6 – расходомер;

5, 12 – циркуляционный насос; 7 – емкость с ингибитором; 8 – емкость с биоцидом;

9 – насос; 10 – бак подпиточной воды; 11 – нагревательный элемент

Рисунок 6 – Схема опытно-промышленной установки

Значения индекса Ланжелье оборотной воды на протяжении испытаний находились в диапазоне от 1,7 до 3,5. Общая масса отложений, образовавшихся на купонах в процессе испытаний, незначительна, отложения представлены, главным образом, взвешенными веществами, приходящими с подпиточной водой, для уда-

ления которых необходима установка дополнительной стадии фильтрации оборотной воды. Скорость коррозии оказалась на 30–50% ниже нормативного значения (0,1 мм/год).

На основании результатов промышленных испытаний комплексная программа стабилизационной обработки воды внедрена в условиях производств ОАО «Завод горного воска» и ОАО «Полоцк Стекловолокно». Согласно актам внедрения, применение комплексной программы и ингибитора накипеобразования композиции КИН-1 на предприятии ОАО «Завод горного воска» обеспечило годовой экономический эффект 90,3 тыс. у. е. за счет увеличения эффективности теплопереноса, улучшения работы теплообменного оборудования, стабилизации температурного режима и снижения энергозатрат, экономии подпиточной воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты

1. Установлены закономерности образования осадка карбоната кальция в системе карбонат кальция – фосфонаты – карбоновые кислоты – вода, заключающиеся в следующем:

– индукционный период до начала кристаллизации в системе, пересыщенной по карбонату кальция, не изменяется в присутствии дикарбоновых кислот, увеличивается в 5 раз в присутствии фосфоната и возрастает почти в 7 раз при введении композиции на основе фосфоната и карбоновой кислоты;

– термодинамические и кинетические характеристики системы при введении поликарбоновой кислоты (полиакриловой) с низким значением молекулярной массы ($MM = 500$) не изменяются, тогда как с увеличением MM до 5000 размер критического зародыша и энергия его образования возрастают на 5–10%, а скорость генерации зародышей уменьшается в 1,8 раза при одинаковой концентрации кислоты;

– введение композиции фосфоната и дикарбоновой кислоты приводит к увеличению размера критического зародыша и энергии его образования на 10–16% и уменьшению скорости генерации зародышей новой фазы в 2,8 раза по сравнению с фосфонатом. Композиция фосфоната с дикарбоновой кислотой обеспечивает повышение уровня критического пересыщения в системе на основе карбоната кальция вследствие взаимодействия фосфонатных и карбоксильных групп с ионами кальция, блокировки зародышей кристаллизации фосфонатами и растворения зародышей при взаимодействии с кислотой [6, 12, 21].

2. На основе проведенных экспериментальных исследований предложен механизм ингибирования осадкообразования карбоната кальция композициями органических фосфатов и карбоновых кислот (ди- и поликарбоновой) на стадии

роста кристаллов из зародышей, заключающийся в том, что карбоксилатные анионы кислоты адсорбируются на поверхности карбоната кальция наряду с фосфонатными группами и формируют адсорбционный слой, препятствующий агрегации частиц, что подтверждается изменением фазового состава осадка, формы кристаллов, уменьшением размера частиц, массы осадка карбоната кальция в 2 раза и повышением седиментационной устойчивости дисперсии карбоната кальция (уменьшением светопропускания на 15%) при использовании композиции по сравнению с фосфонатом [1, 2, 5, 6, 8, 11–18, 20].

3. В условиях, моделирующих реальные производственные параметры водооборотного цикла (ВОЦ), состав воды и динамический режим, установлено, что при повышении коэффициента упаривания (КУ) и индекса Ланжелье (LSI) до 3 эффективность ингибирующего действия фосфонатов снижается в среднем в 5 раз, поликарбоновых кислот в 3,7 раза, причем увеличение концентрации ингибиторов в системе не приводит к значительному повышению их эффективности и, кроме того, связано с повышенным риском осадкообразования. В аналогичных условиях композиция фосфоната с ди- и поликарбоновой кислотами увеличивает эффективность ингибирования в 5,2 и 3,4 раза по сравнению с фосфонатом и поликислотой соответственно (дикарбоновая кислота не проявляет ингибирующего эффекта), что доказывает целесообразность использования композиций фосфонатов и карбоновых кислот для ингибирования осадкообразования в высокоэффективных системах ($KY > 2,0$, $LSI > 2,5$) [3–5, 8, 9, 11, 19].

4. Предложены основные критериальные факторы оценки эффективности действия ингибиторов осадкообразования: продолжительность индукционного периода, стадий формирования осадка; светопропускание дисперсии карбонатов, характеризующее состояние системы на стадиях зародышеобразования, роста и агрегации кристаллов карбонатов. Анализ данных факторов позволил определить оптимальный состав композиции фосфоната с ди- и поликарбоновой кислотами (АТМФ : АК : ПАК = 1 : 20 : 2) для условий водооборотного цикла ОАО «Завод горного воска», обеспечивающий ингибирование процесса осадкообразования в 5,4 раза эффективнее по сравнению с фосфонатом (при $KY = 2$), в 5,2 раза (при $KY = 3$) и в 4,1 раза (при $KY = 3,5$) [1–6, 8, 9, 11–13, 15, 16, 18, 19, 21, 23].

5. Разработан новый реагентный режим стабилизационной обработки промышленных водооборотных циклов, основанный на использовании композиции фосфонатов и карбоновых кислот, преимуществом которого перед известными режимами являются высокая эффективность и стабильность ингибирующего действия в системах с высокими коэффициентами упаривания и индексом Ланжелье (при $KY > 2,0$, при $LSI > 2,5$), а также возможность регулирования состава композиции в соответствии с конкретными условиями водооборотного цикла предприятия [7, 8, 10, 19, 22, 23].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Разработан реагентный режим стабилизационной обработки оборотных циклов предприятий, основанный на использовании композиции фосфонатов и карбоновых кислот, преимуществом которого перед известными режимами обработки органофосфатами являются высокая эффективность и стабильность ингибирующего действия в системах с высокими коэффициентами упаривания и индексом Ланжелье ($KУ > 2,0$, $LSI > 2,5$), а также возможность регулирования состава композиции в соответствии с конкретными условиями водооборотного цикла предприятия. На ОАО «Завод горного воска» по разработанной технологической схеме с 2010 года производится композиция для защиты водооборотных циклов «КИН-1» в соответствии с ТУ ВУ 100029049.071-2009.

2. Для условий оборотного цикла ОАО «Завод горного воска» разработан, испытан и внедрен технологический режим стабилизационной обработки воды. По результатам анализа воды и параметров цикла с использованием контроллера в оборотной воде постоянно корректируется доза основного реагента («КИН-1») и концентрация добавок. Согласно актам (10.10.2011 г. и 20.12.2012 г.), представленным в Приложении к диссертации, внедрение технологического режима и ингибитора накипеобразования композиции «КИН-1» обеспечило экономический эффект 90,3 тыс. у. е. за счет увеличения эффективности теплопереноса, улучшения работы теплообменного оборудования, стабилизации температурного режима и снижения энергозатрат, экономии подпиточной воды.

3. Для обработки водооборотного цикла ОАО «Полоцк-Стекловолокно» разработан реагентный режим на основе ингибитора накипеобразования «КИН-1» (производство ОАО «Завод горного воска») и испытан в производственных условиях в период с 13.02.2014 по 17.03.2014 г. на ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (программа испытаний и акт производственных испытаний представлены в Приложении к диссертации). Результаты производственных испытаний показали высокую эффективность реагентного режима в широком диапазоне условий эксплуатации ($KУ = 1,5-3,5$; $LSI = 1,7-3,5$). Отложения солей жесткости и коррозия незначительны (скорость коррозии образцов из Ст3 на 30–50% ниже нормативного значения). Разработанный технологический режим на основе композиции для защиты водооборотных циклов «КИН-1» признан эффективным и рекомендован к внедрению в 2014 г. для обработки водооборотного цикла ОАО «Полоцк-Стекловолокно».

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Полиакриловая кислота и композиции на ее основе для ингибирования осадкообразования в водооборотных системах / И. В. Шестак, Е. В. Воробьева, И. И. Басалыга, Н. П. Крутько, А. Д. Воробьев // Журн. прикл. хим. – 2009. – Т. 82. – № 10. – С. 1742–1745.

2. Влияние молекулярной массы полиакрилатов на скорость образования и диспергирование осадков карбонатов кальция и магния / П. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко, Н. П. Крутько, А. Д. Воробьев, И. В. Шестак // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2012. – № 2. – С. 25–29.

3. Воробьев А. Д. Стабилизация охлаждающих водооборотных систем фосфорорганическими соединениями / А. Д. Воробьев, О. Б. Дормешкин, Е. В. Воробьева // Журн. прикл. хим. – 2013. – № 5. – С. 766–771.

4. Дормешкин, О. Б. Метод оценки эффективности действия реагентов-ингибиторов накипеобразования / О. Б. Дормешкин, А. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 67–71.

5. Особенности кристаллизации карбоната кальция в присутствии органических фосфатов и карбоновых кислот / А. Д. Воробьев, О. Б. Дормешкин, Ю. В. Матрунчик, Н. П. Крутько // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2014. – № 1. – С. 101–107.

6. Воробьев, А. Д. Ингибирование процесса кристаллизации карбоната кальция смесью органических фосфатов и карбоновых кислот / А. Д. Воробьев, О. Б. Дормешкин // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2014. – № 2. – С. 91–98.

Статьи в других научных журналах

7. Развитие программ реагентной обработки оборотной воды / П. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко, Е. С. Хаютина, А. Д. Воробьев // Энергетическая стратегия. – 2013. – № 4 (34). – С. 32–35.

Материалы конференций

8. Крутько, Н. П. Ресурсосберегающие реагентные способы стабилизационной обработки оборотной воды / Н. П. Крутько, А. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко // Проблемы экологии в минерально-сырьевой отрасли: докл. между-

нар. науч.-тех. конф., Варна, 28 авг. – 01 сент. 2011 г. / Междунар. акад. наук. экологии и безопасности жизнедеятельности – Варна, 2011. – С. 373–379.

9. Дормешкин, О. Б. Оценка эффективности действия реагентов-ингибиторов накипеобразования / О. Б. Дормешкин, А. Д. Воробьев, Д. В. Чердниченко // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы международной научно-практической конференции, Минск, 25–27 нояб. 2012 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2012. – С. 178–180.

10. Воробьев, П. Д. Сравнительный анализ программ реагентной обработки оборотной охлаждающей воды / П. Д. Воробьев, Д. В. Чердниченко, А. Д. Воробьев // Международный водно-химический форум, Минск, 15–17 мая 2012 г. / Ин-т физико-орг. химии НАН Беларуси. – Минск, 2012. – С. 67–69.

11. Воробьев, А. Д. Ингибирование образования осадков карбонатов фосфонатами и карбоновыми кислотами / А. Д. Воробьев, О. Б. Дормешкин // Интеграция результатов международного проекта «Водная гармония» в евразийское образование: сб. ст. Междунар. науч.-практ. семинара / Черкас. гос. технол. ун-т, Норвеж. ун-т естеств. наук; редкол.: Н.М. Фомина [и др.]. – Черкассы: Вертикаль, 2013. – С. 159–164.

12. Vorobiov, A. D. Control of calcium carbonate sedimentation by phosphonates / A. D. Vorobiov, O. B. Dormeshkin // Коллоидная химия и физико-химическая механика: материалы IV междунар. конф., Москва, 30 июня – 5 июля 2013 г. / Москва, 2013. – С. 503-504.

Тезисы докладов

13. Vorobiov, A. Polyelectrolytes and compositions thereof for scaling inhibition in cooling water cycles / A. Vorobiov, I. Shestak // 11th JCF-Fruehjahrssymposium Essen March 11–14, 2009 / Duisburg-Essen Universitat. – Essen, 2009. – P. 275.

14. Shestak, I. V. Adsorption of polyacrylic acid salts with various molecular weight on a surface of calcium carbonate particles and magnesium carbonate in the processes of their crystallization / I. V. Shestak, A. D. Vorobiov // Modern problems of polymer science: 5th Saint-Petersburg Young Scientists Conference, Saint-Petersburg, October 19–22, 2009. – Saint-Petersburg, 2009. – P. 92.

15. Vorobiov, A. D. Mechanism of steric stabilization of carbonates' dispersions by polyacrylates / A. Vorobiov, D. Cherednichenko // 12th JCF-Fruehjahrssymposium Goettingen March 17–20, 2010 in / Cuviller Verlag. – Goettingen, 2010. – P. 168.

16. Регино А. В. Влияние полиакрилата натрия на рост кристаллов карбоната кальция / А. В. Регино, А. Д. Воробьев // Ломоносов-2010 [Электронный

ресурс]: материалы Междунар. молодеж. науч. форума. – Электрон. дан. и прогр. М., 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): зв., цв.

17. Воробьёв, А. Д. Исследование механизма ингибирования накипеобразования методом ИК-спектроскопии / А. Д. Воробьёв // Ломоносов-2012 [Электронный ресурс]: Материалы Междунар. молодеж. науч. форума. – Электрон. дан. и прогр. М., 2012. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM): зв., цв.

18. Воробьёв, А. Д. Ингибирование процесса накипеобразования органическими поликислотами / А. Д. Воробьёв, О. Б. Дормешкин // 65-я всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и магистрантов высших учебных заведений (с междунар. участием), Ярославль, 2012 г. / Ярослав. гос. техн. ун-т. – Ярославль, 2012. – Ч. 1. – С. 31.

19. Воробьёв, А. Д. Разработка реагентного режима водоподготовки в водооборотных циклах / А. Д. Воробьёв, Н. И. Воробьёв // Сб. тез. докл. победителей республиканского конкурса науч. работ студентов ВУЗов / Белорус. гос. ун-т редкол.: А. И. Жук [и др.] — Минск, 2012. – С. 23.

20. Воробьёв А. Д. Седиментационная устойчивость карбонатных дисперсий в присутствии ингибиторов накипеобразования / А. Д. Воробьёв, О. Б. Дормешкин // III Междунар. конф. по химии и химической технологии: сб. материалов / под ред. Н. Б. Князяна. – Ереван: Ин-т общ. и неорган. химии НАН Республики Армения, 2013. – С. 111.

21. Дормешкин О. Б. Термодинамическая оценка эффективности ингибиторов осадкообразования различных классов / О. Б. Дормешкин, А. Д. Воробьёв // Химическая технология и техника: тез. 78-й науч.-техн. конф. проф.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 3–13 февраля 2014 г. / отв. за изд. И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2014. – С. 64.

Патенты

22. Композиция для предотвращения осадкообразования в водооборотных системах: пат. 014113 Евразии, МПК С 02F 5/10, С 23F 11/173, С 23F 14/02 / Е. В. Воробьёва, Н. П. Крутько, И. В. Шестаков, П. Д. Воробьёв, Д. В. Чередниченко, И. И. Басалыга, А. Д. Воробьёв; заявитель ГНУ «Институт общей и Неорганической химии НАН Беларуси». – № 200802270; заявл. 10.06.2008; опубл. 29.10.2009 // Бюл. Евраз. патент. ведомства. – 2010. – № 2 – С. 154.

23. Композиция для ингибирования осадкообразования в водооборотных циклах: заявка а20121748 Респ. Беларусь, МПК С 02F 5/10, С 23F 11/173, С 23F 14/02; О. Б. Дормешкин, А. Д. Воробьёв, П. Д. Воробьёв, Д. В. Чередниченко; заявитель УО «Белорус. гос. технол. ун-т». – заявл. 14.12.2012 г.

РЭЗІЮМЭ

Вараб'ёў Арцём Дзмітрыевіч

Распрацоўка рэагентных рэжымаў стабілізацыйнай апрацоўкі вады ахаладжальных абаротных цыклаў

Ключавыя словы: водаабаротны цыкл, асадкаўтварэнне, стабілізацыйная апрацоўка, інгібітар, тэхналогія, водападрыхтоўка.

Мэта работы – устанавіць фізіка-хімічныя заканамернасці працэсаў крышталеўтварэння ў сістэмах гідракарбанат кальцыя – фасфанаты – карбонавыя кіслоты – вада, вывучыць уласцівасці утвараючыхся асадкаў і распрацаваць на іх аснове новыя інгібіруючыя кампазіцыі і рэагентныя рэжымы стабілізацыйнай апрацоўкі вады ахаладжальных абаротных цыклаў прамысловых прадпрыемстваў.

Метады даследавання – спектрафотаметрыя, рэнтгенафазавы аналіз, сканіруючая электронная мікраскапія, хімічны аналіз, камплексометрыя, мадэліраванне асадкаўтварэння ў дынамічных умовах.

Атрыманыя вынікі і іх навізна:

У працы прапанаваны метады ацэнкі хуткасці асадкаўтварэння карбанатаў кальцыя ў сістэмах, якія змяшчаюць фасфанаты, дыкарбонавыя і полікарбонавыя кіслоты і іх кампазіцыі ў дынамічным рэжыме, дакладнасць якога эксперыментальна пацверджана вынікамі даследаванняў.

Устаноўлены сінергізм інгібіруючага ўздзеяння кампазіцый фасфанатаў з двухасноўнымі карбонавымі кіслотамі, які праяўляецца ў павелічэнні індукцыйнага перыяду, змяненні фазовага саставу, масы асадку, памеру і формы крышталяў у параўнанні з кампанентамі кампазіцыі.

Прапанаваны механізм інгібіруючага ўздзеяння кампазіцыі злучэнняў з фасфанатнымі і карбаксільнымі групамі, які заключаецца ў запавольванні працэсу зародкаўтварэння, змяненні фазы росту крышталяў і стабілізацыі асадку карбанатаў.

На падставе выкананых даследаванняў распрацаваны і абгрунтаваны састаў кампазіцыі амінатрымethylфасфонавай кіслаты з адзіпнавай і поліакрылавай кіслотамі, паказана высокая эфектыўнасць інгібіруючага ўздзеяння распрацаванай кампазіцыі на мадэльных і рэальных водаабаротных сістэмах.

Рэкамендацыі па выкарыстанню: ажыццёўлены прамысловыя выпрабаванні і ўкараненне распрацаванай кампазіцыі на прадпрыемствах ААТ «Завод горнага воску» і ААТ «Полацк-Шкловалакно».

Галіна выкарыстання – стабілізацыйная апрацоўка вады ахаладжальных абаротных сістэм прамысловых прадпрыемстваў.

РЕЗЮМЕ

Воробьёв Артем Дмитриевич

Разработка реагентных режимов стабилизационной обработки воды охлаждающих оборотных циклов

Ключевые слова: водооборотный цикл, осадкообразование, стабилизационная обработка, ингибитор, технология, водоподготовка.

Цель работы – установить физико-химические закономерности процессов кристаллообразования в системах гидрокарбонат кальция – фосфонаты – карбоновые кислоты – вода, изучить свойства образующихся осадков и разработать на их основе новые ингибирующие композиции и реагентные режимы стабилизационной обработки воды охлаждающих оборотных циклов промышленных предприятий.

Методы исследования – спектрофотометрия, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, химический анализ, комплексонометрия, моделирование осадкообразования в динамических условиях.

Полученные результаты и их новизна:

В работе предложен метод оценки скорости осадкообразования карбоната кальция в системах, содержащих фосфонаты, дикарбоновые и поликарбоновые кислоты и их композиции в динамическом режиме, достоверность которого экспериментально подтверждена результатами исследований.

Установлен синергизм ингибирующего действия композиций фосфонатов с двухосновными карбоновыми кислотами, проявляющийся в увеличении индукционного периода, изменении фазового состава, массы осадка, размера и формы кристаллов по сравнению с компонентами композиции.

Предложен механизм ингибирующего действия композиции соединений с фосфонатными и карбоксильными группами, заключающийся в замедлении процесса зародышеобразования, изменении фазы роста кристаллов и стабилизации осадка карбонатов.

На основании выполненных исследований разработан и обоснован состав композиции аминотриметилфосфоновой кислоты с адипиновой и полиакриловой кислотами, показана высокая эффективность ингибирующего действия разработанной композиции на модельных и реальных водооборотных системах.

Рекомендации по использованию: осуществлены промышленные испытания и внедрение разработанной композиции на предприятиях ОАО «Завод горного воска» и ОАО «Полоцк-Стекловолокно».

Область применения – стабилизационная обработка воды охлаждающих оборотных систем промышленных предприятий.

SUMMARY

Vorobiov Artyom Dmitrievich

Development of stabilizing treatment regimes for cooling water systems

Keywords: cooling water system, sedimentation, stabilization treatment, inhibitor, technology, water treatment.

The aim of study – evaluation of the physical and chemical laws of crystallization processes in following systems: calcium hydrocarbonate – phosphonates – carboxylic acids – water, studying of the properties of the precipitates formed and development of new inhibiting compositions and stabilizing treatment regimes on their basis for industrial cooling water systems.

Research methods – spectrophotometry, X-ray diffraction, scanning electronic microscopy, chemical analysis, chelatometry, sedimentation modeling in dynamic conditions.

The results obtained and their novelty:

A method of the sedimentation rate of calcium carbonate in systems containing phosphonates, dicarboxylic or polycarboxylic acids and their composition estimating in a dynamic mode is proposed, the accuracy of which is experimentally confirmed.

Synergistic inhibitory effect of phosphonates with dicarboxylic acids is proved, which results in the prolongation of induction period, change of phase composition, mass of the precipitate and the size and shape of the forming crystals compared to the individual influence of components of the composition.

The mechanism of the inhibitory effect of phosphonate carboxylates compounds composition is proposed, which consists of nucleation process slowdown, the crystals phase composition changing and stabilization of carbonates sediment.

Based on studies the composition that includes aminotrismethylphosphonic acid, adipic acid and polyacrylic acid was developed; high inhibitory efficiency of the composition was proved by experiments on the scale loop model and real water systems.

Industrial application:

Industrial tests and implementation of developed composition were carried out at JSC "Zavod Gornogo Voska" and JSC "Polotsk-Steklovolokno".

The sphere of application – stabilizing water treatment in industrial cooling systems.

Научное издание

Воробьев Артем Дмитриевич

**РАЗРАБОТКА РЕАГЕНТНЫХ РЕЖИМОВ СТАБИЛИЗАЦИОННОЙ
ОБРАБОТКИ ВОДЫ ОХЛАЖДАЮЩИХ ОБОРОТНЫХ ЦИКЛОВ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ

Ответственный за выпуск А. Д. Воробьев

Подписано в печать 18.07.2014. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.

Тираж 60 экз. Заказ 305.

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.