



Матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (5 червня 2024 р., м. Київ, Україна)

Handbook of the XXIV International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (June 5, 2024, Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2024.303742>

ПРОБЛЕМА УТВОРЕННЯ НАКИПУ В ПРОМИСЛОВИХ СИСТЕМАХ ВОДОХОЛОДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ЇЇ ЗАПОБІГАННЯ

Вадим ФЕДІН, Інна ТРУС, Марія ТВЕРДОХЛІБ, Микола ГОМЕЛЯ

Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського

пр. Берестейський, 37, м. Київ 03056, Україна

e-mail: inna.trus.m@gmail.com

Анотація

У роботі розглядається проблема утворення накипу в промислових системах охолодження води та методи її запобігання. Описуються основні типи хімічних антискалантів: фосфати, фосфонати та полікарбоксилати. Аналізуються їхні переваги та недоліки, а також екологічні аспекти. Підкреслюється важливість розробки нових та екологічно безпечних методів запобігання утворенню накипу. Розглядаються перспективні напрямки досліджень у цій галузі. Визначено стабілізаційний та протинакипний ефекти реагенту РТ-110 у водах з різною жорсткістю.

Ключові слова: *накип, антискалант, фосфат, фосфонат, полікарбоксилат, стабілізаційний ефект.*

У зв'язку зі зростанням населення та розвитком промисловості, особливо за останні десятиліття, підвищилися потреби в доступних водних ресурсах, що посилює існуючу кризу дефіциту води. Для подолання дефіциту водних ресурсів у промисловості широко використовуються водоциркуляційні системи охолодження води. Проте при безперервному використанні охолоджувальної води буде збільшуватись концентрація іонів, що призводять до утворення накипу – Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} та SO_4^{2-} . Відкладення неорганічних солей CaCO_3 і CaSO_4 на поверхні трубопроводів обладнання призводить до зниження ефективності передачі тепла та підвищення витрат на експлуатацію та обслуговування обладнання, а також може викликати корозію обладнання внаслідок чого зменшується термін його служби. Тому важливим є застосування ефективних методів запобігання або усунення накипів.

Введення хімічних антискалантів в водоциркуляційну систему охолодження є одним з найбільш економічних і ефективних методів запобігання накипоутворенню.

Комерційно доступні засоби проти накипу можна розділити на три основні категорії: фосфати, фосфонати та полікарбоксилати.

Поліфосфати, особливо гексаметафосфат натрію $(\text{NaPO}_3)_6$ (ГМФН), були першим засобом проти накипу, комерційно доступним для використання [1]. Антискалантна функціональність у фосфатах зумовлена зв'язком O-P-O , отриманим у реакціях конденсації ортофосфорної кислоти, у лінійній або циклічній формі [2]. Поліфосфати виконують багато функцій, включаючи поглинання заліза, марганцю та лужноземельних металів, таких як кальцій та магній [2]. Поліфосфати також діють як кристалічні модифікатори кальцієвих та магнієвих відкладень у субстехіометричних кількостях. Основним недоліком ГМФН є гідролітичне розщеплення активної групи O-P-O до ортофосфату, що може посилити утворення накипу

фосфату кальцію [1]. Незважаючи на це, ГМФН все ще використовується, але більш поширений на установках ЗО, які працюють з температурою живильної води нижче 45 °С [3].

Фосфонати – це солі та складні ефіри фосфонової кислоти, $\text{HPO}(\text{OH})_2$, добре розчинні у воді. Фосфонатні засоби проти накипу важливі для очищення води, оскільки вони забезпечують одну або кілька фосфонових груп, які зв'язані зв'язками С–Р з органічним каркасом. Зв'язки С–Р є більш стабільними при вищих температурах, ніж полімерні зв'язки О–Р–О, виявлені в поліфосфатах [2]. Стійкість комплексів підвищується зі збільшенням числа груп фосфонової кислоти. Відмічено, що фосфонати працюють краще, ніж поліфосфати, особливо щодо інгібування відкладень CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та BaSO_4 . Крім того, інгібуюча дія фосфонатів щодо CaCO_3 є значно вищою порівняно зі шкалою CaSO_4 [2]. Як і поліфосфати, фосфонати також можуть утворювати відкладення фосфату кальцію [4].

Полікарбоксилати характеризуються функціональними групами – COOH . Полікарбоксилатні антискаланти є аніонними низькомолекулярними поліелектролітами. Завдяки аніонній природі полікарбоксилатів ці антискаланти є хорошими хелаторами для багатовалентних катіонів, що призводить до дисперсії осадів та спотворення решітки. Проте ефективність полікарбоксилату проти накипу залежить від молекулярної маси, кількості карбоксильних груп та просторового розташування функціональних груп. Поліакрилати з молекулярною масою в діапазоні 5000–6000 г/моль є найбільш широко використовуваними завдяки їх високій потужності інгібування масштабу та екологічній сумісності [5]. Поліакрилати є високоефективними у запобіганні зародження та кристалізації багатьох мінералів, що утворюють накип, шляхом адсорбції поліакрилатів на ядрах, що розвиваються [5,6,7]. Вибір оптимальної концентрації поліакрилатів є дуже важливим, оскільки нижча концентрація поліакрилатів не буде ефективно пригнічувати утворення накипу, тоді як висока концентрація є неекономічною та може додатково мати інші несприятливі ефекти, такі як гелеутворення [5].

Як вже зазначалося вище, традиційними комерційними засобами проти накипу є поліфосфати, поліфосфонати та поліакрилати. З огляду на схильність поліфосфатів до гідролізу з утворенням ортофосфатів, що може призвести до появи додаткових осадів на поверхні мембрани та екологічні ризики, пов'язані з використанням цього класу антискалантів, останніми роками їх застосування було обмежене. Серед фосфонатів як антискаланти найбільше визнання отримали нітрлотриметрил фосфонова кислота (НТМФК) та оксиетилен дисфосфонова кислота (ОЕДФК) з їх похідними [8]. Фосфонати ефективно запобігають осадженню не лише карбонатів та сульфатів кальцію, а й фосфатів кальцію, що зазвичай не досягається при використанні поліфосфатів як інгібіторів. При цьому величина порогової дії фосфонатів залежить від природи відкладень та застосованого антискаланту. Порівняно з ОЕДФК, НТМФК та її похідні є більш активними з точки зору пригнічення утворення карбонатно-сульфатних осадів кальцію на поверхні мембрани, ймовірно, завдяки наявності аміногруп у структурі молекул НТМФ та сприяють зниженню питомої витрати антискаланту. Особливий інтерес представляє використання суміші НТМФК–ОЕДФК, яка є набагато ефективнішою, ніж кожен компонент окремо, завдяки синергічному ефекту, тобто взаємній активації антинакипних компонентів із результатом покращення їх адитивного інгібуючого ефекту.

Ефективність фосфонатів значно знижується при високому вмісті сполук кремнію у воді [8, 9]. Це пов'язано з тим, що фосфонати перешкоджають насамперед утворенню та росту кристалів, тоді як відкладення сполук кремнію мають аморфну природу [8]. Більш перспективними для запобігання відкладенню сполук кремнію є полімери акрилової кислоти та її похідних, які, як правило, виявляють дисперсійний ефект (поряд з ефектом кристалічної деформації та пороговим ефектом) [8]. Молекули диспергаторів також ефективно запобігають

відкладенню важкорозчинних сполук заліза та марганцю на поверхні мембран [8]. Дослідження впливу акрилатних та метакрилатних полімерів різної структури та молекулярної маси на осадження $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10] показало високу інгібуючу активність акрилатів порівняно з еквівалентними метакрилатами за рахунок максимальної густини поверхневого заряду на частинках гіпсу у першому випадку через адсорбцію полімеру.

В останні роки скидання хімічних речовин у навколишнє середовище суворо регламентується, у зв'язку з чим вимоги до реагентів стосуються не тільки їх ефективності, але й екологічної безпеки. У роботі [11] показано гостру токсичність концентрату, отриманого при зворотньоосмотичному опрісненні реальних підземних вод з використанням двох типів традиційних антинакипних засобів: фосфонатів, полікарбоксилатів або поліакрилової кислоти. Фосфонати та поліакрилати майже не піддаються біодеградації, а фосфор та азотовмісні антискаланти евтрофікують водні басейни, змінюючи природні біологічні цикли, що призводить до зростання біомаси та загибелі водних організмів через дезоксигенацію води [12].

Досить актуальною є розробка нових ефективних, нетоксичних, небіонакопичувальних та біодеградуючих антискалантаів для уникнення екологічних ризиків при викидах концентратів у навколишнє середовище. У роботі [13] розглянуто найбільш перспективні на сьогоднішній день види «зелених» інгібіторів накипоутворення. Наведено результати дослідження дії як традиційних, так і «зелених» антискалантаів сучасними методами аналізу (скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції, динамічного розсіювання світла, флуоресцентного мічення) для підтвердження «порогового ефекту» та деформації кристалів та дисперсійні ефекти в процесі інгібування накипоутворення.

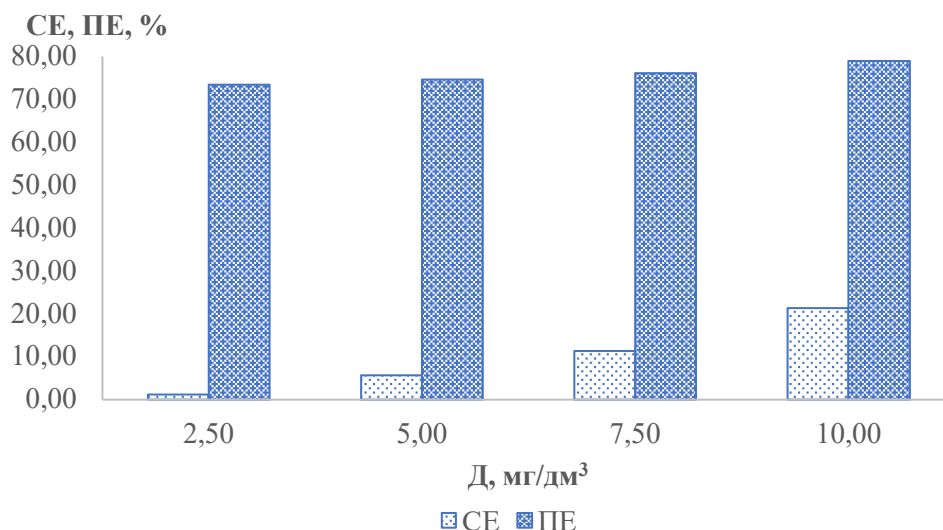
Метою даної роботи є оцінка ефективності використання реагенту РТ-110 в якості антискалантау для оборотних систем водопостачання. Для цього визначали стабілізаційний та протинакипний ефекти даного реагенту у водах з різною жорсткістю.

В роботі використовували модельні розчини з показником жорсткості води 7,33 та 14,65 мг-екв/дм³ за різних доз антискалантау. Для дослідження стабілізаційної обробки води використовували антискалантау, що має такі характеристики: зовнішній вигляд – рідина світло жовтуватого кольору; Густина при 20 °С – 1,28 г/см³; водневий показник реагенту рН = 8,30; розчинність у воді – повна. Комплексний реагент містить інгібітори корозії, диспергент, ПАР, комплексоутворювач. Даний реагент призначений для хімічного оброблення води, що подається до парових та водогрійних котлів, теплообмінного обладнання для запобігання карбонатних та залізистих відкладень. Стабілізаційний ефект (СЕ) та протинакипний ефекти (ПЕ) розраховували за формулами [14]. Дослідження проводили протягом 2 годин при температурі 80 °С, для чого використовували термостат. Об'єм проб при проведенні досліджень становив 100 см³. Дози антискалантау змінювали в межах 2,50 – 10,0 мг/дм³. Після охолодження проби фільтрували та визначали в них залишкову жорсткість.

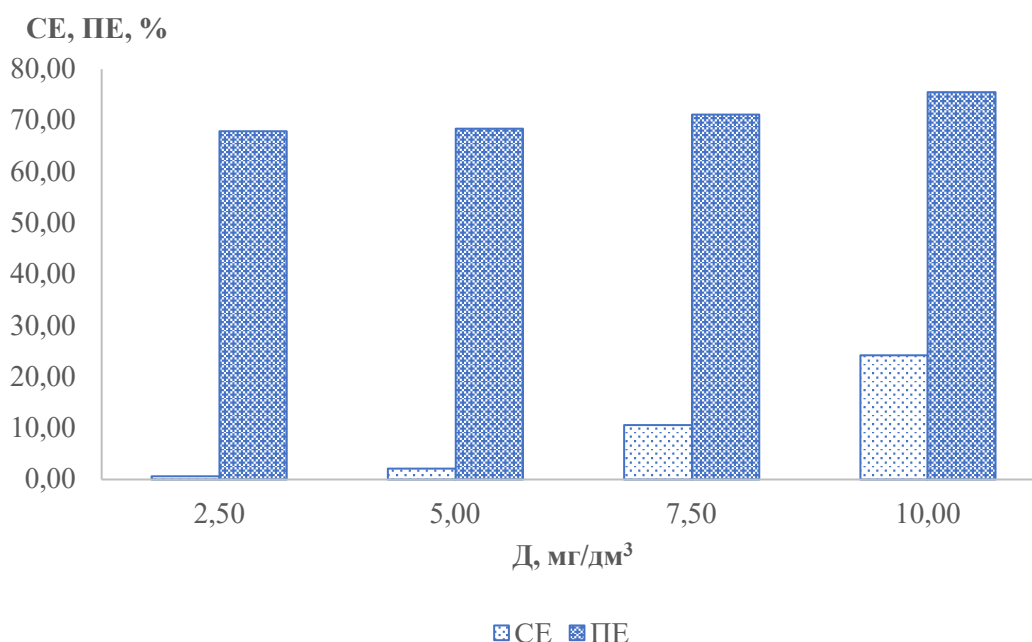
При підвищенні доз від 2,5 до 10,0 мг/дм³ протинакипний ефект збільшується від 73,31 до 78,77 % та від 67,78 до 75,43 % для вод з жорсткістю 7,33 (рис. 1а) та 14,65 мг-екв/дм³ (рис. 1б) відповідно.

Стабілізаційний ефект при дозі 10,0 мг/дм³ становить 21,27 % (рис. 1а) та 24,21 % (рис. 1б). Очевидно, що при даних дозах ефективність стабілізаційної обробки води є досить низькою.

Можливо при підвищенні дози антискалантау ефективність вдасться підвищити, тому подальші дослідження варто проводити при вищих дозах антискалантау.



а



б

Рис. 1. Вплив дози антискалantu РТ-110 на стабільність розчинів з вихідною жорсткістю 7,33 мг-екв/дм³ (а) та 14,65 мг-екв/дм³ (б) (Т = 80°С, t = 2 години)

Висновки

Використання води в промисловості, особливо в системах охолодження, призводить до утворення накипу на поверхні труб та обладнання. Це знижує ефективність теплопередачі, збільшує витрати на експлуатацію та обслуговування, а також може призвести до корозії та зменшення терміну служби обладнання.

Для запобігання утворенню накипу використовуються хімічні антискаланти. Їх можна поділити на три категорії: фосфати, фосфонати та полікарбоксилати. Фосфати, хоча й дешеві та ефективні, мають екологічні ризики та схильні до гідролізу. Фосфонати більш екологічні та

стійкі до гідролізу, але й дорогі. Полікарбоксилати екологічні та ефективні проти широкого спектру осадів, але можуть бути дорогими. Вибір оптимального антискаланту залежить від багатьох факторів, таких як склад води, температура, тиск та тип обладнання.

Дослідження нових та екологічно безпечних методів запобігання утворенню накипу є важливим напрямком розвитку промислових систем охолодження води. Проведені дослідження стабілізаційної обробки води з жорсткістю 7,33 – 14,65 мг-екв/дм³ антискалантом РТ-110 при дозі 10,0 мг/дм³ дозволили отримати протинакипний ефект на рівні 75 – 78 % та стабілізаційний ефект – 21 % – 24 %.

Література

1. Darton E. G. Membrane chemical research: centuries apart / E. G. Darton // *Desalination*. – 2000. – № 132(1-3). – P. 1-11. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00141-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00141-7).
2. Ghani S. Impacts of different antiscalant dosing rates and their thermal performance in Multi Stage Flash (MSF) distiller in Kuwait / S. Ghani, N. S. Al-Deffeeri // *Desalination*. – 2010. – № 250(1). – P. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.077>.
3. Al-Shammiri M. Evaluation of two different antiscalants in real operation at the Doha research plant / M. Al-Shammiri, M. Safar, M. Al-Dawas // *Desalination*. – 2000. – № 128(1). – P. 1-16. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00019-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00019-9).
4. Dahan H. A. E. Gypsum scale control by phosphate ester / H. A. E. Dahan, H. S. Hegazy // *Desalination*. – 2000. – № 127(2). – P. 1-8. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00196-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00196-4).
5. Yuchi A. Potentiometry of effective concentration of polyacrylate as scale inhibitor / A. Yuchi, Y. Gotoh, S. Itoh // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – № 594(2). – P. 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.05.049>.
6. Ahmed S. B. Influence of a polyacrylate antiscalant on gypsum nucleation and growth / S. B. Ahmed, M. M. Tlili, M. B. Amor // *Crystal Research and Technology*. – 2008. – № 43(9). – P. 1-8. <https://doi.org/10.1002/crat.200800066>.
7. Jada A. Effect of sodium polyacrylate molecular weight on the crystallogenesis of calcium carbonate / A. Jada, R. A. Akbour, C. Jacquemet, J. M. Suau, O. Guerret // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – № 306(2). – P. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.05.046>.
8. Orestov E. O. Physical and chemical principles of action of reverse osmosis membrane fouling inhibitors and methods of optimal usage thereof / E. O. Orestov, T. E. Mitchenko // *Water and water purification technologies scientific and technical news*. – 2013. – № 12(2). – P. 1-25. <https://doi.org/10.20535/2218-93001222013138220>.
9. Tomson M. B. Mechanisms of mineral scale inhibition / M. B. Tomson, G. Fu, M. A. Watson, A. Kan // *SPE Production & Facilities*. – 2002. – № 18(3). – P. 1-8. <https://doi.org/10.2118/84958-PA>.
10. Rahman F. Calcium sulfate precipitation studies with scale inhibitors for reverse osmosis desalination / F. Rahman // *Desalination*. – 2013. – № 319. – P. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.027>.
11. Feiner M. Increased RO concentrate toxicity following application of antiscalants – Acute toxicity tests with the amphipods *Gammarus pulex* and *Gammarus roeseli* / M. Feiner, S. Beggel, N. Jaeger, J. Geist // *Environmental Pollution*. – 2015. – № 197. – P. 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.11.021>.
12. Chaussemier M. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling: a review article / M. Chaussemier, E. Pourmohtasham, D. Gelus, N. Pécoul, H. Perrot, J. Lédion, H. Cheap-Charpentier, O. Horner // *Desalination*. – 2015. – № 356. – P. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.014>.

13. Melnik L. A. Antiscalants in the Process of Reverse Osmosis: Antiscalating Mechanism and Modern Problems of Application / L. A. Melnik, D. D. Kucheruk, G. N. Pshinko // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2020. – № 42(6) – P. 1-25.
<https://doi.org/10.3103/S1063455X20060077>.

14. Trus I. Development of Resource-Saving Technologies in the Use of Sedimentation Inhibitors for Reverse Osmosis Installations / I. Trus, M. Gomelya, M. Skiba, T. Pylypenko, T. Krysenko // Journal of Ecological Engineering. – 2022. – № 23(1) – P. 1-10.
<https://doi.org/10.12911/22998993/144075>.

THE PROBLEM OF SCALE FORMATION IN INDUSTRIAL WATER COOLING SYSTEMS AND PREVENTION METHODS

Vadym FEDIN

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine
<https://orcid.org/0009-0001-4016-2042>

Inna TRUS

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0001-6368-6933>

Mariia TVERDOKHLIB

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-9731-1969>

Mykola GOMELYA

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0003-1165-7545>

DOI: <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2024.303742>

Keywords: *scale, antiscalant, phosphate, phosphonate, polycarboxylate, stabilization effect*

Abstract

The paper considers the problem of scale formation in industrial water cooling systems and methods of its prevention. The main types of chemical antiscalants are described: phosphates, phosphonates and polycarboxylates. Their advantages and disadvantages, as well as ecological aspects, are analyzed. The importance of developing new and environmentally safe methods of preventing scale formation is emphasized. Prospective directions of research in this field are considered. The stabilization and anti-scale effects of PT-110 reagent in waters with different hardness were determined.