

Оцінено ефективність інгібіторів накипоутворення при упарюванні води (коефіцієнт упарювання $K_u=1,5$). Запропоновано метод оцінки ефективності інгібіторів накипоутворення при температурі 40°C . Розроблені нові інгібітори накипоутворення на основі метилсульфонатів

Ключові слова: накипоутворення, інгібітори, стабілізаційний ефект, протинакипний ефект, коефіцієнт упарювання

Проведена оценка эффективности ингибиторов накипеобразования при упаривании воды (коэффициент упаривания $K_u=1,5$). Предложен метод оценки эффективности ингибиторов накипеобразования при температуре 40°C . Разработаны новые ингибиторы накипеобразования на основе метилсульфонатов

Ключевые слова: накипеобразование, ингибиторы, стабилизационный эффект, противонакипный эффект, коэффициент упаривания

An assessment of the effectiveness of inhibitors in evaporation of water (evaporation rate $K_e=1,5$). Developed a method for evaluating the effectiveness of inhibitors of scale formation at a temperature of 40°C . Development of new inhibitors of scale formation on the basis of methylsulfonates

Key words: scale formation, inhibitors, stabilizing effect, anti scale formation effect, coefficient of evaporation

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СТАБИЛИЗАТОРОВ НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ВОДООБОРОТНЫХ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ

Е. В. Рудковская
Аспирант*

Кафедра Радиационной экологии и экологической безопасности
Контактный телефон: 097-112-39-52

Ю. А. Омельчук

Кандидат химических наук, доцент
Заведующая кафедрой радиационной экологии и экологической безопасности

*Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности
E-mail: ruda_lena@mail.ru

Н. Д. Гомеля

Доктор технических наук, профессор
Заведующий кафедрой экологии и технологии растительных полимеров
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»
Пр. Победы, 37, г. Киев 03056
Контактный телефон: (044)236-60-83

Введение

Украина относится к государствам, которые испытывают дефицит пресной воды. При этом проблема обостряется неравномерным распределением воды. Наиболее вододефицитными являются промышленно развитые регионы Украины – Донбасс, Приазовье, Северный Крым, ряд районов центральных областей. Вследствие значительного загрязнения природных водоемов промышленными и коммунальными стоками, качество воды в природных источниках воды не отвечает требованиям к качеству воды ни для жилищно-хозяйственного ни для промышленного водоснабжения.

Существенно улучшить ситуацию возможно при повышении эффективности использования воды в промышленности энергетике, которые потребляют

~60% используемых природных вод. При этом важно улучшить работу водооборотных систем охлаждения.

В этих системах наибольшие объемы воды расходуются в теплообменной аппаратуре для отведения лишней теплоты. Только на компенсацию потери воды в оборотных системах водоснабжения отдельные предприятия тратят тысячи и даже сотни тысяч кубических метров в сутки. В условиях оборотных систем многократный подогрев воды до $40-45^\circ\text{C}$ и охлаждение ее в градирнях или брызгальных бассейнах приводит к поглощению оксида углерода (IV) и отложению на поверхностях теплообменников и трубах карбоната кальция [1].

Для борьбы с накипеобразованием в наше время широко используют разнообразные ингибиторы. Ингибиторы уменьшают количество отложений за счет того, что в объеме раствора образуют мелкие кристал-

лы, которые остаются в потоке воды и транспортируются им [2], а не осаждаются на поверхности теплообмена. На сегодняшний день известны химические соединения, которые проявляют эффективные ингибирующие свойства по отношению к солям жесткости [3,4]: неорганические поли- и метафосфаты, эфиры фосфорной кислоты и их соли, фосфоновые кислоты и их соли, аминофосфоновые кислоты и их соли, полимерные ингибиторы и композиции смешанного типа.

Необходимость в разработке новых ингибиторов существует потому, что известные реагенты не совсем удовлетворяют существующим требованиям. Прежде всего, следует отметить, что при гидролизе полифосфаты превращаются в неактивные о-фосфаты, которые не только ускоряют осадкоотложения за счёт нерастворимых фосфатов кальция, но и за счёт того, что фосфор является биогенным элементом. Они стимулируют биообрастание на градирнях, других сооружениях, в коммуникациях.

Фосфоновые кислоты являются дорогими реагентами. А если учитывать большие объемы воды в оборотных системах, то их использование приводит к значительным издержкам.

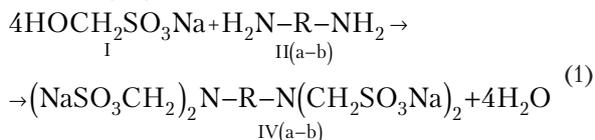
Сульфонаты полученные из доступных реагентов, таких как формальдегид, сульфит натрия, мочевины, меламина, сульфаминовая кислота, гипофосфит натрия, в случае достаточной эффективности могут позволить снизить расходы на водоподготовку, в целом повысить эффективность использования воды.

Поэтому целью данных исследований была разработка высокоэффективных ингибиторов на основе доступных метилсульфонатов.

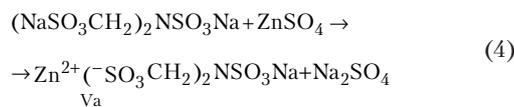
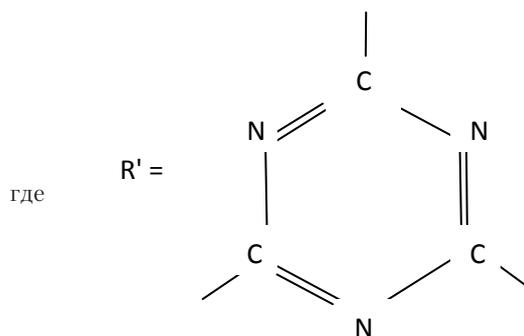
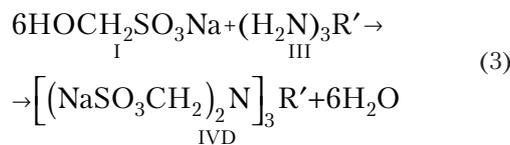
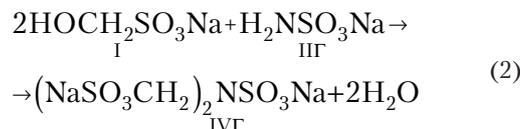
Методы и результаты исследований

В данной работе в качестве рабочей среды использовали севастопольскую водопроводную воду с высокой жесткостью (до 8,5 мг-экв/дм³) и щелочностью (~7-8 мг-экв/дм³). Как ингибиторы накипобразования кроме известных фосфонатов-оксидилдендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) и нитрилтриметилфосфоновой кислоты (НТМФК) были использованы более дешевые полифосфатные реагенты, такие как триполифосфат натрия (ТПФNa) и гексаметафосфат натрия (ГМФNa).

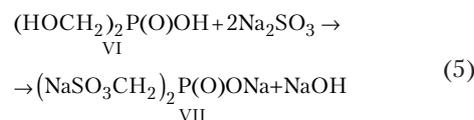
Кроме того, на основе тиокарбамида был получен тетраметилсульфонат тиокарбамида (IVa), на основе карбамида получен тетраметилсульфонат карбамида (IVб), из меламина был получен гексаметилсульфонат (IVд), а из гуанидина – тетраметилсульфонат (IVв). Добавки IVz и Vz получены из сульфаминовой кислоты и метилолсульфоната. Добавка Vz это цинковая соль IVz. Кроме того, использовали диметилфосфиновую кислоту (ДМФК) (VI) и натриевую соль диметилсульфонатфосфиновой кислоты (НДМСФК) (VII). Добавки IVa-д получали конденсацией метилолсульфоната (I) с соответствующими амидами (IIa-з) или меламинам (III) по схемам:



где R: >C(S)_(a); >C(O)_(б); >CNHCl_(г);



Натриевую соль диметилсульфонатфосфиновой кислоты (VII) получали из диметилфосфиновой кислоты (VI)



Для проведения исследований по оценке эффективности накипобразования в севастопольской водопроводной воде использовали термостат. Температура поддерживалась строго 40⁰С. Пробы воды в объеме 100мл и пробы воды, обработанные стабилизаторами помещались в термостат при t=40⁰С и выдерживали пока не упаривались на 30-40%.

Ингибиторы накипобразования использовались в дозах от 2 до 50 мг/дм³. После охлаждения пробы фильтровали и определяли остаточную жесткость воды.

Стабилизационный эффект рассчитывается по формуле [5]:

$$CЭ = \left(1 - \frac{\Delta Ж_i}{\Delta Ж}\right) \cdot 100\%; \quad (1)$$

$$\Delta Ж_i = Ж - Ж_i;$$

$$\Delta Ж = Ж - Ж_{ост}$$

где СЭ - стабилизационный эффект, %;

$\Delta Ж$ - снижение жесткости в холостом опыте, мг-экв/дм³;

$\Delta Ж_i$ – снижение жесткости в опыте с ингибитором накипеобразования;

$Ж$ – жесткость исходной воды, мг-экв/дм³;

$Ж_{ост}$ – остаточная жесткость в холостой пробе, мг-экв/дм³;

$Ж_i$ – остаточная жесткость в пробе со стабилизатором, мг-экв/дм³.

Противонакипный эффект (ПЭ) рассчитывается по формуле:

$$ПЭ = \frac{Ж_i}{Ж} \cdot 100\%; \quad (2)$$

В случае, когда вода упаривается, рассчитывается коэффициент упаривания как отношение начального объема (V_n) пробы к остаточному объему пробы ($V_{ост}$):

$$K_y = \frac{V_{нач}}{V_{кон}}; \quad (3)$$

В данной работе начальную жесткость, остаточную жесткость в холостом опыте ($Ж_{ост}$) и опытах с ингибиторами ($Ж_i$), определяем при анализе, а для расчета СЭ и ПЭ использовали рассчитанную теоретически начальную жесткость $Ж_T$:

$$Ж_T = Ж \cdot K_y; \quad (4)$$

Тогда:

$$СЭ = \left(1 - \frac{Ж_T - Ж_i}{Ж_T - Ж_{ост}}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{\Delta Ж_i}{\Delta Ж}\right) \cdot 100\% \quad (5)$$

$$ПЭ = \frac{Ж_i}{Ж_T} \cdot 100\% \quad (6)$$

Как видно из таблицы 1, $\Delta Ж$ в холостом опыте достигало 7,44 мгэкв/дм³. Эффективность фосфиновых кислот была очень высокой. Уже при дозе 2 мг/дм³ ОЭДФК был достигнут стабилизационный эффект на уровне 99,2%. Полной стабильности воды была достигнута при использовании НТМФК с цинком в концентрациях 2÷10 мг/дм³.

Практически во всех опытах получены высокие результаты по противонакипному эффекту. Увеличение дозы с 2^{-х} до 50 мг/дм³ практически не влияет на стабильность воды.

Результаты по эффективности стабилизации воды с помощью фосфиновых кислот и полифосфатов приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы полифосфаты - триполифосфат натрия и гексаметафосфат натрия, обеспечивают

высокую стабильность воды по отношению к накипеобразованию при коэффициенте упаривания 1,39-1,64 в диапазоне концентраций ингибиторов от 2 до 50 мг/дм³.

Таблица 1

Оценка эффективности фосфиновых кислот по стабилизации водопроводной воды при её упаривании при 40⁰С

Ингибитор	Доза, мг/ дм ³	ССа, мгэкв/дм ³	СМg, мгэкв/дм ³	К _y	Ж _T , мгэкв/дм ³	Ж _о , мгэкв/дм ³	Ж _i , мгэкв/дм ³	$\Delta Ж_i(\Delta)$, мгэкв/дм ³	СЭ,%	ПЭ,%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ОЭДФК	—	4,8	2,8	1,64	12,46	5,02	—	—	—	—
	2	4,8	2,8	1,64	12,46	5,02	12,40	0,06	99,20	99,52
	5	7,8	2,6	1,37	10,41	5,02	10,40	0,01	99,87	99,90
	10	7,2	3,2	1,39	10,56	5,02	10,40	0,16	97,85	98,48
	20	8,8	2,8	1,67	12,69	5,02	11,60	1,09	85,35	91,41
50	7,2	2,4	1,39	10,56	5,02	9,6	0,96	87,10	90,91	
НТМФК	2	8,4	1,2	1,50	11,40	5,02	9,6	1,80	75,80	84,21
	5	8,4	2,4	1,43	10,87	5,02	10,80	0,07	99,06	99,36
	10	8,6	2,6	1,32	11,35	5,02	11,40	0,15	97,98	98,70
	20	8,0	3,2	1,52	11,55	5,02	11,20	0,35	95,30	96,97
	50	7,6	1,8	1,39	10,56	5,02	9,40	1,16	84,41	89,02
НТМФК+Zn2+	2;2	11,6	3,6	2,00	15,20	5,02	15,20	0,00	100,0	100,0
	5;2	7,1	3,6	1,47	11,17	5,02	11,20	0,00	100,0	100,0
	10;2	7,6	2,8	1,35	10,26	5,02	10,40	0,00	100,0	100,0
	20;2	8,2	2,2	1,40	10,64	5,02	10,40	0,24	96,77	97,74
	50;2	7,2	2,4	1,27	9,65	5,02	9,60	0,05	96,33	99,48

Таблица 2

Зависимость эффективности стабилизации воды от типа и дозы полифосфатов и фосфиновых кислот при ее упаривании при 40⁰С

Ингибитор	Доза, мг/ дм ³	ССа, мгэкв/дм ³	СМg, мгэкв/дм ³	К _y	Ж _T , мгэкв/дм ³	Ж _о (Ж _о), мгэкв/дм ³	$\Delta Ж_i(\Delta Ж)$, мгэкв/дм ³	СЭ,%	ПЭ,%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ТПФNa	—	4,8	2,8	1,64	12,46	(5,02)	(7,44)	—	—
	2	8,0	3,0	1,45	11,02	11,00	0,02	99,73	98,82
	5	8,8	3,0	1,47	11,17	10,80	0,37	95,03	96,68
	10	8,0	3,2	1,46	11,10	11,20	0,00	100,0	100,0
	20	8,4	3,2	1,60	12,16	11,60	0,56	92,47	95,39
50	8,4	2,8	1,54	11,70	11,20	0,50	93,28	95,73	
ГМФNa	2	6,0	5,6	1,57	11,93	11,60	0,33	95,56	97,20
	5	8,0	2,4	1,39	10,56	10,40	0,16	97,85	98,48
	10	8,2	2,2	1,41	10,72	10,40	0,32	95,70	97,01
	20	7,6	3,2	1,46	11,10	10,80	0,30	95,97	93,30
	50	8,2	2,6	1,43	10,87	10,80	0,07	99,06	99,36
НДМСФК (VII)	2	8,4	3,2	1,54	11,70	11,60	0,10	98,66	99,15
	5	7,6	3,0	1,43	10,87	10,60	0,27	96,37	97,52
	10	8,0	3,6	1,52	11,55	11,60	0,00	100,0	100,0
	20	8,4	3,0	1,49	11,32	11,40	0,00	100,0	100,0
	50	7,6	2,8	1,39	10,56	10,40	0,16	97,85	98,48
ДМФК (VI)	2	6,0	3,0	1,72	13,07	9,00	4,07	45,30	68,86
	5	4,2	3,0	1,43	10,87	7,20	3,67	50,67	66,24
	10	4,8	3,6	1,50	11,40	8,40	3,00	59,68	73,68
	20	4,4	3,8	1,59	12,08	9,20	2,88	65,32	76,16
	50	4,0	3,2	1,25	9,50	7,20	2,30	69,09	75,79

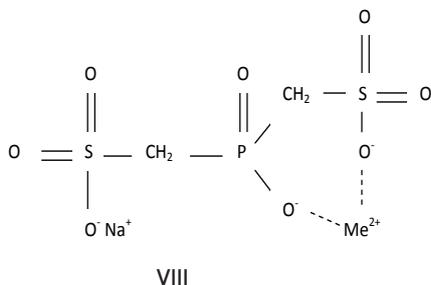
Уже при дозе 2 мг/дм³ стабилизационный эффект достигал 95,5- 99,7 %.

Таблица 3

Влияние сульфонатов на стабильность водопроводной воды при ее упаривании при 40⁰С

Очень высокую эффективность обеспечивал стабилизатор накипеобразования (VII). Степень защиты при дозах 2-50 мг/дм³ достигала 96-100%. Менее эффективной была диметилфосфиновая кислота (VI).

Очевидно высокая эффективность натриевой соли диметилсульфонатфосфиновой кислоты обусловлено структурой молекулы, которая обеспечивает образование устойчивых хелатных структур с кальцием или магнием (VIII)

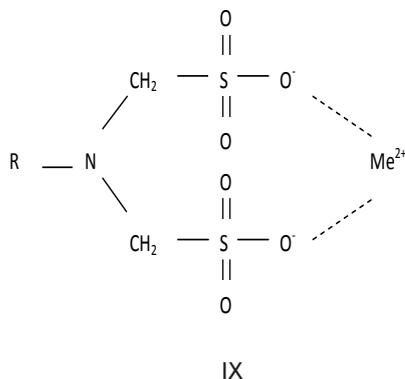


В данном случае возможно образование 6-ти членного цикла, который характеризуется высокой термодинамической стабильностью. Образование подобных структур с диметилфосфиновой кислотой невозможно из-за низкой кислотности метилсульфонатных групп.

Следует отметить, что эффективность комплексона (VII), как ингибитора накипеобразования не зависит от дозы. Поэтому его целесообразно использовать в концентрациях ~2мг/дм³. В целом разработанный ингибитор не уступает по эффективности известным фосфоновым кислотам – ОЭДФК и НТМФК.

Удовлетворительную эффективность обеспечивали полученные нами ингибиторы IV(a-д) и V(з) (табл. 3).

Как видно из табл. 3 лучшие результаты получены в случае IVб (СЭ=50-90% при дозах от 2 до 10 мг/дм³), IVд (СЭ=95% при дозе 2 мг/дм³), и IVв (СЭ=98% при дозе 2 мг/дм³).



Ингибитор	Доза мг/ дм ³	ССа мгэкв/ дм ³	СMg мгэкв/ дм ³	Ky	ЖТ, мгэкв/дм ³	ЖК(Жо), мгэкв/дм ³	ΔЖ(ΔЖ), мгэкв/дм ³	СЭ,%	ПЭ,%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
—	—	4,8	2,8	1,64	12,46	(5,02)	(7,44)	—	—
IVa	2	5,0	2,8	1,56	11,86	7,80	4,06	46,24	69,77
	5	7,5	2,9	1,52	11,55	7,90	4,15	44,22	64,07
	10	4,6	3,4	1,54	11,70	8,00	3,70	50,27	68,38
	20	4,8	2,8	1,43	10,87	7,60	3,27	56,05	69,92
	50	6,0	2,8	1,43	10,80	8,80	2,07	72,18	80,96
IVб	2	4,0	3,2	1,43	10,87	7,20	3,67	50,67	66,24
	5	5,4	3,6	1,54	11,70	9,00	2,70	63,71	76,92
	10	7,2	3,6	1,52	11,55	10,80	0,75	89,92	92,31
	20	6,4	3,6	1,52	11,55	10,00	1,55	79,17	86,58
	50	4,8	3,4	1,45	11,02	8,20	2,82	62,10	74,41
IVд	2	4,6	3,4	1,45	11,02	8,00	3,02	59,41	72,59
	5	7,7	3,1	1,47	11,17	10,30	0,37	95,30	96,69
	10	6,4	3,2	1,61	12,23	9,60	2,63	64,65	78,50
	20	5,0	3,0	1,39	10,56	8,00	2,56	65,59	75,76
	50	5,0	2,6	1,41	10,71	7,60	3,11	58,20	70,96
IVв	2	8,0	2,4	1,39	10,56	1,40	0,16	97,85	98,48
	5	6,0	3,0	1,47	11,17	9,00	2,17	70,83	80,57
	10	5,0	3,0	1,39	10,56	8,00	2,56	65,59	75,76
	20	4,8	3,6	1,45	11,02	8,40	2,62	64,78	76,23
	50	4,4	3,5	1,49	11,32	7,90	3,42	54,03	69,60
IVг	2	4,0	2,8	1,41	10,71	6,80	3,91	47,45	63,49
	5	4,6	2,6	1,43	10,87	7,20	3,67	50,67	66,24
	10	4,0	3,2	1,39	10,56	7,20	3,36	54,84	68,18
	20	4,9	2,2	1,43	10,87	7,12	3,75	49,60	65,50
	50	8,4	1,6	1,45	11,02	10,00	1,02	86,56	90,74
Vг	2	4,0	3,2	1,67	12,69	7,20	5,49	26,21	56,74
	5	5,0	3,0	1,39	10,56	8,00	2,56	65,59	75,76
	10	5,0	3,2	1,41	10,71	8,20	2,51	66,26	76,56
	20	4,9	3,0	1,33	10,11	7,90	2,21	70,30	78,14
	50	5,1	2,9	1,33	10,11	8,00	2,11	71,64	79,13

В целом эффективность данных ингибиторов невысокая. Обусловлено это, возможно тем, что в данном случае ингибиторы данного типа могут образовывать с катионами жесткости восьмичленные хелатные циклы (IX), которые менее стойкие по сравнению с шестичленными, характерными для ОЭДФК или семичленными, характерными для НТМФК.

Кроме того соединения IV(a-д) термодинамически нестойкие и при нагревании в разбавленных растворах могут частично разлагаться. Однако при низких температурах (30-40⁰С) данные ингибиторы могут быть достаточно перспективными, учитывая их доступность и невысокую стоимость.

Выводы

Разработан метод оценки эффективности ингибиторов накипеобразования при температуре 40⁰С.

Установлено, что натриевая соль диметилсульфонатфосфиновой кислоты является высокоэффективным ингибитором накипеобразования в водопроводной воде при упаривании воды ($K_u=1,5$) при 40°C . При дозе 2мг/дм^3 стабилизационный эффект достигал 94-98%.

Разработаны ингибиторы накипеобразования на

основе сульфонов мочевины, гуанидина, меламина и сульфаминовой кислоты. При упаривании воды ($K_u=1,5$) при 40°C достигнуто удовлетворительной эффективности разработанных стабилизаторов. В отдельных случаях стабилизационный эффект достигал 95-97%.

Литература

1. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Кліменко, І.М. Астрелін та ін. - К.:Лібра, 2000. - 552 с.
2. Goeldner, R.W. Scale control inhibitor performance at 100°C under boiling conditions / R.W. Goeldner // WSIA J. -1983. №2. - P.33-39.
3. Емков, А.А. Методы борьбы с отложениями неорганических солей в оборудовании подготовки нефти / А.А. Емков. - М.:ВНИИОЭНГ, 1988. - 50 с.
4. Дятлова, Н.М., Комплексоны и комплексонаты металлов учеб. / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. - М.: Химия, 1988. - 554 с.
5. Гомеля, Н.Д., Разработка ингибиторов отложения осадков для обеспечения ресурсосбережения в системах водопотребления / Н.Д. Гомеля, Ю.В. Носачева // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 2004, № 5. - С. 29 - 32.

Вивчено каталітичне окиснення 3-ацетамінотолуолу озоном в оцтовій кислоті. Показано, що у присутності кобальтбромідного каталізатора в умовах окиснення озон-повітряною сумішшю основним продуктом реакції є 3-ацетамінобензойна кислота, вихід якої досягає 71,2%

Ключові слова: Окиснення, 3-ацетамінотолуол, озон, кобальтбромідний каталізатор, оцтова кислота

Исучено каталитическое окисление 3-ацетаминотолуола озоном в уксусной кислоте. Показано, что в присутствии кобальтбромидного катализатора в условиях окисления озон-воздушной смесью основным продуктом реакции является 3-ацетаминобензойная кислота, выход которой достигает 71,2%

Ключевые слова: Окисление, 3-ацетаминотолуол, озон, кобальтбромидный катализатор, уксусная кислота

The catalytic oxidization of the 3-acetamidotoluene by ozone in the acetic acid is studied. It is shown, that in the presence of the cobaltbromide catalyst in the conditions of oxidization by ozone-air mixture the basic product of reaction there is 3-acetaminobenzoic acid, the yield of that arrives at 71,2%

Keywords: Oxidization, 3-acetamidotoluene, ozone, cobaltbromide catalyst, acetic acid

УДК 541.127: 542.943

КОБАЛЬТБРОМИДНЫЙ КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ 3-АЦЕТАМИНОТОЛУОЛА ОЗОНОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

А.С. Бушуев

Кандидат технических наук, старший преподаватель*
Контактный тел.: (06453) 5-21-78, 0953652865
E-mail: bas131982@mail.ru

А.А. Седых

Кандидат химических наук, доцент*
Контактный тел.: (06453) 5-21-78
E-mail: annasedych@mail.ru

А.Г. Галстян

Кандидат химических наук, доцент, декан ФХН*
Контактный тел.: (06453) 5-21-78

И.А. Зёма

Аспирант
*Кафедра технологии органических веществ
Институт химических технологий (г. Рубежное)
Восточноукраинского национального университета
ул. Ленина 31, г. Рубежное, Украина, 93000
Контактный тел.: (06453) 5-21-78