

*Основною формою відкладень в оборотних системах водокористування є кристали карбонатів кальцію. Кристали карбонату кальцію утворюються при переході в газову фазу вуглекислого газу. Досліджено вплив поверхнево-активних речовин ОП-7 і ОП-10 на процеси кристалізації, проведені досліди при різних дозуваннях ПАВ. Встановлено, що проти накипні присадки типу гексаметафосфата і триполифосфата зменшують інтенсивність накипоутворення, змінюють умови кристалізації*

*Ключові слова: оборотні системи, кристалізація, накипоутворення, поверхнево-активні речовини, карбонат кальцію, антинакипні присадки*

*Основной формой отложений в оборотных системах водопользования являются кристаллы карбонатов кальция. Кристаллы карбоната кальция образуются при переходе в газовую фазу углекислого газа. Исследовано влияние поверхностно-активных веществ ОП-7 и ОП-10 на процессы кристаллизации, проведены опыты при разных дозировках ПАВ. Установлено, что противонакипные присадки типа гексаметафосфата и триполифосфата уменьшают интенсивность накипеобразования, изменяют условия кристаллизации*

*Ключевые слова: оборотные системы, кристаллизация, накипеобразование, поверхностно-активные вещества, карбонат кальция, антинакипные присадки*

# НАКИПЕ- ОБРАЗОВАНИЕ В ОБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

**С. П. Высоцкий**

Доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой  
Кафедра экологии и безопасности  
жизнедеятельности

Автомобильно-дорожный институт «Донецкий  
национальный технический университет»  
ул. Кирова, 51, г. Горловка, Украина, 84646  
E-mail: sp.vysotskiy@gmail.com

**А. В. Варивода**

Директор  
ООО «Межрегиональный  
центр нефтегазовых технологий»  
ул. Чернышевская, 13,  
оф. 902, г. Харьков, 61057  
E-mail: o.varyvoda@gmail.com

## 1. Введение

В современных условиях в связи с дефицитом поверхностных пресных вод во многих регионах страны и повышением стоимости указанных вод повсеместно используются оборотные системы водопользования. Одной из основных проблем при указанном использовании воды является накипеобразование на поверхностях теплопередачи основного оборудования в энергетической, металлургической, химической и других отраслях промышленности. Это обуславливает снижение надежности и экономичности работы оборудования [1, 2].

## 2. Состояние проблемы и литературный обзор

При использовании воды происходит концентрирование солей за счет ее упаривания в оборотных циклах. Кроме этого в воду добавляются реагенты, используемые для регенерации фильтров водоподготовительных установок [3].

Основной формой отложений являются кристаллы карбонатов кальция и соединений железа. Кристаллы карбоната кальция образуются в результате смещения равновесия в системе:



в результате перехода в газовую фазу углекислого газа.

Кристаллы карбоната кальция в форме кальцита и карбоната железа в форме сидерита изоморфны и принадлежат к одной сингонии. Элементарные ячейки кристаллов являются ромбоэдрами. Ионные радиусы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  близки между собой  $\text{Ca}^{2+} = 0,96 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$ . Ионное произведение растворимости карбоната железа ( $\text{IP}_{\text{FeCO}_3} = 2,5 \cdot 10^{-11}$ ) примерно в 400 раз меньше произведения растворимости карбоната кальция ( $\text{IP}_{\text{CaCO}_3} = 9,9 \cdot 10^{-9}$ ). Таким образом, при одинаковой концентрации карбонат-ионов в растворе инициирование выпадения кристаллов сидерита происходит при концентрации железа  $\text{Fe}^{2+}$  в 400 раз меньшей концентрации в растворе ионов кальция.

Например, при концентрации гидрокарбоната кальция  $7 \text{ мг-экв/дм}^3$  при концентрации ионов железа более  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  последние образуют зародыши для роста кристаллов карбоната кальция [4].

Схематически процесс накипеобразования в результате отложений карбоната кальция можно представить как последовательность стадий: раствор, содержащий ионы кальция и карбонатов – образование ионных пар – агрегация (укрупнение) пар – зародышеобразование – рост кристаллов – агломерация и отложение кристаллов [5, 6].

Фольмер [7] рассматривал возникновение стойких зародышей как флуктуационное явление и получил

выражение для индукционного (латентного) периода зародышеобразования:

$$\ln \tau_{\text{ind}} = a + \exp \left( -\frac{v_0}{T^3 \ln^2 C/C_0} \right), \quad (1)$$

где  $\tau_{\text{ind}}$  – индукционный период кристаллизации;

$C, C_0$  – соответственно, начальная и равновесная концентрация вещества образующего осадок;

$v_0$  – коэффициент, учитывающий соответствие формы и поверхности растущего кристалла;

$a$  – коэффициент, зависящий от типа кристаллизующего вещества.

Чепелевецкий М. Л. усовершенствовал выражение Фольмера и получил формулу:

$$\tau_{\text{ind}} = \kappa_1 \cdot \exp \left( -\frac{\kappa_2 \cdot \mu^2}{T^3 \ln^2 \left( \frac{C}{C_0} \right)} \right), \quad (2)$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость среды.

Вязкость раствора мешает равновесию концентраций в непосредственной близости к зародышу и в общем объеме раствора. Предполагается, что температура раствора влияет на скорость образования первичных кристаллов путем уменьшения критического размера их существования, а также уменьшения степени гидратации ионов и увеличения их подвижности. Это облегчает ассоциацию ионов и их агрегацию с образованием зародышей.

Влияние температуры раствора проявляется не только на скорости процессов образования зародышей, но и на форме кристаллов, которая влияет на скорость подвода или отвода тепла из системы. Быстрый подвод или отвод тепла способствует образованию игольчатых кристаллов, потому что такая форма способствует улучшению подвода или отвода тепла. Эта же причина способствует образованию дендритов.

Наличие двух коэффициентов, полученных опытным путем, усложняет использование формул (1), (2), поэтому в работе [8] была получена зависимость, которая устанавливает влияние температуры, произведения концентраций (ПК) и произведения растворимости (ПР) соответствующей соли:

$$\tau_{\text{ind}} = 2,93 \left( \frac{\text{ПК}}{\text{ПР}} \right)^{0,71} \cdot \exp \left( \frac{2,422 \cdot 10^3}{T} \right). \quad (3)$$

Очевидно, что для предотвращения накипеобразования на теплопередающих поверхностях время пребывания водного раствора в оборудовании «т» должно быть меньше индукционного периода, а в системах реагентной обработки воды (в осветлителях или отстойниках) «т» должно быть больше индукционного периода.

Опыт эксплуатации водного хозяйства электростанций, химических и металлургических предприятий показывает, что одной из основных причин снижения экономичности работы оборудования является отложение накипи карбоната кальция.

### 3. Цель исследований

Целью исследований является изучение условий образования карбоната кальция в виде накипи для предотвращения или снижения интенсивности накипеобразования.

### 4. Методика исследований

Исследования выполнялись с использованием водных растворов гидрокарбоната кальция с добавкой и без добавки соответствующих солей. Растворы гидрокарбоната кальция готовились за счет продувания углекислого газа из баллона с редуктором через взвесь карбоната кальция в дистиллированной воде.

Растворы соответствующей концентрации объемом по 100 мл подогревались на водяной бане при температуре греющей воды 40, 50, 60, 70 и 90 °С. Для исследования характера образующихся кристаллов во время нагрева растворов в них погружались стеклянные пластины. По окончании опыта пластины извлекались из растворов и высушивались при комнатной температуре. Вид кристаллов, отложившихся на стеклянных пластинах, изучался при помощи биологического микроскопа МБР-1 при увеличении 600 раз. Измерение размеров кристаллов производилось при помощи измерительного окуляра 7<sup>х</sup>, цена деления которого установлена по объекту – микрометру.

### 5. Обсуждение экспериментальных данных

Эксплуатация оборотных циркуляционных систем охлаждения конденсаторов турбин показала, что при одинаковой карбонатной жесткости оборотной воды и практически одинаковой минерализации в одних условиях накипеобразование на трубках конденсаторов практически отсутствует или происходит с низкой интенсивностью, а в других условиях интенсивность накипеобразования достаточно высокая. Было замечено, что низкая интенсивность накипеобразования имеет место в условиях, когда в пруд-охладитель сбрасываются очищенные бытовые сточные воды.

Для подтверждения влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) ОП-7 и ОП-10 на процессы кристаллизации проведены серии опытов при разных дозировках ПАВ. Опыты выполнялись при упаривании исходного раствора концентрацией 9 мг-экв/дм<sup>3</sup> в 2 раза (до 18 мг-экв/дм<sup>3</sup>) и с фотографированием кристаллов в отложениях на стеклянных пластинках с уменьшением в 80 раз.

На рис. 1 и 2 показано изменение типа кристаллов при различных дозировках ОП-7 и ОП-10. При упаривании холостой пробы без дозировки ПАВ на пластинках образуются игольчатые кристаллы. По мере увеличения дозы ПАВ количество игольчатых кристаллов уменьшается при постепенном увеличении доли мелкокристаллических образований. При дозе ОП-7 80 мг/дм<sup>3</sup> и ОП-10 – 40 мг/дм<sup>3</sup> в отложениях имеют место только мелкокристаллические формации. ПАВ снижают поверхностное натяжение воды и уменьшают способность кристаллов к адгезии с поверхностью теплообмена, а также взаимную агломера-

цию кристаллов. Этим объясняется отмеченное выше наблюдаемое в промышленных условиях снижение интенсивности накипеобразования на трубках конденсаторов турбин при условии загрязнения прудовых вод сточными водами, содержащими ПАВ.

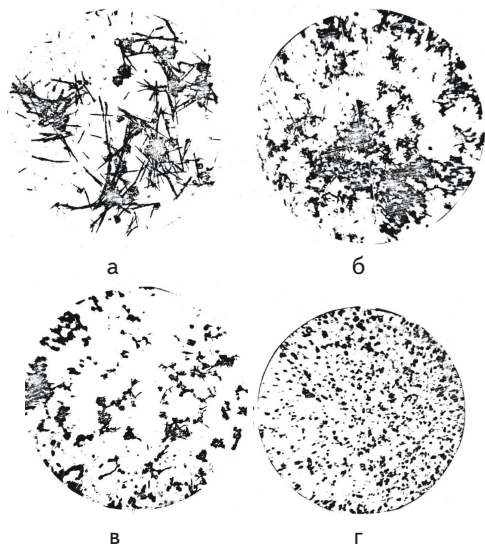


Рис. 1. Влияние добавок ОП-7 на изменение кристаллизации карбоната кальция при упаривании вдвое раствора  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - 18 \text{ мг-экв/дм}^3$  (увеличение  $\times 80$ ): а – холостая проба, б – +4 мг/л, в – +10 мг/л, г – +80 мг/л

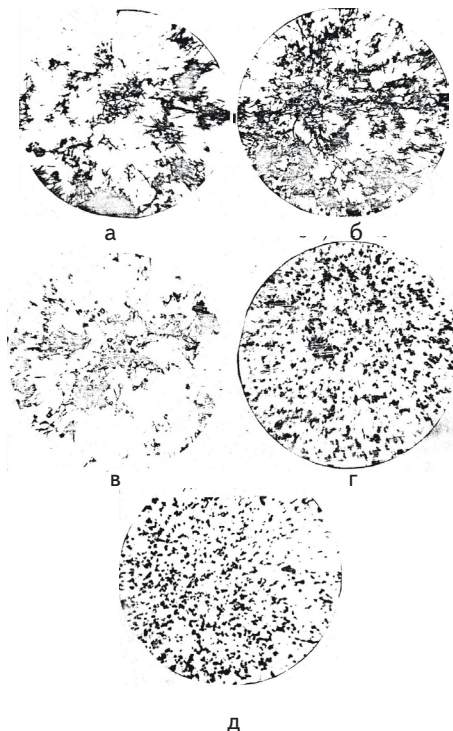


Рис. 2. Влияние добавок ОП-10 на изменение кристаллизации карбоната кальция при упаривании вдвое раствора  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - 18 \text{ мг-экв/дм}^3$  (увеличение  $\times 80$ ): а – холостая проба, б – +3 мг/л, в – +7 мг/л, г – +40 мг/л, д – +80 мг/л

Таблица 1

Характеристика процесса кристаллизации из растворов гидрокарбоната кальция

Концентрация исходных растворов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , мг-экв/дм <sup>3</sup>	Режим обработки исходных растворов	Характер и размер кристаллов
2	Нагревание при постоянной температуре греющего агента 40° в течение 1,5 часа (до появления кристаллов на пластинках)	кристаллов нет
5		кристаллов на пластинке мало. Различных размеров ромбоэдрический кальцит от ~ 0,5 до 20–25 мкм, преобладают мелкие кристаллы
7,3		крупный кальцит размером ~ 8–18 мкм, крупные цветы ~ 16–20 мкм
9,9		крупный кальцит ~ 8–12 мкм крупные цветы ~ 16–20 мкм
2	Нагревание при постоянной температуре греющего агента 50 °С в течение одного часа	мелкий кальцит ~ 1–2 мкм
5		мелкий кальцит ~ 2–3 мкм
7,3		крупный кальцит ~ 13–20 микрон. крупные иголки ~ 55 мкм
9,9		крупные иголки и цветы размером ~ 40–50 мкм
2	Нагревание при постоянной температуре греющего агента 60 °С в течение одного часа	мелкий кальцит размером ~ 2–3 мкм
5		мелкий (размером ~ 2–3 мкм) и более крупный кальцит (размер ~ 13–20 мкм)
7,3		крупный кальцит (~ 13–20 мкм) крупные иголки (~ 130–150 мкм) и редкие крупные цветы (~ 100–120 мкм)
9,9		крупные иголки ~ 70–90 мкм крупные агрегаты ~ 160–180 мкм крупные цветы ~ 40–50 мкм
2	Нагревание при постоянной температуре греющего агента 70 °С в течение одного часа	мелкие кристаллы кальцита размером ~ 2–3 мкм
5		мелкие кристаллы кальцита размером ~ 2–3 мкм и крупный кальцит ~ 10–12 мкм
7,3		крупный кальцит размером ~ 13–20 мкм, крупные дендриты размером ~ 130–150 мкм
9,9		крупный кальцит ~ 13–20 мкм крупные иголки ~ 130–150 мкм крупные цветы ~ 100–150 мкм
2	Нагревание при постоянной температуре греющего агента 90 °С в течение одного часа	мелкие кристаллы кальцита, размером ~ 2–3 мкм, мелкие кристаллы кальцита ~ 2–3 мкм, крупный кальцит ~ 13–20 мкм
7,3		крупный кальцит размером ~ 13–20 мкм, крупные иголки ~ 130–150 мкм, крупные цветы ~ 100–120 мкм
9,9		крупный кальцит размером ~ 13–20 мкм, крупные иголки ~ 130–150 мкм, крупные цветы ~ 100–120 мкм
9,9		крупный кальцит размером ~ 13–20 мкм, крупные иголки ~ 130–150 мкм, крупные цветы ~ 100–120 мкм

Изучение условий накипеобразования выполнено при концентрациях гидрокарбоната кальция 2, 5, 7,3 и 9,9 мг-экв/дм<sup>3</sup> и температурах 40, 50, 60, 70 и 90 °С. Результаты исследований приведены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, увеличение температуры нагрева и концентрации раствора приводит к увеличению размеров кристаллов оседающих на стеклянной пластинке. При этом для концентраций раствора до 5 мг-экв/дм<sup>3</sup> в диапазоне температур до 60 °С образуются, в основном, мелкие кристаллы размером 2–3 мкм. При подогреве раствора выше 70 °С и концентрации раствора более 7,3 мг-экв/дм<sup>3</sup> на пластинках откладываются крупные игольчатые кристаллы размером 130–150 мкм и образования в виде крупных «цветов» от 50 до 150 мкм.

Можно полагать, что мелкие кристаллические образования являются малоустойчивыми и могут растворяться при воздействии флуктуаций гидродинамических потоков, а также под действием физико-химических процессов за счет смещения карбонат-кальциевого равновесия под действием флуктуаций концентрации углекислого газа.

Учитывая то, что противонакипные присадки типа гексаметафосфата и триполифосфата уменьшают интенсивность накипеобразования, представляло интерес изменение условий кристаллизации карбоната кальция при использовании указанных присадок. В этих опытах раствор гидрокарбоната кальция концентрацией 11 и 12,9 мг-экв/дм<sup>3</sup> доводился до кипения с упариванием на 25 %. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Во всех опытах при использовании в качестве присадки гексаметафосфата концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> и триполифосфата от 500 до 1 мг/дм<sup>3</sup> образуются очень мелкие кристаллы кальцита размером 1–2 мкм. Снижение концентрации триполифосфата до 0,5 мг/дм<sup>3</sup> приводит при прочих равных условиях к образованию кристаллов в виде «иголок» и «цветов» размерами 100–160 мкм.

При наличии в растворе хлористого магния концентрацией 2,1 мг-экв/дм<sup>3</sup> и концентрации триполифосфата 10 мг/дм<sup>3</sup> также образуются мелкие кристаллы кальцита местами сгруппированные в дендриты.

## 6. Выводы

1. Результаты исследований кристаллизации карбоната кальция без антинакипных присадок показывают, что при концентрациях гидрокарбоната кальция до 5 мг-экв/дм<sup>3</sup> и температуре подогрева воды до 60 °С на поверхностях предметных стекол образуются только мелкие кристаллы кальцита 2–3 мкм.

2. При подогреве воды свыше 70 °С и концентрации гидрокарбоната кальция более 7,3 мг-экв/дм<sup>3</sup> образуются более крупные кристаллы размером 130–150 мкм в виде «иголок» и «цветов».

3. Применение антинакипных присадок (гексаметафосфата, триполифосфата и трилона Б) в нестехиометрических дозах обеспечивает кристаллизацию карбоната кальция в виде мелких кристаллов 1–3 мкм

Таблица 2

Характеристика процессов кристаллизации карбоната кальция из растворов с антинакипными присадками и добавками хлористого магния

Концентрация исходных растворов				Режим обработки исходных растворов	Характер и размеры кристаллов
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	MgCl <sub>2</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , мг/дм <sup>3</sup>		
5	–	10	–	Нагревание при кипении с упариванием на 25 %	Очень мелкие кристаллы кальцита размером ~ 1–2 мкм
11	–	–	500	Нагревание при кипении до появления кристаллов на стеклянной пластинке	Очень мелкие кристаллы кальцита ~ 1–2 мкм
11	–	–	100		
11	–	–	50		
11	–	–	25		
11	–	–	10		
11	–	–	2,5		
11	–	–	1		
11	–	–	0,5		
12,9	2,1	–	10	– // –	Крупные агрегаты из иголок и цветов размером отдельных кристаллов ~ 100–160 мкм
12,9	2,1	–	1	– // –	Очень мелкие кристаллы кальцита местами сгруппированы в дендриты
12,9	2,1	1	–	– // –	Преимущественно крупные иголки и цветы, небольшое количество мелких кристаллов
Концентрация исходных растворов				Режим обработки исходных растворов	Характер кристаллов
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>		Трилон Б, мг/дм <sup>3</sup>			
5		10		Нагревание при кипении в течение 10 минут	Мелкие кристаллы всех форм кальцита
5		8		Нагревание при 30 °С 5 минут	– // –
5		8		Нагрев 40 °С 5 мин	– // –
5		8		Нагрев 50 °С 5 мин	– // –
10		10		Нагревание до 30 °С 5 мин	– // –
10		10		Нагрев до 40 °С 5 мин.	– // –
10		10		Нагрев до 50 °С 5 мин.	– // –
10		10		Нагрев при кипении 5 мин	– // –

Применение: Трилона Б, гексаметафосфата и триполифосфата в нестехиометрических дозах обеспечивает кристаллизацию с получением мелких кристаллов кальцита размером 1–2 мкм.

в широком диапазоне температур (до 100 °С) и концентраций до 9,9 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

4. Применение поверхностно-активных веществ ОП-7 и ОП-10 уменьшает крупность кристаллов кар-

боната кальция при значительных дозах реагентов, соответственно, 30 и 40 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

#### Литература

1. Gauchi, R. Sustainable waste water management – treatment and re-use [Текст] / R. Gauchi // Environmental technology. – 2006. – P. 350.
2. Давидсон, М. И. Накипеобразование внутри труб при постоянной тепловой нагрузке [Текст] / Теплоэнергетика. – 2007. – № 5. – С. 64-67.
3. Todd, J. The design of living technologies for waste treatment [Текст] / J. Todd, B. Josephson // Ecological engineering. – 1966. – № 6. – P. 106-136.
4. MacAdam, J. The Effect of metal Ions on Calcium Carbonate Precipitation and Scale Formation [Текст] / Jitka MacAdam, Simon A. Parsons. Sustainability in Energy and Buildings. – 2009. – P. 137-146.
5. Prasad, Y. Dugguriala. Formation of calcium carbonate scale and control strategies in continuous digesters [Текст] / Pulp and Paper research. Nalco Company. – 2002.
6. Anderko, A. Simulation of FeCO<sub>3</sub>/FeS scale formation using thermodynamic and electrochemical models. [Текст] OLI Systems Inc. / NACE International. – 1999. – P. 19.
7. Brinis, H. A method for inhibiting scale formation and corrosion in a cooling water system [Текст] / Hassene Brinis, Mohamed El Hadi Samar. Desalination and water treatment. – 2013. – № 6.
8. Vysotsky, S. P. Calcium carbonate formation in the water treatment systems and on the heading surfaces [Текст] / S. P. Vysotsky, A. V. Fatkulina // Проблемы экологии. – 2013. – № 1. – P. 3-13.
9. Высоцкий, С. П. Предотвращение накипеобразования и снижение сброса засоленных стоков в системах теплофикации [Текст] / С. П. Высоцкий, А. В. Варивода // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 5/6 (65). – С. 4-7.
10. Hajibi, S. H. Calcium carbonate Scale Formation During Subcooling Flow Boiling [Текст] / S. H. Hajibi, M. Jamialahmadi and H. Muller-Steinhagen. Journal of Heat Transfer. – 2007. – P. 767-775.

**В даній статті розглянуто вплив добавок спиртової фракції та її суміші зі сивушною олією – відходами хімічних виробництв, на експлуатаційні властивості дизельних палив, для встановлення можливості використання вказаних відходів, в якості паливної суміші. Метою даного дослідження є запропонувати нове джерело цетанових добавок для моторних палив; розглянути нові можливі напрямки утилізації спиртовмісних відходів**

**Ключові слова: відходи, дизпаливо, спиртова фракція, сивушна олія, цетановий індекс**

**В данной статье рассмотрено влияние добавок спиртовой фракции и ее смеси с сивушным маслом – отходами химических производств, на эксплуатационные свойства дизельных топлив, для определения возможности использования указанных отходов, как топливную смесь. Целью данного исследования является предложить новый источник цетановых добавок для моторных топлив; рассмотреть новые возможные направления утилизации спиртосодержащих отходов**

**Ключевые слова: отходы, дизтопливо, спиртовая фракция, сивушная масло, цетановый индекс**

УДК 541.145.4

## ВИКОРИСТАННЯ СПИРТОВИХ ВІДХОДІВ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

**М. І. Кожушко**

Аспірант\*

E-mail:kozhusko91@bk.ru

**А. М. Лудин**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail:lam@polynet.lviv.ua

**В. В. Реутський**

Доктор технічних наук, доцент\*

E-mail:reutsky@polynet.lviv.ua

\*Кафедра теорії органічних продуктів

Національний університет

«Львівська політехніка»

м. Львів, вул. С.Бандери, 12, Україна, 79013

### 1. Вступ

Сьогодні актуальним є підвищення якості дизельних палив за стандартами Європейського економічного союзу (ЕН 590: 2004). У процесах окиснення циклогек-

сану одержують широкий спектр побічних продуктів, серед яких важливе місце займає спиртова фракція (СФ). Більша їх частина сьогодні не має практичного застосування, тому постає проблема використання цих відходів у різних напрямках. Одним із напрямів