

**МИНИСТЕРСТВО ЭНЕРГЕТИКИ И УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ УКРАИНЫ
СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГИИ И
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

На правах рукописи

РУДКОВСКАЯ ЕЛЕНА ВИКТОРОВНА

УДК 628.162:66.097.7/.8

**Стабилизационная обработка воды для экологически
безопасных систем водопотребления в энергетике**

21.06.01 – экологическая безопасность

Диссертация на соискание научной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Омельчук Юлия Аркадьевна
кандидат химических наук, доцент

Севастополь – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень условных обозначений	6
ВВЕДЕНИЕ	7
Раздел 1 СТАБИЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ	13
1.1 Ингибиторы накипеобразования и коррозии металлов	13
1.1.1 Стабилизаторы накипеобразования	13
1.1.2 Ингибиторы коррозии металлов	22
1.2 Реагентное умягчение воды	29
1.3 Выводы к разделу 1	37
Раздел 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	38
2.1. Объекты исследования	38
2.1.1 Водные среды	38
2.1.2 Реагенты	39
2.2 Методы синтеза ингибиторов	42
2.2.1 Синтез натриевой соли диметиленсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК) (I)	42
2.2.2 Синтез тетраметиленсульфонат карбамида (ТМСК) (II)	42
2.2.3 Синтез тетраметиленсульфонат тиокарбамида (ТМСТК) (III)	42
2.2.4 Синтез гексаметиленсульфонат меламина (ГМСМ) (IV)	43
2.2.5 Синтез тетраметиленсульфонат гуанидина (ГХТМСГ) (V)	43
2.2.6 Синтез нитрилдиметилсульфонат сульфата натрия (НДМССАН) (VI)	43
2.2.7 Синтез цинковой соли нитрилдиметилсульфонатсульфата натрия (НДМССАЦ) (VII)	44
2.3. Методы исследования	44
2.3.1 Оценка ингибиторов накипеобразования при коэффициенте упаривания (K_u) равном 1	44
2.3.2 Изучение процессов накипеобразования в присутствии ингибиторов при упаривании воды ($K_u > 1$)	46
2.3.3 Оценка эффективности ингибиторов коррозии металлов в воде	48

2.3.4 Реагентное умягчение воды	50
2.3.5 Флотационная очистка воды от соединений урана при использовании реагентов	51
2.4 Методики определения концентрации катионов и анионов	53
2.5 Оборудование, используемое для определения физических величин	54
2.6 Математическая обработка экспериментальных данных	54
2.7 Выводы к разделу 2	60
Раздел 3 РАЗРАБОТКА НОВЫХ ИНГИБИТОРОВ НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ И КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ВОДООБОРОТНЫХ СИСТЕМ	62
3.1 Синтез стабилизаторов накипеобразования на основе диметиллолфосфиновой кислоты, аминов и амидов. Оценка их эффективности	63
3.1.1 Эффективность ингибиторов накипеобразования при температурах 40–100 °С	65
3.1.2 Оценка эффективности ингибиторов отложений осадков с учетом коэффициента упаривания воды	77
3.2 Разработка ингибиторов коррозии металлов в водных средах на основе фосфатов, фосфонатов и полиакрилатов	83
3.3 Влияние уровня минерализации воды на эффективность ингибиторов коррозии	94
3.4 Оценка эффективности ингибиторов на основе сульфонатов и диметиллолфосфиновой кислоты при защите металлов от коррозии	102
3.5 Выводы к разделу 3	106
Раздел 4 ПОДГОТОВКА ВОДЫ ДЛЯ ВОДООБОРОТНЫХ СИСТЕМ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ	107
4.1 Оценка эффективности реагентов при умягчении воды	108
4.2 Очистка шахтных вод от урана	115
4.2.1 Очистка шахтных вод от урана флокуляцией и коагуляцией	115

4.2.2	Определение эффективности флокулянтов при очистке воды от урана методом флотации	129
4.2.3	Определение эффективности очистки воды от урана при обработке коагулянтами	136
4.3	Очистка воды от урана и сульфатов при ее известковании в присутствии алюминиевых коагулянтов	138
4.4	Выводы к разделу 4	146
Раздел 5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИТОРА И РЕАГЕНТНОГО УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ		148
5.1	Технология синтеза натриевой соли диметиленсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК) (I)	148
5.2	Технология умягчения шахтных вод	150
5.3	Технико–экономическая оценка использования гидроксоалюмината натрия в технологии умягчения воды на примере системы водопотребления ТЭЦ на ТЭЦ ООО «Крым ТЭЦ»	152
5.3.1.	Затраты при существующей технологии умягчения воды	152
5.3.2	Затраты на водоподготовку при внедрении реагентного умягчения с использованием алюмината натрия	154
5.4	Выводы к разделу 5	155
ВЫВОДЫ		156
Список использованных источников		159
Приложение А Погрешности измерений экспериментальных величин		180
Приложение Б Формульные представления графических зависимостей и достоверность аппроксимации		183
Приложение В Акт опытно–производственных испытаний по оценке эффективности очистки сточных вод от сульфатов		190
Приложение Д Математико–статистическая обработка стабилизационной обработки воды с помощью ингибиторов отложений осадков с учетом коэффициента упаривания воды		193

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ж	жесткость воды
Щ	щелочность воды
Ку	коэффициент упаривания
СЭ	стабилизационный эффект
ПЭ	противонакипной эффект
ОЭДФК	оксиэтилидендифосфоновая кислота
НТМФК	нитрилотриметилфосфоновая кислота
ТПФNa	триполифосфат натрия
ГМФNa	гексаметафосфат натрия
ГОХА	гидроксохлорид алюминия
ДМФК	диметиллолфосфиновая кислота
ТМСК	тетраметиленсульфонат карбамида
ГМСМ	гексаметиленсульфонат меламина
ГХТМСГ	гидрохлорид тетраметиленсульфонат гуанидина
ТМСТК	тетраметиленсульфонат тиокарбамида
НДМСФК	натриевая соль диметиленсульфонат фосфиновой кислоты
НДМССАН	нитрилдиметиленсульфонат сульфата натрия
НДМССАЦ	цинковая соль нитрилдиметиленсульфонат сульфата натрия
Z	степень защиты от коррозии
j	коэффициент торможения
Ж _и	жесткость исходной воды
Ж _и	остаточная жесткость в опыте с ингибитором накипеобразования
Ж _к	остаточная жесткость в холостом опыте
Ж _т	жесткость раствора, которая была бы после его упаривания без осаждения ионов жесткости

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Украина относится к государствам с ограниченными водными ресурсами. При этом большая часть природной воды используется в промышленности и энергетике, которые уверенно в последние годы занимают первое место как по забору воды, так и по сбросу сточных вод. Около 80 % воды в энергетике и промышленности используются в водооборотных системах охлаждения. При современных подходах, когда вода в системы подается без предварительной подготовки, значительную часть ее (от 8 до 30 %) сбрасывают в водоемы для поддержания уровня солености и теплового баланса. При этом происходит загрязнение воды ионами меди и цинка, которые вымываются из медных и латунных конденсаторов, а также тепловое загрязнение водоемов. Поэтому важной задачей является стабилизационная обработка воды, которая позволит переходить от открытых водооборотных к замкнутым системам охлаждения, в которых вода не будет сбрасываться на продувку.

Проблема стабилизационной обработки воды для систем охлаждения в энергетике и промышленности является весьма актуальной. С повышением качества водоподготовки снижаются объемы воды, сбрасываемой при продувке систем, что приводит к загрязнению природных водоемов. Кроме того, при увеличении сброса воды на продувку увеличивается забор природной воды. При успешном решении проблем стабилизационной обработки воды решаются задачи перехода к замкнутым системам охлаждения, защиты трубопроводов теплообменников от коррозии и накипеобразования, ресурсосбережения и рационального использования воды.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнялась на кафедре Радиоэкологии и экологической безопасности, Севастопольского национального университета ядерной энергии и промышленности, по приоритетным направлениям «Экологически чистая энергетика и ресурсосберегающие технологии» по заказу Министерства образования и науки Украины в рамках научно-исследовательских работ:

«Разработка экологически чистых ингибиторов коррозии металлов, накипеобразования и биобрастания (биоповреждения)» (номер госрегистрации 0100U000940) и «Сохранение окружающей среды и устойчивое развитие» по заказу Министерства образования и науки Украины в рамках госбюджетных научно–исследовательских работ: «Разработка комплексной технологии стабилизационной обработки воды для ресурсосберегающих замкнутых систем водопользования» (номер госрегистрации 0104U003432), а также «Разработка комплексной технологии извлечения из сточных вод тяжелых металлов и выделение их в виде продуктов, пригодных для повторного использования» (номер госрегистрации 0103U008592); «Разработка научных основ химической технологии очистки воды от приоритетных экологически–опасных загрязнителей сорбционно–каталитическими методами» (номер госрегистрации 0108U000674).

Цель и задачи исследования. Целью данной работы было создание новых материалов и технологий стабилизационной обработки воды для водооборотных систем охлаждения и решение задачи перехода к бессточному режиму их эксплуатации.

Для достижения поставленной цели и успешного решения комплексной научной задачи разработки новых технологий и средств при создании ресурсосберегающих систем промышленного водопользования были поставлены следующие задачи:

– изучение процессов накипеобразования, определение эффективности стабилизации воды в зависимости от условий использования воды, ее характеристик, типа и доз реагентов;

– исследование процессов коррозии металлов (сталь Ст3, медь М2, латунь Л2), определение эффективности ингибиторов в зависимости от типа и доз реагентов, а также характеристик среды;

– создание новых эффективных ингибиторов коррозии и стабилизаторов накипеобразования из доступных реагентов;

– усовершенствование технологии умягчения воды, изучение процессов очистки шахтных вод от урана, определение их эффективности в зависимости от характеристик водной среды, типа и доз реагентов;

– изучение процессов флотационной очистки воды от соединений урана, оценка влияния параметров процесса, флокулянтов и коагулянтов на эффективность очистки и степень перехода воды в пену;

– оценка эффективности процессов извлечения соединений урана из воды при ее умягчении и очистке от сульфат–ионов.

Объект исследования – экологически безопасные водооборотные теплообменные системы в промышленной энергетике.

Предмет исследования – стабилизационная обработка воды для водооборотных систем охлаждения, интенсификация процессов реагентного умягчения и очистки воды.

Методы исследования. Для идентификации реагентов и контроля процессов очистки воды использовали химические и физико–химические методы анализа. Для оценки экспериментальных результатов использовали методы математической статистики.

Научная новизна полученных результатов:

– впервые определено взаимное влияние характеристик водной среды, ее температуры, концентраций и типов ингибиторов, коэффициента упаривания (K_u) на стабильность воды по отношению к накипеобразованию;

– установлена зависимость эффективности умягчения природных и шахтных вод от расхода извести и соотношения реагентов при использовании алюминиевых или железных коагулянтов;

– впервые определены параметры процессов очистки воды от урана отстаиванием, флотацией и фильтрованием в зависимости от типа, соотношения и концентрации коагулянтов и флокулянтов;

– впервые изучены процессы очистки воды от урана и сульфатов при ее известковании в присутствии алюминиевых коагулянтов, установлена

зависимость эффективности умягчения и очистки воды от типа и концентрации реагентов, характеристик воды и параметров процесса умягчения;

– созданы новые методы синтеза ингибиторов коррозии и стабилизаторов накипеобразования из доступных реагентов на основе диметилфосфиновой кислоты, аминов и амидов путем их конденсирования с бисульфитом натрия;

– определена зависимость характеристик воды, стойкость ее к накипеобразованию и коррозионная агрессивность от концентраций и условий использования полученных сульфонатных ингибиторов;

Практическое значение полученных результатов. Разработаны ингибиторы накипеобразования и коррозии металлов для водооборотных систем охлаждения, использование которых обеспечит повышение эффективности использования теплообменного оборудования, защиту металлических элементов систем от коррозии, уменьшение сброса воды на продувку систем, сократит забор природной воды.

Созданы технологические процессы реагентного умягчения и обессоливания вод с повышенной жесткостью и минерализацией, которые обеспечивают не только повышение стабильности воды к накипеобразованию, но и очистку её от соединений урана. Это дает возможность в промышленных системах охлаждения после предварительного кондиционирования использовать солоноватые природные и шахтные воды, в том числе и воду шахт уранодобывающих предприятий.

Предложена технологическая схема получения ингибитора коррозии и накипеобразования натриевой соли диметилсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК) и технологическая схема реагентного умягчения шахтных вод, которые являются основой экологически безопасных ресурсосберегающих водооборотных теплообменных систем.

Опытно–промышленные испытания разработанной технологии умягчения и очистки были проведены на базе ЦНИЛ ГП «Восточный горно–обогатительный комбинат».

Личный вклад соискателя. Лично соискателем выполнены критический анализ литературы, основные экспериментальные исследования, обработка полученных результатов, презентация докладов на научных конференциях, подготовка и оформление печатных работ [1–16], приведенных в списке публикаций автореферата.

Личный вклад соискателя состоит в следующем:

– исследованы процессы накипеобразования в водных средах, определена эффективность стабилизаторов накипеобразования [1; 11];

– разработаны новые стабилизаторы накипеобразования, определена их эффективность [3; 4; 8; 9; 10; 15; 16];

– изучены процессы коррозии металлов в водных средах, определена эффективность ингибиторов и композиций [2; 9; 10; 11];

– определены условия стабилизационной обработки природных и шахтных вод путем их умягчения [13];

– разработаны методы очистки шахтных вод от урана, их умягчения при подготовке для подпитки водооборотных систем [5–7; 12; 14].

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы докладывались на X международной научно–технической конференции «Прогрессивная техника и технология – 2009» (г. Киев – г. Севастополь, 22 – 25 июня 2009 г.); Шестой Всеукраинской научно–практической конференции «Инновационный потенциал украинской науки – XXI века» (г. Запорожье, 1 – 15 апреля 2010 г.); Всеукраинской научно–практической конференции молодых ученых и студентов «Экологическая безопасность государства» (г. Киев, 27 – 28 апреля 2010 г.); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология. Окружающая среда. Молодежь» (г. Полтава, 3 – 4 июня 2012 г.); Всеукраинской научно–практической конференции «Инновационный потенциал украинской науки – XXI век» (г. Запорожье, 31 октября – 9 ноября 2011 г.); IV Региональной научной конференции студентов, магистров, аспирантов и молодых ученых «Экология,

неоэкология, охрана окружающей среды и сбалансированное природопользование» (г. Харьков, 8 – 9 декабря 2011 г.).

Публикации. По результатам исследований диссертационной работы опубликовано 16 научных трудов, из них 9 статей в ведущих специализированных изданиях, из них 1 статья в научном специализированном издании Украины, которое включено в научно–метрические базы Scopus и Web of Science, 1 статья в российском научном издании, 6 тезисов докладов в сборниках материалов конференций и получен 1 патент Украины на полезную модель.

РАЗДЕЛ 1

СТАБИЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ

1.1 Ингибиторы накипеобразования и коррозии металлов

1.1.1 Стабилизаторы накипеобразования

Несмотря на множество исследований и публикаций по разработке эффективных стабилизаторов накипеобразования и ингибиторов коррозии данная проблема не потеряла актуальности. Создание высокоэффективных ингибиторов накипеобразования и коррозии и обработка ими воды позволит обеспечить эффективную работу теплоэнергетического оборудования, при этом можно будет отказаться от применения дорогостоящих и громоздких систем умягчения и деаэрации воды.

Наиболее эффективными являются химические вещества, которые обладают ингибирующими свойствами по отношению к солям жесткости: неорганические поли- и метафосфаты, эфиры фосфорной кислоты и их соли, фосфоновые кислоты и их соли, фосфонкарбоновые кислоты, аминокислоты и их соли, полимерные ингибиторы и композиции смешанного типа [17–18].

Наиболее хорошо изученными и наиболее широко используемыми для противонакипной и противокоррозионной обработки воды являются оксиэтилидендифосфоновая кислота, нитрилотриметилфосфоновая кислота и их производные.

Эти кислоты являются комплексонами и чаще всего их используют в качестве исходных веществ для получения ингибиторов. Большинство ингибиторов на их основе имеют нейтральную или слабощелочную реакцию, это в свою очередь не приводит к возможному усилению коррозии теплоэнергетического оборудования.

Важно что бы ингибиторы защищали теплоэнергетическое оборудование не только от отложений минеральных солей (накипи), но и от коррозии.

В водооборотных системах охлаждения в процессе работы происходит термический распад присутствующих в ней гидрокарбонат– ионов с образованием карбонат– ионов. Последние вступают в реакцию с присутствующими в избытке ионами кальция и образуют зародыши кристаллов карбоната кальция. На поверхности зародышей осаждаются новые карбонат–ионы и ионы кальция и таким образом растут кристаллы карбоната кальция. Осаждаясь на стенках водоциркуляционных труб, эти кристаллы срастаются, образуя накипь. При введении органофосфонатов в воду, обладающую достаточно высокой жесткостью, они образуют довольно прочные комплексы, которые адсорбируются на поверхности зародышей карбоната кальция, препятствуя дальнейшей кристаллизации карбоната кальция. Эти комплексы способны также адсорбироваться на металлических поверхностях, вследствие чего снижается скорость коррозии металла [19].

В [20–22] показано, что использование оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) для стабилизации воды в системах водооборотного снабжения предотвращает не только накипеобразование, но и постепенно приводит к разрушению старых отложений накипи и продуктов коррозии.

Запатентовано [23] способ получения состава для растворения накипи при очистке нефтепромышленного, теплоэнергетического и охлаждающего оборудования от солеотложений. Сущность способ заключается в предварительном смешении оксиэтилидендифосфоновой кислоты с водой, последовательном добавлении соляной кислоты, хлорида аммония и бис (алкилполиоксиэтилен) фосфата–оксифоса КД–6 при следующем соотношении компонентов, мас. %: оксиэтилидендифосфоновая кислота 1–12, соляная кислота 8–24, хлорид аммония 0,1–1,0 бис–(алкилполиоксиэтилен) фосфат 0,7–5,8 оксифос КД–6, остальное – вода.

Для предотвращения накипеобразования предложено использовать композицию [24] следующего состава, мас. %: оксиэтилендифосфоновая кислота 25–38, алканоламин 20–31, метиловый спирт или этиленгликоль 8–18, остальное – вода. Данная композиция предотвращает солеотложения, включающих соединения железа типа сульфидов, оксидов и гидроксидов, при этом, является эффективной в более жестких условиях и обладает низкой температурой застывания.

Также эффективным является использование композиций на основе ОЭДФК [25–26], в состав композиции входит: ОЭДФК, цинковый комплекс ОЭДФК, лигносульфонат натрия, вода и сульфонат, который имеет в своем составе натриевые соли алкилсульфоновых кислот; ОЭДФК, этиленгликоль, воду и дополнительно содержит алканоламин; триполифосфат натрия, ОЭДФК, сульфат цинка, полиэтиленгликоль и др.

Авторами [27] при 25 и 60 °С изучена коррозия стали Ст3 в 2 М растворе серной кислоты, содержащем катионы железа Fe (II) и Fe (III), в присутствии ингибирующих смесей на основе трибензилэтаноламмоний хлорида (ТБЭАХ) и катамина АБ. Изучены смеси ТБЭАХ с KI, KBr, KCNS, дифенилтиомочевинной, каптаксом и смесь катамина АБ с KI. Изученные смеси достаточно эффективны при концентрации Fe (III) 0,02 М и малоэффективны в 0,2 М растворе H₂SO₄. С повышением температуры негативное влияние катионов Fe (III) на защитное действие ингибиторных смесей снижается. Для повышения устойчивости смесей на основе ТБЭАХ к влиянию катионов Fe (III) при 60 °С рекомендована добавка 1 % уротропина.

Авторами [28] предложены композиции на основе известного ингибитора накипеобразования– нитрилотриметилфосфоновой кислоты: нитрилотриметилфосфоновая кислота, оксид цинка, гидроксид натрия и вода; сульфаминовая кислота, аммоний хлористый, тиомочевина и нитрилотриметилфосфоновая кислота.

Изучено [29] защитное действие аминов при коррозии сталей в средах с различным содержанием сероводорода. Показано, что первичные амины

уступают вторичным и третичным аминам в эффективности защиты сталей, особенно в парогазовой фазе. Также исследовано влияние CH_2S , pH, температуры и присутствия углеводородной фазы на защитное действие изучаемых веществ.

В [30] проведен синтез и исследовано ингибирующее и остаточное защитное действие новых органических соединений класса имидазола при кислотной коррозии малоуглеродистой стали. Определено влияние различных составляющих механизма защитного действия добавки. Остаточные защитные свойства ингибитора сохраняются довольно длительное время. Кинетические зависимости $Kt-t$ интерпретированы на основе анализа сил взаимодействия ПАВ–Fe в адсорбционном слое.

Авторами [31] разработан состав, содержащий: триполифосфат натрия, сульфат цинка, ОЭДФК, полиэтиленгликоль марки ПЭГ–300, используя который возможно провести очистку от коррозии и отложений солей в водооборотных системах при повышенных температурах.

В работе [32] предложено использование композиции ОЭДФК, аскорбиновой кислоты и воды для защиты оборудования от накипеобразования и коррозии.

Запатентован способ ингибирования коррозии металлов в системах охлаждения четвертичными солями азолия ($[R^1 - N_5(R^2)R^3]_n$, где R^i – различные заменители органической или неорганической природы, $n=1-2$) в комбинации с любым известным органическим или неорганическим ингибитором коррозии (например, фосфатами, нитратами, фосфонатами, карбоксилатами, аминами) [33]. Также в [34] предложено использовать как ингибиторы коррозии металлов тиазолидины: $[R^a(R^b)(R^c)N_5S(R^d)(R^e)(R^f)R^g]$, где R^i – нормальные или разветвленные C_1-C_5 алкилы с общим числом атомов углерода не больше 20, которые были получены синтезом по реакции взаимодействия дигидротиазолина со смесью муравьиной кислоты и альдегида.

Авторами [35–37] разработаны реагенты, которые способны образовывать комплексы с ионами жесткости, и поэтому могут быть использованы как

стабилизаторы их карбонатных растворов. В качестве реагентов использовали аммиак, уротропин, моноэтаноламин (МЭА), триэтаноламин, морфолин, N-окисел триэтаноламин (НОТЭА), кислый моноэтаноламинофосфат (КМЭАФ), диэтанолдиаминометиленфосфиновую кислоту (ДЭДАМФК), тетрагидродифосфатдиметиленфосфиновую кислоту (ТГДФДМФК), тетрабутилфосфоновый бромид (ТБФБ), кислый триэтаноламиндифосфат (ТЭАДФ), нитрилоксиэтилдиметилфосфоновую кислоту (НОЭДМФК), диметиллолфосфиновую кислоту (ДМФК), а также композиции на основе этих веществ с аминами. Данные вещества являются перспективными ингибиторами накипеобразования, поскольку более дешевые по сравнению с фосфоновыми кислотами.

Ингибиторы МЭА и КМЭАФ в своей структуре содержат свободную аминогруппу и уже при дозе 5 мг/дм³ обеспечивают полную стабильность природной воды по отношению к накипеобразованию. Менее эффективными были аммиак, НОТЭА, уротропин, несколько лучше результаты показали ДЭДАМФК и ТБФБ. При использовании композиции МЭА с НОТЭА ингибирующие свойства последнего значительно повысились, при их суммарной дозе 2 мг/дм³ был достигнут стабилизационный эффект на уровне 71,4 %.

Было установлено, что количество фосфатных групп в молекуле ингибитора влияет на его свойства. Так при переходе от КМЭАФ, который имеет одну фосфатную группу в молекуле, к ТЭАДФ, который имеет две фосфатные группы, стабилизационный эффект при дозах 10 мг/дм³ растет от 7,4 до 45 %.

Была проведена оценка эффективности полученных стабилизаторов накипеобразования как ингибиторов коррозии стали в нейтральной среде. В неподвижной среде они мало влияют на коррозию стали, за исключением МЭА и КМЭАФ. При перемешивании степень защиты от коррозии в большинстве случаев достигает 80–90 %, в присутствии ионов цинка 97–98 %.

Предложен [38] способ предотвращения минеральных отложений и коррозии для водоподготовки систем отопления, охлаждения и обратного водоснабжения. Данный способ осуществляют введением композиции,

содержащей гексаметилендиаминтетраметилен фосфовую кислоту и ее цинксодержащий комплексонат при их мольном соотношении 4:1–2:1. Таким образом, можно добиться снижения расхода реагентов и композиций их содержащих при одновременном повышении эффективности обработки с целью предотвращения солеотложения и коррозии.

При контакте металлических конструкций с промышленными технологическими водами на их поверхности образуются отложения карбоната кальция. Для предотвращения осадкоотложения, в такие воды очень часто добавляют комплексоны на основе фосфовых кислот, например, N,N–бис(фосфометил)аминокислоту, N,N–(фосфометил)–L–глутаминовую кислоту, N,N–(фосфометил)–сульфониловую кислоту, N,N–бис(фосфометил)–L–серин и N,N–бис(фосфометил)–L–лизин [39]; полигексаметиленгуанидин гидроксиэтилидендифосфонат с концентрацией его в оборотной воде – 10–20 мг/дм³ [40]; фосфонат цинка, используя смесь полиядерных нитрилотриметиленфосфонатов цинка Zn_3A и $Zn_5(НА)_2$, где А – анион $-N(CH_2PO_3)^{6-}_3$, при последующем соотношении компонентов, %: Zn_3A 10–40, $Zn_5(НА)_2$ – 60–90; этилендиаминтетрауксусную кислоту, ОЭДФК; 1–гидроксиэтилиден–1,1–дифосфовую кислоту (ГЭДФ) и диэтилентриаминпента(метиленфосфовую) кислоту (ДЭТПМФ), смесь этих реагентов имеет синергическое взаимодействие, тогда суммарный эффект ингибирования резко увеличивается; нитрилотриметиленфосфовую кислоту, водный раствор полиаминометиленфосфонатов.

В [41] на основании алкоксиметилхлорированных 1–метил– и 4–винилциклогексенов и хлоразона синтезированы 16 новых производных дифенилкарбазида, ранее неизвестных в литературе. Установлено, что синтезированные соединения обладают высокоэффективными свойствами ингибиторов. Новые соединения, содержащие несколько функциональных групп и 10 атомов азота, даже при концентрации 2,5; 5; 10 мг/л на 100 % превосходят по

эффективности известные в литературе ингибиторы при концентрации их 100 и 200 мг/л.

В работе [42] предложены новые ингибиторы накипеобразования – соли моноортофосфорной кислоты. Рабочие концентрации реагентов при использовании в качестве ингибитора отложений карбоната кальция и соединений марганца: 2–5 мг/дм³ и 5–10 мг/дм³ – соединений железа.

Автором [43] предложено использование в качестве эффективного реагента N-[тетраэтил-(бис-цинк)-тетрагидрофосфат]-аммоний хлорид – ингибитор коррозии стали в воде, предотвращающих отложение солей в теплообменных аппаратах оборотного водоснабжения.

Авторами [44] разработаны композиции реагентов, которые являются эффективными ингибиторами накипеобразования и предотвращают биообрастание. В состав композиции входит ингибитор отложения минеральных солей (ИОМС) и его медьсодержащий комплекс при мольном соотношении 5:1–1:1.

Ингибитор ИОМС с триполифосфатом натрия весьма эффективен для защиты энергетического оборудования от накипеобразования, при дозе 30 мг/дм³ обеспечивает защиту от коррозии на уровне 54 % .

Ингибирование воды полифосфатами приводит к улучшению качества воды за счет снижения уровня ее жесткости. Так предложен способ [29] обработки воды смесью, которая с полифосфатами образует полимерную систему. В качестве сополимера используют слабые и сильные моноэтиленненасыщенные мономеры.

Запатентован [46] состав предназначенный для предупреждения солеотложений и коррозии в системах теплоснабжения. Компонентами состава являются, мас. %, нитрилотри(метилфосфоновая) кислота 18–22; окись цинка 3,2–4,0; едкий натр 5,5–6,5; остальное – вода. Предложенный состав технологически доступен и отличается высокой ингибирующей способностью. Состав готовят смешением компонентов, например добавлением к водному раствору едкого натра, суспензии окиси цинка и раствора НТФ. Полученный

раствор имеет рН 7,0–7,5. Состав дозируют в ингибируемую воду в концентрации 3 – 10 мг/л в пересчете на НТФ.

Композицию, которая содержит 2–фосфобутан–1,2,4–трикарбоновую кислоту или водорастворимую соль, цинкополимерный комплекс (ЦПК) и водорастворимую соль ортофосфорной кислоты, рекомендовано использовать как ингибитор накипеобразования и коррозии металлов в водоциркуляционных системах охлаждения при рН от 7 до 9,5 [47]. ЦПК получают из водорастворимой соли цинка и полимера в массовом соотношении от 1:3 до 1:20. Полимер, который входит в состав ЦПК, синтезирован на основе N–алкилового акриламида, акриловой и метакриловой кислот или их водорастворимых солей.

Предложена композиция – смесь эфира жирной кислоты (например, олеиновой кислоты или сорбитолового эфира пальметиновой кислоты) и полиэтиленгликоля (с молекулярной массой 200 – 1000) в массовом соотношении 1:1–10:1. Данная композиция эффективна при температуре 10–250 °С и диапазоне рН от 5 до 9 [48].

В работе [49] изучены молибдат–фосфонатные ингибиторы обладающие синергетическим действием. Молибдаты в нейтральных средах практически не проявляют окислительных свойств, что позволяет использовать их со многими органическими соединениями, добавка которых делает данную ингибирующую композицию более экономически выгодной.

В [50–51] для предотвращения солеотложения в водных системах, предложены следующие композиций, которые содержат, например, силикат многовалентного металла или карбонат многовалентного металла; 2–фосфобутан–1,2,4–трикарбоновую кислоту, $Fe_2(SO_4)_3$ и воду; полиаспаргиновую кислоту и соединения из класса жирных аминов; соли магния, бис(гексаметиленфосфовую) кислоту.

Авторы, используя полиэпоксиянтарную кислоту в субстехиометрических концентрациях и малорастворимые гидрофильно–гидрофобные полимеры, показывают возможность использования данных реагентов как ингибиторов

солеотложения при использовании выше указанных реагентов при низких концентрациях [52, 53].

Авторами [53] изучена комплексообразующая и адсорбционная способность азотсодержащих ингибиторов коррозии, которые содержат кислотную группу. Они способны образовывать пяти–шести членные хелатные циклы.

Авторами [54] разработана и описана схема стабилизационной обработки воды с применением фосфонола. Применение данной схемы позволит предотвратить образование отложений и уменьшит коррозию водоохладительного оборудования.

Автором [55] на основе цинковой соли оксиэтилидендифосфоновой кислоты синтезирована серия ингибиторов коррозии и накипеобразования. В частности, наиболее эффективен ингибитор ИФХАН–Р. Он имеет большое практическое значение, поскольку его можно использовать в воде с жесткостью более 10 мг-экв/дм³, и солесодержанием более 1,5 г/дм³. Но при низких концентрациях ИФХАН–Р менее эффективен, чем цинковая соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты. В этом отношении более эффективен разработанный авторами [56] ингибитор ИФХАН–36, который уже при дозе 2 мг/дм³ (на порядок меньше, чем ОЭДФЦ) обеспечивает высокий стабилизационный эффект и достаточно высокую защиту от коррозии. ИФХАН–36 эффективнее в достаточно жесткой воде с повышенным содержанием кальция. Можно предположить, что в присутствии данного ингибитора на поверхности стали формируется защитная пленка с участием соединений кальция.

В [57] приведены результаты расчета концентрации кислорода, устанавливающейся в закрытой системе теплоснабжения, заполняемой и подпитываемой недеаэрированной водой с температурой 20 °С. Расчет выполнен с учетом соотношения поверхности и объема системы и величины относительной подпитки. Показано, что для случая применения ингибиторов при проектной величине подпитки стабильная концентрация кислорода равна 400...800 мкг/дм³. Экспериментами, проведенными на специальной установке для поляризационных измерений при концентрации кислорода 600 мкг/дм³, показано, что в данных

условиях для снижения скорости внутренней коррозии могут быть рекомендованы реагенты ИОМС–1 и ПАФ–13А с концентрацией 4...5 мг/дм³, а также ОЭДФЦ – 25 мг/дм³.

Несмотря на большую численность описанных в литературе стабилизаторов накипеобразования, реально в промышленности и энергетике эти вещества используются достаточно редко. Наиболее эффективны из них – фосфонаты и хелаты являются дорогими, малодоступными реагентами. Простые реагенты типа пирофосфатов – недостаточно эффективны. Поэтому проблема создания доступных, эффективных стабилизаторов накипеобразования на сегодня еще не решена.

1.1.2 Ингибиторы коррозии металлов

Вода является хорошим теплоносителем, но, несмотря на прекрасные теплофизические свойства, низкую стоимость, негорючесть, экологическую и токсикологическую безопасность воды, ее эксплуатация связана с рядом проблем, к числу которых относятся: высокая коррозионная активность по отношению к металлам, склонность к накипеобразованию.

При использовании воды в качестве теплоносителя технологические процессы становятся менее эффективными, оборудование быстрее изнашивается. Теплообмен ухудшается из-за выпадения солей жесткости на металлических поверхностях. После очистки и промывки эти поверхности вновь покрываются ржавчиной и солями, что делает оборудование малопригодным для последующего применения. Один из способов борьбы с коррозией – добавление в воду химических соединений (или их композиций) – ингибиторов коррозии, присутствие которых в небольших количествах в агрессивной среде замедляет коррозию металлов. Их защитное действие обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции или образования с ионами металла труднорастворимых соединений. Последние образуют на поверхности пленку, которая существенно тоньше конверсионных защитных покрытий. Замедление

коррозии происходит из-за уменьшения площади активной поверхности металла и изменения энергии активации электродных реакций, лимитирующих сложный коррозионный процесс. Ингибиторы коррозии могут тормозить анодное растворение и вызывать пассивацию металла (анодные ингибиторы коррозии), снижать скорость катодного процесса (катодные ингибиторы коррозии) или замедлять оба эти процесса (смешанные ингибиторы коррозии) [58].

Широко применяющиеся ныне ингибиторы коррозии и накипеобразования для воды, например, содержащие хром, цинк, амины и др., часто являются токсичными и экологически опасными. В то же время некоторые нетоксичные ингибиторы коррозии, в частности фосфаты, силикаты и их смеси используют для предотвращения образования отложений и коррозии в системах теплообмена.

Эффективным и экономически выгодным является использование для защиты углеродистой стали от коррозии хроматов и их композиций. В [59] показано эффективность как ингибитора коррозии смеси $20 \cdot 10^{-4} \% CrO_4^{2-}$ и $4 \cdot 10^{-4} \% Zn^{2+}$.

Достаточно хорошо изучены противонакипные свойства оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) и нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТМФК) [60–61], данные ингибиторы являются и эффективными ингибиторами коррозии в различных средах, широко применяются их цинковые соли.

Авторами [62] изучены процессы коррозии стали в питьевой воде в промышленных условиях в присутствии в качестве ингибитора технического полифосфата натрия $(NaPO_3)_n \cdot H_2O$ при его дозе $0,3 - 0,5 \text{ мг/дм}^3$ по PO_4^{3-} .

Показано [63], что для предотвращения коррозии трубопроводов в условиях невысокой жесткости воды полифосфаты (ПФН) являются эффективными ингибиторами при дозе $2-3 \text{ кг/м}^3$ и рН на уровне 7–8.

Авторы [64] предлагают применять композиции ОЭДФЦ или НТМФЦ с глюконатами, фторсиликатами, N-лаурилсаркозином, бензойной и другими карбоксильными кислотами или их солями.

Органические соединения, в структуру молекулы которых входит азот, обладают противокоррозионными свойствами. Достаточно высокие ингибирующие свойства азотсодержащих органических соединений обуславливаются активностью р-электронов, их взаимодействием с металлом и, как результат, образованием на поверхности гидрофобного защитного слоя [65]. Защитное действие оказывают амины, амиды, азолы, имидазолы, имидазолины и их производные.

В работе [66] показано, что перспективными ингибиторами коррозии являются алкилфосфаты, фосфонаты, фосфинаты. А именно изучено защитное действие от коррозии ДМФК, диметилфосфината цинка (ДМФЦ), метилсульфоната цинка (МСЦ), МЭА, ТЭА, ТЭАХ, цетилтриэтилцинкфосфатаммоний бромида (ЦТЭЦФАБ), диэтиленцианмоноэтаноламмоний хлорида (ДЭЦМЭАХ), ДЭЦДЭАХ, ДЭЦДЭФАХ, додецилсульфата цинка (ДСЦ), диэтиленциандиэтиленцинкфосфатаммоний хлорида (ДЭЦДЭЦФАХ), нитробензоата натрия (НБН), диметилсульфоксида (ДМСО), морфолиний нитробензоата (МНБ), морфолина, аммиака. Весьма эффективным является ЦТЭЦФАБ, использование которого уже при дозе 2 мг/дм³ обеспечивает степень защиты от коррозии на уровне 95 %. ДМФК обеспечивает достаточно высокий стабилизационный эффект, но как ингибитор коррозии металлов лучшие результаты показывает его цинковая соль – ДМФЦ.

Изучено влияние коагулянтов – сульфата железа, сульфата алюминия и ингибитора коррозии триполифосфата натрия на коррозионную стойкость углеродистой стали Ст 3 [67]. Ионы железа (III) стимулируют коррозионные процессы, ионы алюминия менее влияют на коррозионные процессы и наиболее эффективным для защиты стали от коррозии является триполифосфат натрия в дозе 100 мг/дм³ и его композиция с цинком (5 мг/дм³).

В водных системах охлаждения для ингибирования коррозии и солеотложения часто используют различные композиции, например, в их состав может входить полиаспаргиновая кислота с молекулярным весом 500–10000 и

фосфонатный олигомер $\text{H}[\text{CHRCHR}]_n\text{-PO}_3\text{M}_2$, где $1 \leq n \leq 5$, при чем соотношение полиаспаргиновой кислоты и фосфонатного олигомера равно 1:4–1:9 [68]; или 10 – 100 массовых частей фосфонокарбоксильного соединения общей формулы $\text{H}[\text{HC}(\text{CO}_2\text{R})\text{HC}(\text{CO}_2\text{R})]_n\text{PO}_3\text{R}_2$, где $1 \leq n \leq 8$ и R – независимые друг от друга H, Na, K, NH_4 или алкил $\text{C}_1\text{--C}_4$, 1–10 жирного амина общая формула которого $\text{R}'[\text{N}(\text{H})\text{--}(\text{CH}_2)_m]_n\text{NH}_2$, где $2 \leq m \leq 8$ и $0 \leq n \leq 2$, а R' – насыщенный или ненасыщенный алифатический радикал $\text{C}_{12}\text{--C}_{22}$, 5–50 ПАВ, эта композиция достаточно эффективна для защиты и от коррозии и от накипеобразования (степень защиты $\geq 97\%$) [69].

В результате исследований [70] было установлено, что при умягчении воды скорость коррозии стали в водной аэрированной среде уменьшается. При этом эффект незначителен при применении щелочи, и больший при применении извести. Наилучшую защиту обеспечивает алюминат натрия. Защитный эффект упомянутых реагентов обусловлен способностью ионов кальция и алюминия стабилизировать пассивационную пленку на поверхности стали [71,72]. При внесении в воду солей магния и алюминия (в отличие от алюмината натрия) ее коррозионная агрессивность растет. Это обусловлено разрушающим действием анионов на пассивационную кислородную пленку на поверхности стали, гидролизом солей алюминия и неспособностью катионов магния образовывать комплексы на поверхности стали.

Предложен способ [73] защиты низкоуглеродистой стали от коррозии в нейтральных водных средах, он заключается во введении в водную среду при pH $7,0 \pm 0,1$ ингибитора, представляющего собой комбинацию 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты и ионов цинка с общей концентрацией 100 мг/л, причем наибольшее защитное действие наблюдается, если концентрация 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты составляет 60 мг/л, а концентрация ионов цинка – 40 мг/л.

Согласно современным представлениям защитное действие комплекса цинка с 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой объясняется образованием

на поверхности защищаемого изделия в начальный период его эксплуатации защитной пленки, состоящей из не растворимых в воде соединений цинка и железа с 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой [74, 75].

Образование таких соединений происходит при контакте цинк-фосфонатного ингибитора с поверхностью защищаемого изделия, где он взаимодействует с ионами железа, образуя защитную пленку. Скорость образования защитной пленки зависит как от скорости подвода ингибитора к поверхности изделия, так и от скорости образования у поверхности ионов железа. Для увеличения скорости подвода ингибитора к поверхности защищаемого изделия применяется механическое перемешивание, например, путем циркуляции водной среды, содержащей ингибитор.

Особое внимание уделяется созданию ингибиторов, в состав которых не будут входить биогенные элементы: фосфор и азот, что позволит не нарушать их баланс в водоеме. Использование обычных карбоксилатов (солей замещенных бензойной и уксусной кислот) эффективно лишь в мягких водах, поскольку в воде с достаточно высоким уровнем жесткости они могут образовывать трудно растворимые кальциевые соли (мыла). Использование таких ингибиторов достаточно эффективно с экономической точки зрения, при этом ПДК таких ингибиторов ниже их рабочих концентраций. Как ингибиторы коррозии используют и сами полимеры, например карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) [76].

Авторами [77] предложено использовать в качестве ингибитора коррозии композицию, которая содержит фосфат ионы, ионы цинка и бромат ионы в соотношении 5:2:1.

Рассмотрены коррозионные процессы Ст10 и Ст3 в присутствии фосфорорганических комплексонов (ФОК) и их композиций с Fe^{2+} (ФОК-Fe). Комплекс ФОК-Fe понижает коррозию данных сталей на 10–15 % по сравнению с ФОК [78].

В [79] показано, что компоненты ингибиторов ЭМ-12 и ЭМ-5 (имидазолины, амиды) образуют в хлоридном водном растворе (pH 2–5) мицеллы, устойчивые во времени. Высказано предположение, что при адсорбции на

металлической поверхности они частично или полностью разрушаются с образованием адсорбированного слоя ингибитора.

Для предупреждения коррозии и накипеобразования предложено использовать ингибитор, в состав которого входит калиевая соль ди(алкилполиэтиленгликолиевого)эфира фосфорной кислоты, а как растворитель использовать смесь метанола и алифатических и ароматических углеводородов, которые содержат производные этилбензола и стирола, а также производные алкилимидазолина при соотношении компонентов (масс., %): 3–15 калиевой соли ди(алкилполиэтиленгликолиевого)эфира фосфорной кислоты; 0,5–10 производных алкилимидазолина; 0,50–230 метанола; 60–89,5 производных этилбензола и стирола [80].

В [81] изучены композиции на основе адуктив фосфиноянтранной кислоты (АФК), в эти композиции вводят гипофосфит, биоциды, диспергаторы. Эти композиции являются эффективными ингибиторами коррозии как черных, так и цветных металлов.

В работе [82] исследована зависимость скорости коррозии металлов в декарбонизированной воде от температуры при различных концентрациях композиции, включающей полифосфатный ингибитор, гидролизированный полиакрилонитрил (гипан) и динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). Введение в воду диспергентов фосфатов и железа показало, что они эффективно защищают теплообменную аппаратуру от фосфатных отложений и отложений железа, образуя с ним комплексы.

Авторами [83] изучены процессы коррозии стали Ст20 в воде при повышенных температурах. Было установлено, что при повышенных температурах коррозия стали в воде происходит по механизму водородной деполяризации, поэтому эффективными являются ингибиторы–пассиваторы. Так, были изучены нитрит натрия, хромовая кислота, дихромат калия, морфолиний–м–нитробензоат, установлено, что данные реагенты являются эффективными ингибиторами коррозии при температуре 100 °С, их эффективность зависит от реакции среды.

У [84] в качестве ингибиторов коррозии изучен цинковый комплекс оксиэтилидендифосфоновой кислоты, нитрат и м–нитробензоат натрия. Использование данных реагентов для защиты Ст3 и железа армко в горячей мягкой агрессивной воде было достаточно эффективным. Установлено, что нитрит натрия, хоть и являлся более слабым окислителем, чем м–нитробензоат натрия, был более эффективным при использовании с цинковым комплексом оксиэтилидендифосфоновой кислоты.

В [85] авторами были получены органические соединения– потенциальные стабилизаторы растворов карбонатов и сульфатов кальция. Проведена оценка эффективности синтезированных органических соединений, а также моющего ОП–7, мелассы, барды и оксиэтилидендифосфоновой кислоты в процессе стабилизации растворов солей кальция. Определены их протинакипные эффекты в условиях высадки осадка на поверхности нагревательного элемента из легированной стали при 60° С и на покрытой накипью поверхности с 95° С.

В циркуляционных системах охлаждения металлические конструкции подвергаются коррозионному разрушению, что приводит к быстрому изнашиванию трубопроводов, теплообменного оборудования. Эффективность работы систем водоснабжения прямопропорционально зависит от эффективности подобранных ингибиторов коррозии и накипеобразования [86–87].

1.2 Реагентное умягчение воды

Процессы водоподготовки для потребностей промышленности и энергетики в большинстве случаев предусматривают коррекцию солевого состава воды – ее умягчение и обессоливание [88].

На сегодняшний день реагентные методы умягчения воды не теряют своего значения, несмотря на широкое применение современных методов кондиционирования воды, таких как нанофильтрация, обратный осмос, электродиализ, ионный обмен, а также комбинация этих методов [89–90].

При введении в раствор некоторых реагентов увеличивается концентрация анионов, которые образуют малорастворимые соли с ионами жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Реагентные методы умягчения воды широко применяются в энергетике и промышленности как первая ступень очистки до механических фильтров.

Использование реагентного умягчения воды позволит в ряде случаев отказаться от натрий–катионного умягчения воды. При этом солесодержание и коррозионная активность воды существенно ниже, чем при натрий–катионировании, а утилизация твердых нетоксичных отходов значительно проще утилизации отработанных регенерационных растворов.

Применение реагентного умягчения воды на первой стадии подготовки обессоленной воды позволит в несколько раз снизить нагрузку на ионообменные фильтры, что обеспечит снижение расходов реагентов на регенерацию фильтров, расходов воды на их промывку, приведет к резкому снижению объемов отработанных регенерационных растворов и затрат на их переработку и утилизацию.

При эффективном реагентном умягчении воды, подаваемой на подпитку водооборотных систем охлаждения, обеспечивается полная защита систем от накипеобразования при работе в беспродувочном режиме.

Существуют разнообразные химические реагентные способы умягчения воды. В основном это способы, основанные на ионном обмене. Применяют разнообразные ионообменные материалы– катиониты, аниониты и полиамфотерные ионообменники. Их состав и методы получения характеризуются большим разнообразием [91]. Широко используют умягчение воды, обрабатывая воду содой или известью, полифосфатами или дозированием в воду разнообразных сложных соединений, называемых антискалантами (противонакипеобразователями) нового поколения [92, 93].

В работе [94] изучена зависимость эффективности умягчения речной воды от pH и дозы реагента датской фирмы Hydro–X, который представляет собой вытяжку с морских водорослей в 20%–ном растворе щелочи. Речная вода имела

следующий состав (мг-экв/дм³): Ca²⁺–3,4; Mg²⁺–2,2; Na⁺ и K⁺–0,4; HCO₃⁻–5,83; Cl⁻–0,2; SO₄²⁻–0,2. Было установлено, что с увеличением дозы Hydro–X жесткость уменьшается до 0,1–0,15 мг-экв/дм³, но при этом растет рН до 11,5. В слабощелочной среде при рН=9,8–10,0 жесткость падает до 0,5–0,6 мг-экв/дм³.

Для полного устранения общей и карбонатной жесткости, снижения содержания ионов Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, а также SO₄²⁻, Cl⁻ эффективным является применение смеси реагентов содержащей фосфат натрия, гипс, дифениамин [95].

Также можно использовать для умягчения воды известь, соду, гидроксид натрия, сернокислород и хлорное железо, полиакриламид. В качестве присадки в воду добавляют отходы работы котельного оборудования – мелкодисперсный каменный уголь или золу [96].

Для интенсификации процессов умягчения вместе с основными реагентами используют коагулянты и флокулянты. Как коагулянты чаще всего используют соединения железа и алюминия. Флокулянты в процессах умягчения и осветления природной воды используются в значительно меньших концентрациях, чем коагулянты, они характеризуются более высокой эффективностью осветления воды, при этом не приводят к вторичному ее загрязнению [97].

В [98] предложено использовать продукт взаимодействия талового пека и жидкого стекла в соотношении 1:0,32–0,66 по массе как реагент для умягчения воды, осадок, который образуется, удаляют флотацией.

Авторами в [99] исследованы процессы поликонденсации аминов и эпихлоргидрина с получением поликатионитив, которые являются эффективными флокулянтами при осветлении воды. Полученные катионные флокулянты обеспечивают эффективную очистку природных вод и модельных суспензий.

В [100] приведены результаты исследования по снижению жесткости и мутности воды при использовании основных реагентов с гидроксоалюминатом натрия. Показано, что гидроксоалюминат натрия существенно повышает эффективность умягчения воды щелочью в диапазоне рН 9 – 11 при избытке гидроксоалюмината натрия по отношению к остаточной жесткости – 10–20 %.

При этом повышается эффективность осветления воды как при отстаивании, так и при фильтровании. При содовом умягчении воды гидроксоалюминат натрия незначительно влияет на эффективность умягчения и осветления воды при рН 9–11, не зависимо от дозы гидроксоалюмината натрия. При совместном использовании извести и гидроксоалюмината натрия существенно возрастает эффективность умягчения воды в диапазоне рН 9–11, не зависимо от дозы гидроксоалюмината натрия.

В работе [101] исследованы процессы умягчения высокоминерализованных вод повышенной жесткости, а именно вод с р. Сиверский Донец, Исакиевского водохранилища г. Алчевск и вод с водооборотной системы кислородного цеха ОАО «Алчевский металлургический комбинат». В качестве реагентов использовали известь, щелочь, о-фосфат натрия, флокулянт Magnoflok–1011 и гидроксоалюминат натрия. В результате проведенных исследований установлено, что использование растворов гидроксоалюмината натрия, по сравнению с известью и щелочью, позволяет снизить остаточные концентрации ионов жесткости в 3–10 раз. Определены условия эффективного умягчения воды без значительного увеличения ее гидратной щелочности и содержания ионов алюминия.

В заявке [102] описан способ удаления с воды солей кальция с помощью процесса кристаллизации. В качестве реагентов используют мелкодисперсный силикат натрия с размером частиц не больше 15 мкм (они будут выступать как центры кристаллизации), гидроокись натрия, кальция, карбонат натрия и др. В кристаллизаторе при добавлении к воде реагентов происходит образование комплексов на поверхности микрокристаллов, затем воду фильтруют.

Важно чтобы при умягчении воды происходило и ее осветление. При очистке сточных вод часто используют различные коагулянты и флокулянты (чаще всего используют соединения железа и алюминия).

Алюминат натрия достаточно эффективен при умягчении воды и снижении коррозионной агрессивности, но мало влияет на осветление воды при ее умягчении. Для интенсификации процессов осветления при умягчении воды

кроме алюмината натрия, сульфата алюминия были использованы гидроксохлорид и гидрососульфат алюминия, гидроксохлорид магния, флокулянты и магнетит. Лучшие результаты в нейтральной среде показал гидроксохлорид алюминия, в щелочной – гидроксохлорид магния [103]. Как флокулянты изучены поликатиониты (полиэтиленимин, полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ВПК–402)), гидролизованный полиакриламид. При высоких значениях рН поликатиониты в небольших дозах обеспечивали эффективное осветление воды и снижение цветности. Гидролизованный полиакриламид обеспечивал эффективное снижение мутности воды, но не обеспечивал снижение цветности.

Приведены результаты исследований по снижению жесткости, цветности и мутности природной воды при использовании основных реагентов с коагулянтами и флокулянтами. Обнаружено, что алюминат натрия способствует глубокому умягчению воды, однако не обеспечивает значительного снижения ее цветности и мутности. Флокулянты ПЭИ и ВПК–402 в щелочной среде обеспечивают меньшую эффективность осветления воды по сравнению с нейтральной. Впервые применен как коагулянт $Mg(OH)Cl$, который обеспечивает высокую эффективность очистки природной воды при высоких значениях рН среды [104].

Проведена оценка влияния на процессы умягчения и осветления воды катионных флокулянтов [105,106]. Как флокулянты изучены реагенты фирмы SiBA типа Zetag, Percol, а также флокулянты фирмы Штокгаузен типа Praestol. Результаты исследований показали, что при рН 10–11 Zetag–7634 обеспечивает высокую эффективность осветления воды. Мутность после отстаивания равна нулю, за исключением опыта, где доза флокулянта достигает 2 мг/дм^3 при рН 11. При этом достигается достаточно высокая эффективность умягчения как при рН 10, так и при рН 11.

Флокулянт Zetag–7563 близок по эффективности умягчения к флокулянту Zetag–7634, однако существенно уступает ему по эффективности осветления умягченной воды. Установлено, что Percol–455 характеризуется более высокой

эффективностью умягчения воды щелочью при рН 10, 11 по сравнению с флокулянтами Zetag-7563, и при рН 11, по сравнению с флокулянтами Zetag-7634.

При использовании флокулянта Praestol-611BC в дозах 1–2 мг/дм³ достигается полное осветление воды отстаиванием при степени умягчения на уровне 84–88 %. Флокулянт Praestol-650BC обеспечивает эффективное осветление воды и при обработке ее щелочью при рН 10–11, как и Praestol-854BC при рН 9–10.

В [107] представлены результаты исследований очистки воды от ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Cu^{2+} и др.). В качестве коагулянтов использовали Na_2S , FeCl_3 , смеси полифосфида кальция, FeCl_3 и Fe_2O_3 .

Для интенсификации очистки воды от ионов тяжелых металлов, ПДК, которых превышало в 5–10 раз, предложено [108] использовать полиакриламидные флокулянты. Изучена зависимость очистки воды от ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} та Fe^{3+} в зависимости от дозы флокулянта, перемешивания растворов после прибавления флокулянтов, продолжительности процесса очистки.

Интенсифицировать процессы умягчения воды возможно также введением в воду сформировавшихся гранул CaCO_3 , CaSO_4 [109], кристаллов кварца, аргонита, силикатов (которые содержат Ca, Mg, Al), песка, порошкообразного магнетита [110].

При умягчении воды вводят химические реагенты, и, в последствии, образуются осадки, предложено [111] затем эти осадки отделять флотацией, в качестве осадителя используют продукт взаимодействия талового пека и жидкого стекла при массовом соотношении компонентов 1:0,32–0,66.

На сегодняшний день много компаний занимается усовершенствованием аппаратного оформления умягчения воды [112].

С помощью реагентного метода умягчения воды можно избавиться от ионов тяжелых металлов – перевести их в гидроксиды, карбонаты, сульфаты, сульфиды и др. нерастворимые соединения, а далее полученные осадки отделить методами общепринятыми в водоподготовке. Недостатком реагентного метода очистки вод от тяжелых металлов является образование многокомпонентных осадков

смешанного типа, в состав которых входят и тяжелые металлы. Такие осадки трудно перерабатывать, захоронение их на свалках недопустимо, а хранение требует экономических затрат.

В работе [113] описаны методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью щелочных реагентов, таких как известь, гидроксид натрия, кальцинированная сода, доломит и др.

При утилизации медьсодержащих стоков предложено нейтрализовать кислый раствор травления щелочным раствором травления, при pH 5,0 наблюдается максимальное осаждение меди. С помощью гидрофосфата натрия удаляют с фильтрата остатки меди, полученные осадки подвергаются доочистке и используются в качестве реагентов [114].

Запатентован способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [115]. При температуре 100 – 200 °С за время от 10 минут до 1 часа и давлении 0,1–5 МПа при использовании смеси двуокиси кремния и гидроксидов натрия, калия или аммония достигается практически полная очистка воды от ионов тяжелых металлов.

В [116] исследовали процессы очистки воды от ионов тяжелых металлов с помощью 1,3 – бензолдиамминдиэтанэтилол (БДЭТ) (являет собой лиганд, который способен со щелочным металлом образовывать соль $\text{Na}_2(\text{БДЭТ})$). Эффективность его использования достаточно высокая, с помощью него можно очистить воду от более 90 % различных токсичных металлов.

Для связывания тяжелых металлов из сточных вод эффективно применять комплексообразующие агенты. Так авторами [117] предложен такой агент следующего состава: 40 % – соли (тиокарбаматы, дитиокарбаматы и их алкилированные производные); 10 % – щелочь и 50 % – вода. Данный комплексообразующий агент достаточно эффективен, он позволяет удалить больше 95 % различных тяжелых металлов.

Применение полимеров, таких как полиакриловая кислота или полиметилакрилат, позволяет очистить воду от тяжелых металлов до концентраций ниже нормы на сброс [118].

В работе [119] изучены процессы извлечения ионов кадмия из сточных вод в зависимости от типа и дозы реагентов. В качестве реагентов использовали фосфат натрия Na_3PO_4 , сульфид натрия Na_2S и гидроксид натрия NaOH . Наиболее эффективным оказался фосфат натрия, остаточное содержание кадмия менее $0,008 \text{ мг/дм}^3$.

В ряде работ описан сульфидный способ осаждения тяжелых металлов [120, 121].

Изучен процесс очистки смеси двух сточных вод с pH 1,4. Состав данной смеси: Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ , а также общий азот. Очистка заключалась в подщелачивании, добавлении сульфида натрия Na_2S и комбинированного коагулянта. После очистки смесь имела pH 8,1 и концентрации Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 0,01; 0,13 и 0,05 мг/дм^3 соответственно [122].

Запатентован способ [123] очистки сточных вод от тяжелых металлов с растворов при pH 6–7, с применением реагентов–осадителей (преимущественно сульфида калия K_2S или магния MgS).

В [124] предложено несколько технологических схем очистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов. На подготовительном этапе идет коррекция pH, дозируются флокулянты, далее идет отстаивание и обезвоживание осадка на фильтр – прессе. Следующий этап включает в себя обработку осветленных сточных вод флокулянтами, которые связывают ионы тяжелых металлов, завершающий этап – сепарация этих растворов. Главное отличие технологических схем между собой – это методы сепарации.

В [125] предложено вместе с коагулянтами использовать микродобавки флокулянтов для более эффективного осаждения ионов тяжелых металлов.

Авторами [126] исследованы процессы очистки сточных вод от ионов никеля в зависимости от величины pH раствора и природы коагулянта. Как коагулянты использовали $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CONH}_2]_n$ (полиакриламид), в качестве осадителей и регуляторов pH – гидроксид натрия и известь.

В [127] предложено для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов использовать алюминиевые квасцы и ПАА. Сочетание данных реагентов является эффективным для очистки, степень очистки по Fe – 98 %, Mn – 89 %, Cr – 51 %, Ni – 30 %, Al – 83 %.

Авторами [128] изучена эффективность очистки воды от хрома в зависимости от дозы оксихлорида алюминия и pH. Использование кремневой кислоты позволит расширить диапазон pH для извлечения хрома из водных растворов.

В работе [129] обоснована целесообразность использования полиакриламидных флокулянтов для интенсификации очистки вод от ионов меди Cu^{2+} , железа Fe^{3+} , свинца Pb^{2+} .

Авторами [130] предложен метод ферритизации для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и цианид ионов. В основе метода лежит способность цианидов образовывать в щелочной среде стойкие комплексы гексацианоферритов тяжелых металлов, которые находятся в виде гидроокисей и образуют ферриты.

В работах [131] описаны физико–химические и реагентные методы обезвреживания растворов содержащих хром (VI). В качестве реагентов для восстановления хром (VI) до хром (III) используют диоксид серы и метабисульфид натрия, при этом одновременно в окислительных процессах происходит обезвреживание от цианид ионов.

1.3 Выводы к разделу 1

Регулировать коррозионную активность воды можно путем корректирования ее минерального состава, что достаточно сложно и экономически не выгодно, или при использовании ингибиторов коррозии.

Наиболее перспективными ингибиторами коррозии металлов и накипеобразования, используемыми в водооборотных системах охлаждения,

являются фосфатные, полифосфатные и фосфонатные ингибиторы, их эффективность возрастает в присутствии ионов цинка.

Для эффективной эксплуатации ресурсосберегающих замкнутых и оборотных систем водопользования актуальной является также разработка методов интенсификации реагентного умягчения воды.

РАЗДЕЛ 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Водные среды

В работе использовались севастопольская водопроводная вода, шахтная вода ООО «Восток–Руда» г. Желтые Воды, сточные воды шахты Ингульская г. Желтые Воды, вода Симферопольского водохранилища, севастопольская водопроводная Na–катионированная вода (таблица 2.1). Также были использованы модельные растворы для исследования процессов реагентного умягчения с целью удаления сульфат–ионов, ионов меди и соединений урана.

Таблица 2.1 – Характеристики водных сред

Показатели	Водопроводная вода, г. Севастополь	Шахтная вода ООО«Восток–Руда», г. Желтые Воды	Сточные воды шахты Ингульская, г. Желтые Воды	Симферопольское водохранилище, г. Симферополь
pH	7,5–8,3	7,6–8,2	7,100–7,400	7,9–8,1
Общая жесткость, мг-экв/дм ³	7,2–8,5	17,0–18,0	18,000–18,400	4,2–4,6
[Ca ²⁺], мг-экв/дм ³	5,5–6,6	11,5–11,7	10,400–10,750	2,9–3,2
[Mg ²⁺], мг-экв/дм ³	1,2–1,4	6,1–6,4	7,540–7,560	1,2–1,4
Щелочность, мг-экв/дм ³	4,0–8,0	11,8–12,0	6,210–6,240	3,9–4,1
[SO ₄ ²⁻], мг/дм ³	40,0–71,0	860,0–865,0	640,000–644,600	29,0–30,0
[Cl], мг/дм ³	109,0–212,0	–	333,000–336,000	3,1–3,7
[U], мг/дм ³	–	3,0–5,0	0,567–0,568	–

2.1.2 Реагенты

Химические реагенты для приготовления модельных растворов и растворов, необходимых для химического анализа, а также для синтеза ингибиторов накипеобразования и коррозии металлов, приведены в таблице 2.2. Реагенты, которые использовали в качестве ингибиторов коррозии и стабилизаторов накипеобразования приведены в таблице 2.3.

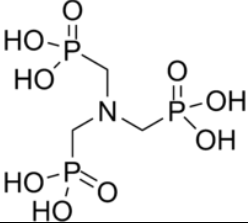
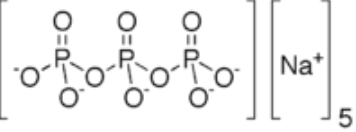
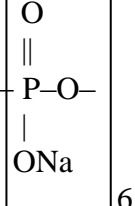
Таблица 2.2 – Перечень использованных реактивов

№ п/п	Название	Химическая формула	ГОСТ	Примечание
1	2	3	4	5
1	Тиомочевина	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	6344–73	хч
2	Мочевина	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	6691–76	чда
3	Меламин	$(\text{NH}_2)_3\text{C}_3\text{N}_3$	7579–76	1–й сорт ОКП 24 7833 0130 10
4	Сульфаминовая кислота	$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$	ТУ121–400–057 63441–2002	ч
5	Натрия гидроокись	NaOH	4328–77	чда
6	Цинк сернокислый, 7–водный	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4174–77	чда
7	Алюминий сернокислый, 18–водный	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	3758–75	чда
8	Железо (II) сернокислое, 7–водное	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4148–78	ч
9	Алюминий гидроокись	$\text{Al}(\text{OH})_3$	11841–76	чда
10	Барий хлористый	BaCl_2	ТУ6–09–3781– 74	хч
11	Кальция окись	CaO	8677–76	чда
12	Желатин	–	производство Китай	тех

Продолжение таблицы 2.2

1	2	3	4	5
13	Калий хромовокислый	K_2CrO_4	4459–75	чда
14	Магний сернокислый, 7–водный	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	4523–77	хч
15	Медь (II) сернокислая, 5–водная	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	4165–78	чда
16	Мурексид	$C_8H_8O_6N_6 \cdot H_2O$	ТУ6–09–1254–64	чда
17	Натрий сернокислый 10–водный	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	4171–76	чда
18	Метилловый оранжевый	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$	ТУ6–09–5171–84	чда
19	Фенолфталеин	$C_{20}H_{14}O_4$	ТУ6–09–4530–77	чда
20	Эриохром	$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$	ТУ6–09–1760–72	чда
21	Азотная кислота	HNO_3	4461–77	чда
22	Борная кислота	H_3BO_3	9656–75	чда
23	Серная кислота	H_2SO_4	4204–77	хч
24	Соляная кислота	HCl	3118–77	хч
25	Трилон Б, 0,1н	$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$	ТУ6–09–2540–87	стандарт–титр
26	Трилон Б	$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$	10652–63	ч
27	Натрий диэтилдитиокарбамат 3–водный	$(C_2H_5)_2NCSSNa \cdot 3H_2O$	8864–71	чда
28	Сульфанол НП–3	$C_nH_{2n+1}C_6H_4NaO_3S$	ТУ У 24.6–20257936–022:2006	Препарат ВД (марка: С)
29	Натрий хлористый	$NaCl$	4233–77	хч

Таблица 2.3 – Ингибиторы коррозии и накипеобразования

Название	Структурная формула	Химическая формула	Физические свойства		Термические свойства, $t_{пл}$	Содержание основного компонента, %	ГОСТ
			Молекулярная масса, г/моль	Плотность ρ , г/см ³			
Нитрилотриметил фосфовая кислота (НТМФК)		$C_3H_{12}NO_9P_3$	299,07	1,33	Разлагается при 200°C	95	ТУ 2439–347–057 63441–2001
Триполифосфат натрия (ТПФНа)		$Na_5P_3O_{10}$	367,864	2,52	622°C	92	ТУ У 24.1–33365882–0 01:2005
Оксиэтилидендифосфовая кислота (ОЭДФК)	$CH_3-C[P(O)(OH)_2]_2$ OH	$C_2H_8O_7P_2$	206,03	1,25	198- 200°C	98	ТУ 2439–363–057 63441–2002
Гексаметафосфат натрия (ГМФНа)		$(NaPO_3)_6$	611,77	2,484	198- 200°C	61,5	<u>20291–80</u>

2.2 Методы синтеза ингибиторов

2.2.1 Синтез натриевой соли диметиленсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК) (I)

К 1 молю (148,0000 г) натриевой соли диметиллолфосфиновой кислоты, растворенному в 500 см^3 дистиллированной воды, добавили 2,3 моля (282,9000 г) сульфита натрия. Смесь перемешивали до полного растворения сульфита натрия при $70\text{--}80^\circ\text{C}$, выдерживали при этой температуре 2–3 часа. После этого выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. Продукт реакции – натриевая соль диметиленсульфонат фосфиновой кислоты, выпадал в осадок. Осадок отделили на фильтре, промыли холодной смесью этанола с водой (1 : 1). Высушили в сушильном шкафу при $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Вес осадка 259,2000 г. Выход продукта 81,0 %.

2.2.2 Синтез тетраметилсульфонат карбамида (ТМСК) (II)

К 1 молю карбамида (60,0000 г), растворенному в 200 см^3 воды, добавили 4 моля метилолсульфоната (536,0000 г), растворенного в 700 см^3 воды. Смесь перемешивали 8 часов. Выдерживали при температуре 60°C в течение 40 часов. Полученный раствор использовали как раствор ингибитора с концентрацией 596 г/дм^3 .

2.2.3 Синтез тетраметилсульфонат тиокарбамида (ТМСТК) (III)

К 1 молю тиокарбамида (76,0000 г), растворенному в 250 см^3 воды, добавили 4 моля метилолсульфоната (536,0000 г), растворенных в 700 см^3 воды. Смесь перемешивали 8 часов. Выдерживали при температуре 60°C в течение 40 часов. Полученный раствор использовали как раствор ингибитора с концентрацией 540 г/дм^3 .

2.2.4 Синтез гексаметиленсульфонат меламина (ГМСМ) (IV)

К 1 молю меламина (126,1200 г), растворенному в 300 см³ воды, добавили 6 моль метилолсульфоната (804,0000 г), растворенных в 900 см³ воды. Смесь перемешивали 8 часов. Выдерживали при температуре 60 °С в течение 40 часов. Полученный раствор использовали как раствор ингибитора с концентрацией 548 г/дм³.

2.2.5 Синтез гидрохлорида тетраметиленсульфонат гуанидина (ГХТМСГ) (V)

Синтез происходит в две стадии. На первой стадии к 1 молю гуанидина гидрохлорида (95,5000 г), растворенному в 200 см³ дистиллированной воды, добавили 1 моль гидроксида натрия (40,0000 г), растворенный в 100 см³ воды. Смесь перемешивали в течение 2 часов при температуре 40 °С. В результате реакции образуется 1 моль (59,0000 г) гуанидина. К 1 молю полученного гуанидина (59,0000 г), растворенного в 400 см³ воды, прибавили 5 молей метилолсульфоната (670,0000 г), растворенных в 700 см³ воды. Смесь перемешивали 8 часов. Выдерживали при температуре 60 °С в течение 40 часов. Полученный раствор использовали как раствор ингибитора с концентрацией 420 г/дм³.

2.2.6 Синтез нитрилдиметилсульфонат сульфата натрия (НДМССАН) (VI)

Синтез происходит в две стадии. По первой стадии к 1 молю сульфаминовой кислоты (97,0000 г), растворенному в 200 см³ дистиллированной воды, добавили 1 моль гидроксида натрия (40,0000 г), растворенного в 100 см³ воды. Смесь перемешивали в течение 2 часов при температуре 40 °С. В результате реакции образуется 1 моль сульфамата

натрия (119,0000 г). К 1 молю полученного сульфата натрия (119,0000 г), растворенному в 350 см³ воды, прибавили 2 моля метилсульфоната (268,0000 г), растворенных в 300 см³ воды. Смесь перемешивали 8 часов. Выдерживали при температуре 60 °С в течении 40 часов. Полученный раствор использовали как раствор ингибитора с концентрацией 468 г/дм³.

2.2.7 Синтез цинковой соли нитрилдиметилсульфонат сульфата натрия (НДМССАЦ) (VII)

Ингибитор – цинковую соль нитрилдиметилсульфонат сульфата натрия – получали реакцией обмена при взаимодействии натриевой соли нитрилдиметилсульфонатсульфата и сульфата цинка в соотношении по (VI) и Zn²⁺ как 5:2.

Также использовали диметилфосфиновую кислоту (ДМФК) (VIII).

При умягчении воды использовали известь, сульфат железа (II), гидроксоалюминат натрия, полученный растворением гидроксида алюминия в растворе щелочи и гидроксохлорид алюминия (ГОХА).

2.3 Методы исследования

2.3.1 Оценка ингибиторов накипеобразования при коэффициенте упаривания (Ku) равном 1

Для проведения исследований по оценке эффективности стабилизаторов накипеобразования в севастопольской водопроводной воде (таблица 2.1) использовали термостат. Температура поддерживалась 60 °С или 90 °С. Пробы исходной воды и пробы воды, обработанные стабилизаторами в объеме 100 см³, помещались в термостат с t= 60 °С и 90 °С, выдерживались в течение 6 часов, при этих температурах. Как ингибиторы накипеобразования, кроме известных

фосфонатов – оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК), нитрилтриметилфосфоновой кислоты (НТМФК), были использованы более дешевые отечественные полифосфатные реагенты, такие как: триполифосфат натрия (ТПФNa), гексаметафосфат натрия (ГМФNa), гипан, который получают гидролизом в щелочной среде отходов производства полиакрилонитрильных волокон. В макромолекуле гипана могут быть фрагменты с амидными и нитрильными группами, которые не гидролизовались или гидролизовались частично. Как правило, полному гидролизу подвергается до 70 % нитрильных групп в полиакрилонитрильных волокнах. Кроме того, были использованы натриевая соль диметиленсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК) (I), тетраметиленсульфонат карбамида (ТМСК) (II), тетраметиленсульфонат тиокарбамида (ТМСТК) (III), гексаметиленсульфонат меламина (ГМСМ) (IV), гидрохлорид тетраметиленсульфонат гуанидина (ГХТМСГ) (V), нитрилдиметиленсульфонат сульфата натрия (НДМССАН) (VI), цинковая соль нитрилдиметиленсульфонат сульфата натрия (НДМССАЦ) (VII), диметиллофосфиновая кислота (ДМФК) (VIII).

Ингибиторы накипеобразования использовались в дозах от 0,5 до 50 мг/дм³, после охлаждения пробы фильтровали и определяли остаточную жесткость воды.

Стабилизационный эффект (СЭ, %) рассчитывали по формуле [132]:

$$СЭ = \left(1 - \frac{\Delta Ж_u}{\Delta Ж} \right) \cdot 100 \% ; \quad (2.1)$$

$$\Delta Ж_u = Ж_n - Ж_u ;$$

$$\Delta Ж = Ж_n - Ж_k ,$$

где СЭ – стабилизационный эффект, %;

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

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

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

J_k – остаточная жесткость в холостом опыте, мг-экв/дм³;

J_u – остаточная жесткость в опыте с ингибитором накипеобразования, мг-экв/дм³.

Противонакипной эффект (ПЭ, %) рассчитывали по формуле:

$$ПЭ = \frac{J_u}{J_k} \cdot 100\% ; \quad (2.2)$$

2.3.2 Изучение процессов накипеобразования в присутствии ингибиторов при упаривании воды ($K_u > 1$)

В качестве рабочей среды использовали севастопольскую водопроводную воду, воду Симферопольского водохранилища (таблица 2.1). Как ингибиторы накипеобразования, кроме известных фосфонатов – оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) и нитрилтриметилфосфоновой кислоты (НТМФК), были использованы более дешевые полифосфатные реагенты, такие как триполифосфат натрия (ТПФНа) и гексаметафосфат натрия (ГМФНа). Кроме того, были использованы натриевая соль диметиленсульфонатфосфиновой кислоты (НДМСФК) (I), тетраметиленсульфонат карбамида (ТМСК) (II), тетраметиленсульфонат тиокарбамида (ТМСТК) (III), гексаметиленсульфонат меламина (ГМСМ) (IV), гидрохлорид тетраметиленсульфонат гуанидина (ГХТМСГ) (V), нитрильдиметиленсульфонат сульфата натрия (НДМССАН) (VI), цинковая соль нитрильдиметиленсульфонат сульфата натрия (НДМССАЦ) (VII), диметилфосфиновая кислота (ДФК) (VIII).

Для проведения исследований по оценке эффективности ингибиторов накипеобразования в севастопольской водопроводной воде использовали термостат. Температура поддерживалась строго 40 °С. Пробы исходной воды и пробы воды, обработанные стабилизаторами в объеме 100 см³, помещались в

термостат при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживались до тех пор, пока пробы не упаривались на 30 – 40 % ($\tau = 60$ часов).

Ингибиторы накипеобразования использовались в дозах от 0,5 до 50 мг/дм³. После охлаждения пробы фильтровали и определяли остаточную жесткость воды.

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

$$K_y = \frac{V_{\text{н}}}{V_{\text{ост}}} \quad (2.3)$$

В данной работе начальную жесткость ($J_{\text{н}}$), остаточную жесткость в холостом опыте ($J_{\text{к}}$) и опытах с ингибиторами ($J_{\text{н}}$) определяли при анализе, а для расчета СЭ и ПЭ использовали рассчитанную теоретически начальную жесткость $J_{\text{т}}$:

$$J_{\text{т}} = J_{\text{н}} \cdot K_y; \quad (2.4)$$

где $J_{\text{т}}$ – жесткость раствора, которая была бы после его упаривания без осаждения ионов жесткости.

Тогда:

$$\text{СЭ} = \left(1 - \frac{J_{\text{т}} - J_{\text{у}}}{J_{\text{т}} - J_{\text{к}}} \right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{\Delta J_{\text{у}}}{\Delta J} \right) \cdot 100\% \quad (2.5)$$

$$\text{ПЭ} = \frac{J_{\text{у}}}{J_{\text{т}}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

Результаты опубликованы в работах [1, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 16] и рассмотрены в разделе 3.

2.3.3 Оценка эффективности ингибиторов коррозии металлов в воде

В качестве рабочих сред использовались севастопольская водопроводная вода, дистиллированная вода и Na–катионированная вода ($J=0,05$ мг-экв/дм³), вода Симферопольского водохранилища (таблица 2.1). Как ингибиторы, кроме известных фосфонатов – оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК), нитрилтриметилфосфоновой кислоты (НТМФК), были использованы более дешевые отечественные полифосфатные реагенты, такие как триполифосфат натрия (ТПФNa), гексаметафосфат натрия (ГМФNa). Для приготовления композиций с выше указанными реагентами использовали сульфит натрия, тиосульфат натрия и сульфат цинка. В работе также использовали гипан, который получают гидролизом в щелочной среде отходов производства полиакрилонитрильных волокон. Кроме того, как ингибиторы коррозии использовали сульфонаты– натриевую соль диметиленсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК) (I), тетраметиленсульфонат карбамида (ТМСК) (II), тетраметиленсульфонат тиокарбамида (ТМСТК) (III). Оценка эффективности ингибиторов коррозии проводили в статических (лабораторные испытания) условиях при температуре 18 °С и 90 °С. Продолжительность испытаний 6–168 часов. Скорость коррозии определяли массометрическим методом. Концентрации ингибиторов составляли 0,5 – 100 мг/дм³. Результаты испытаний получали усреднением данных из двух параллельных опытов.

Массометрическое измерение проводили следующим образом: для испытаний готовились образцы в виде прямоугольных пластин разных размеров. Перед испытанием образцы шлифовались вручную, затем полировались механически тонким абразивным материалом до полного удаления неровностей, остающихся от шлифования, маркировали. Обезжиривание проводили этиловым спиртом, затем взвешивали на

аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г. После завершения испытаний с металла удаляли продукты коррозии, пластины промывали, высушивали и снова взвешивали. Образцы изготавливали из углеродистой стали марки Ст3, латуни Л2 и меди М2, являющиеся неотъемлемой частью конструкционных материалов технологического оборудования водооборотных циклов предприятий.

Скорость коррозии определяли массометрическим методом, исходя из следующего выражения:

$$V = \frac{\Delta m}{\tau \cdot S}, \quad (2.7)$$

$$V' = \frac{(m_n - m_k) \cdot 8,76}{S \tau \rho}, \quad (2.8)$$

где V – скорость коррозии, $\left[\frac{\text{г} \cdot \text{м}^2}{\text{час}} \right]$;

V' – скорость коррозии, $\left[\frac{\text{мм}}{\text{год}} \right]$;

m_n – первоначальная масса образца, г;

m_k – масса образца после испытаний, г;

S – поверхность образца, м^2 ;

τ – длительность испытаний, ч;

$\rho_{\text{ме}}$ – плотность металла, $\text{г}/\text{см}^3$.

Коэффициент торможения (j) рассчитывали по формуле:

$$j = \frac{V'}{V'_i}, \quad (2.9)$$

где V' – скорость коррозии металла в воде без ингибитора, $\text{мм}/\text{год}$;

V'_i – скорость коррозии металла в воде с ингибитором, $\text{мм}/\text{год}$.

Степень защиты от коррозии (Z , %) определяли по формуле:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot 100\%, \quad (2.10)$$

где j – коэффициент торможения;

Z – степень защиты от коррозии, %

Результаты опубликованы в работах [2, 11, 8, 9, 10] и рассмотрены в разделе 3.

2.3.4 Реагентное умягчение воды

Процессы умягчения воды изучали при использовании модельных растворов на основе севастопольской водопроводной воды. В качестве реагентов использовали известь, гидроксоалюминат натрия, гидроксохлорид алюминия. Как коагулянты использовали сульфат железа (II), сульфат алюминия, гидроксоалюминат натрия, гидроксохлорид алюминия.

При проведении исследований в пробы воды добавляли рассчитанное количество реагента при перемешивании. В отдельных случаях определяли рН воды. Смесь отстаивали два часа. Определяли жесткость (J) воды, концентрацию ионов меди, соединений урана, сульфат-ионов. В отдельных экспериментах рН воды доводили до заданного значения известью, а потом воду обрабатывали как описано выше. На основании полученных данных рассчитывали степень умягчения воды (Z_J).

Концентрации ионов, жесткость воды определяли по известным методикам [133].

Степень умягчения воды (Z_J , %) рассчитывали по формуле:

$$Z_J = \left(1 - \frac{J_{\text{ост}}}{J_n}\right) \cdot 100\%, \quad (2.11)$$

где $\mathcal{J}_{ост}$ – остаточная жесткость воды, мг-экв/дм³;

$\mathcal{J}_н$ – начальная жесткость воды, мг-экв/дм³.

Степень очистки воды от сульфат-ионов ($Z_{SO_4^{2-}}$, %) рассчитывали по формуле:

$$Z_{SO_4^{2-}} = \left(1 - \frac{C(SO_4^{2-})_{ост}}{C(SO_4^{2-})_н} \right) \cdot 100\%, \quad (2.12)$$

где $C(SO_4^{2-})_{ост}$ – остаточное содержание сульфат-ионов, мг/дм³;

$C(SO_4^{2-})_н$ – начальное содержание сульфат-ионов, мг/дм³.

Степень очистки воды от ионов меди $Z_{Cu^{2+}}$, (%) рассчитывали по формуле:

$$Z_{Cu^{2+}} = \left(1 - \frac{C(Cu^{2+})_{ост}}{C(Cu^{2+})_н} \right) \cdot 100\%, \quad (2.13)$$

где $C(Cu^{2+})_{ост}$ – остаточное содержание ионов меди, мг/дм³;

$C(Cu^{2+})_н$ – начальное содержание ионов меди, мг/дм³.

Результаты опубликованы в работах [5, 6, 13] и рассмотрены в разделе 4.

2.3.5 Флотационная очистка воды от соединений урана при использовании реагентов

Процессы флотационной очистки воды от соединений урана изучали при использовании модельного раствора на основе севастопольской водопроводной воды с концентрацией урана равной 3 – 5 мг/дм³; рН=8,0; Ж=7,9 мг-экв/дм³, Щ=7,7 мг-экв/дм³.

Как флокулянты изучены реагенты фирмы Nalko: CWL–68, CWL–45, CWL–40, реагенты фирмы Ciba: Полимин–СК, Magnofloc–351, реагент научно–технологического центра «УКРВОДБЕЗПЕКА»: Акватон–10, синтезированные авторами флокулянты на основе эпихлоргидрина – полиоксипропиленмоноэтаноламин (ПОПМЭА), фосфорилированный полиоксипропиленмоноэтаноламин – ПОПМЭА–Ф, полиоксипропиледиметиламмоний хлорид (ПОПДМАХ). В качестве пенообразователя использовали поверхностно – активное вещество – сульфанол НП–3.

Флокулянты использовали в дозах от 5 до 30 мг/дм³, сульфанол НП–3 в дозах от 2 мг/дм³ до 40 мг/дм³.

Процесс проводили в пневматической флотационной установке. Перед флотацией в исследуемый раствор (объем пробы 150 см³) добавляли реагенты в заданных концентрациях. После внесения реагентов пробы интенсивно перемешивали 30 минут, добавляли сульфанол НП–3 и через 5–10 минут проводили флотацию в течении 20 минут при интенсивности барботажа 0,3 дм³/(см³·мин). Пену собирали в пеноприемник. После окончания эксперимента определяли объем пены и остаточное содержание урана в очищенной воде. Концентрацию соединений урана определяли по методике [134].

Степень очистки воды от урана (Z_U , %) рассчитывали по формуле:

$$Z_U = \left(1 - \frac{C(U)_{ост}}{C(U)_н} \right) \cdot 100\%, \quad (2.14)$$

где $C(U)_{ост}$ – остаточное содержание урана, мг/дм³;

$C(U)_н$ – начальное содержание урана, мг/дм³.

Степень перехода воды в пену (β , %) рассчитывали по следующей формуле:

$$\beta = \frac{V_{(пены)}}{V_{(пробы)}} \cdot 100\%, \quad (2.15)$$

где $V_{(пены)}$ – объем образовавшейся пены во время флотации, см³;

$V_{(пробы)}$ – объем пробы, взятой для исследования, см³.

В отдельных случаях рН воды доводили до 4 – 10.

Результаты по флотационной очистке воды приведены в разделе 4 и работах [7, 12, 14].

2.4 Методики определения концентрации катионов и анионов

Для определения катионов и анионов использовали следующие методики:

– жесткость воды определяли комплексонометрическим титрованием. В водном растворе трилон Б (этилендиаминтетраацетат натрия) образует устойчивые комплексы при рН=10 с ионами кальция и магния [133].

– концентрацию ионов меди определяли фотоколориметрическим методом с диэтилдитиокарбаматом натрия [133].

– аргентометрическое определение хлоридов проводилось согласно [133] в нейтральной и слабощелочной среде.

– концентрацию сульфат– ионов определяли фотоколориметрически по методике [133].

– концентрацию уранил ионов определяли фотоколориметрически по методике [134].

– щелочность определяли титрованием анализируемой пробы воды раствором сильной кислоты [133].

2.5 Оборудование, используемое для определения физических величин

Для измерения физических величин использовали следующее оборудование:

- измерение рН среды – рН–метр рН–150МИ, иономер лабораторный И–160МИ;
- измерение оптической плотности растворов– КФК–3–01–«ЗОМЗ»;
- измерение массы веществ – весы аналитические электронные ANG–200С.

2.6 Математическая обработка экспериментальных данных

Математическую обработку результатов экспериментов проводили по такой схеме [134]:

- Находили среднее арифметическое функции отклика

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i \quad (2.16)$$

- Находили единичное отклонение

$$\Delta X_i = X_s - \bar{X} \quad (2.17)$$

- Проверяли соответствие полученных отклонений условию:

$$\sum \Delta X_s = 0$$

- Высчитывали квадраты отклонений:

$$(\Delta X_i)^2$$

- По формуле рассчитывали среднеквадратическую погрешность:

$$S_n = \sqrt{\sum (\Delta X_i)^2 / (n-1)} \quad (2.18)$$

- Выявляли и исключали промахи;
- Находили среднеквадратическую погрешность среднего:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}} \quad (2.19)$$

- Задавались значением надежности $\alpha = 0,95$;
- Находили из таблиц коэффициент Стьюдента $t_{\alpha,n}$ для заданных n и α ;
- Погрешность результатов измерений находили по зависимости:

$$\Delta X = E_{\alpha} = t_{\alpha}^n S_{\bar{x}} \quad (2.20)$$

- Находили относительную погрешность:

$$E_x = \frac{\Delta X}{\bar{X}} 100\% \quad (2.21)$$

- **Конечный результат записывали в виде $\bar{X} \pm \Delta X$;**

Результаты, полученные методом вариационной статистики, представлены в приложении А.

Математическую обработку графических данных проводили, применяя аппроксимацию функции.

Постановка задачи. В результате эксперимента были получены данные, которые выражают зависимость некоторой величины y (жесткость, мг/дм³ ; степень умягчения, степень защиты, %) от независимой переменной x (времени, час).

Для определения функциональной зависимости между величинами y и x , необходимо найти аналитическое ее выражение $y=f(x)$ – эмпирическую формулу.

Построение эмпирической формулы делится на два этапа:

- а) выбор общего вида эмпирической формулы;
- б) определение наилучших ее параметров (задача решается с помощью метода наименьших квадратов).

Выбор вида эмпирической формулы. Для определения вида эмпирической формулы применили аналитический способ. Этот способ базируется на использовании для выбора общего вида эмпирической формулы некоторых аналитических критериев.

При этом считаем, что выходные данные x_i, y_i ($i=1,2,\dots,n$; $n \geq 3$) положительны $x_1 < x_2 < \dots < x_n$.

Для определения функции, которая лучше всего описывает опытные данные, осуществляли следующие расчеты.

$$X_{ap} = \frac{X_1 + X_n}{2} \text{ (среднее арифметическое значение } x_i \text{ и } x_n); \quad (2.22)$$

$$X_{геом} = \sqrt{X_1 \cdot X_n} \text{ (среднее геометрическое значение } x_i \text{ и } x_n); \quad (2.23)$$

$$X_{гарм} = \frac{2X_1 \cdot X_n}{X_1 + X_n} \text{ (среднее значение } x_i \text{ и } x_n); \quad (2.24)$$

$$y_{ap} = \frac{y_1 + y_n}{2}; y_{геом} = \sqrt{y_1 \cdot y_n}; y_{гарм} = \frac{2y_1 \cdot y_n}{y_1 + y_n} \quad (2.25)$$

1. Применяя интерполяционные формулы, находим значения y_{ap}^* , $y_{геом}^*$, $y_{гарм}^*$, которые отвечают найденным в предыдущем пункте значениям x_{ap}^* , $x_{геом}^*$, $x_{гарм}^*$:

$$y_{ap}^* = y_i + \frac{y_{i+1} - y_i}{X_{i+1} - X_i} \cdot (X_{ap} - X_i) \quad (2.26)$$

где x_i, x_{i+1} — значения, между которыми находится x_{ap} ($x_i < x_{ap} < x_{i+1}$); $y_i < y_{ap}^* < y_{i+1}$ ($i=1,2,\dots,n-1$).

$$y_{геом}^* = y_i + \frac{y_{i+1} - y_i}{X_{i+1} - X_i} \cdot (X_{геом} - X_i) \quad (2.27)$$

где x_i, x_{i+1} – значения, между которыми находится $x_{геом}$ ($x_i < x_{геом} < x_{i+1}$);
 $y_i < y_{геом}^* < y_{i+1}$ ($i=1, 2, \dots, n-1$).

$$y_{гарм}^* = y_i + \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} \cdot (x_{гарм} - x_i) \quad (2.28)$$

где x_i, x_{i+1} – значения, между которыми находится $x_{гарм}$ ($x_i < x_{гарм} < x_{i+1}$);
 $y_i < y_{гарм}^* < y_{i+1}$ ($i=1, 2, \dots, n-1$).

2. Находим величины:

$$\varepsilon_1 = |y_{ар}^* - y_{ар}| \quad (2.29)$$

$$\varepsilon_2 = |y_{ар}^* - y_{геом}| \quad (2.30)$$

$$\varepsilon_3 = |y_{ар}^* - y_{гарм}| \quad (2.31)$$

$$\varepsilon_4 = |y_{геом}^* - y_{ар}| \quad (2.32)$$

$$\varepsilon_5 = |y_{геом}^* - y_{геом}| \quad (2.33)$$

$$\varepsilon_6 = |y_{гарм}^* - y_{ар}| \quad (2.34)$$

$$\varepsilon_7 = |y_{гарм}^* - y_{гарм}| \quad (2.35)$$

и среди них определяем минимальное значение

$$\varepsilon = \min \{ \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_7 \} \quad (2.36)$$

3. Выбираем эмпирическую формулу среди функций I–VII.

$$\text{I)} \quad y = a \cdot x + b - \text{если } \varepsilon = \varepsilon_1 \quad (2.37)$$

$$\text{II)} \quad y = a \cdot b^x - \text{если } \varepsilon = \varepsilon_2 \quad (2.38)$$

$$\text{III)} \quad y = \frac{1}{ax + b} - \text{если } \varepsilon = \varepsilon_3 \quad (2.39)$$

$$\text{IV)} \quad y = a \cdot \ln x + b - \text{если } \varepsilon = \varepsilon_4 \quad (2.40)$$

$$\text{V)} \quad y = a \cdot x^b \quad - \text{если } \varepsilon = \varepsilon_5 \quad (2.41)$$

$$\text{VI)} \quad y = a + \frac{b}{x} \quad - \text{если } \varepsilon = \varepsilon_6 \quad (2.42)$$

$$\text{VII)} \quad y = \frac{x}{ax+b} \quad - \text{если } \varepsilon = \varepsilon_7 \quad (2.43)$$

Эмпирическую формулу, которая имеет вид (II)–(VII), приводили с помощью метода выравнивания к линейному виду, а затем применяли метод наименьших квадратов. Метод выравнивания заключается в изменении аппроксимирующей функции таким образом, чтобы превратить ее в линейную функцию.

В нашем случае $\varepsilon = \varepsilon_4$ и эмпирическая формула имеет вид: $y = a \cdot \ln x + b$. Для избранной логарифмической зависимости вводим новые переменные $Y = y$, $X = \ln x$.

Тогда получим линейную зависимость вида:

$$Y = a \cdot X + b \quad (2.44)$$

Определение параметров эмпирической формулы. После выбора эмпирической формулы возникает задача определения наилучших коэффициентов (параметров), которые входят в формулу.

В общем виде эта задача ставится следующим образом: пусть опытные данные приблизительно описывается формулой вида:

$$y = f(x, a_1, a_2, \dots, a_m) \quad (2.45)$$

где f – известная функция; a_1, a_2, \dots, a_m – неизвестные постоянные, число которых m обычно меньше числа точек (x_i, y_i) , то есть $m < n$.

Определяем эти постоянные методом наименьших квадратов.

Если в эмпирическую формулу (2.17) подставить выходные данные x_i, y_i ($i=1, 2, \dots, n$), то левая часть формулы не будет равняться правой. Разницы отклонения

$$\varepsilon_i = f(x_i, a_1, a_2, \dots, a_m) - y_i \quad (2.46)$$

представляют собой расстояния по вертикали точек (x_i, y_i) по графику эмпирической функции 2.17, взятые со знаком плюс (+) или со знаком минус (-). Соответственно методу наименьших квадратов наилучшими коэффициентами a_1, a_2, \dots, a_m считаются те, для которых сумма квадратов отклонений

$$S = (a_1, a_2, \dots, a_m) = \sum [f(x_i, a_1, a_2, \dots, a_m) - y_i]^2 \quad (2.47)$$

будет минимальной.

Используя необходимые условия экстремума функции нескольких переменных, получаем, так называемую, нормальную систему для определения коэффициентов a_i ($i=1, 2, \dots, m$):

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial a_2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial S}{\partial a_m} = 0 \quad (2.48)$$

Если эмпирическая формула имеет вид 2.16, то в силу 2.19 для данных таблицы 2.4 запишем:

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^n [ax_s + b - y_s]^2 \quad (2.49)$$

Нормальная система для определения a и b будет иметь вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial a} = 2 \sum_{i=1}^n [ax_i + b - y_i] \cdot x_i = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^n [ax_i + b - y_i] \cdot 1 = 0 \end{array} \right. \quad (2.50)$$

Или после более простых превращений получим:

$$\left\{ \begin{array}{l} a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i + nb = \sum_{i=1}^n y_i \end{array} \right. \quad (2.51)$$

Решаем систему (2.51) известными методами (формулами Крамера), находим коэффициенты а и b эмпирической зависимости.

Среднеквадратичную погрешность аппроксимации определяем по формуле:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_t)^2}{n-1}} \quad (2.52)$$

Область допустимых значений определяем по формуле:

$$\sigma = \delta \cdot 3 \quad (2.53)$$

Величина дисперсии составляет =95 %.

2.7 Выводы к разделу 2

Приведены характеристики водных сред, которые использовали для проведения исследований.

Описаны методики синтеза новых ингибиторов коррозии путем конденсации сульфита и метилолсульфоната натрия с диметилфосфиновой кислотой, аминами и амидами.

Определены и описаны основные методики оценки стабильности воды по отношению к накипеобразованию, ее коррозионной активности относительно металлов, основные методики оценки эффективности стабилизаторов накипеобразования и ингибиторов коррозии металлов.

Приведены методики реагентной стабилизационной обработки воды, очистки ее от соединений урана.

Предложены методы математической обработки результатов.

РАЗДЕЛ 3

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ИНГИБИТОРОВ НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ И КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ВОДОБОРОТНЫХ СИСТЕМ

Обеспечение населения Земли качественной пресной водой на сегодняшний день является сложной проблемой, которая относится к глобальным экологическим проблемам. Эта проблема достаточно актуальна и для Украины, особенно в регионах с развитой промышленностью и энергетикой. Известно, что в Украине промышленность и энергетика занимают первое место как по объему сточных вод, так и по объему водозабора. При этом основное количество природной воды используется в системах охлаждения, где большие объемы воды сбрасываются с систем для обеспечения стабильности воды по отношению к накипеобразованию. Поэтому при сокращении объемов воды, сбрасываемых на продувку систем, можно в значительной степени экономить природную воду и снизить вредное воздействие на природные водоемы. Этого можно достичь при использовании в системах охлаждения умягченной воды.

Кроме того, при подготовке энергетической воды для АЭС или каких – либо других электростанций на первом этапе используют реагентное умягчение воды. Преимуществом данного метода является экономически выгодное и достаточно простое аппаратное оформление. Недостатками данного метода являются значительная продолжительность отстаивания суспензии, необходимость фильтрования и подсушивания осадков, использование большого количества осадителя для осаждения солей жесткости, а это приводит к сильному защелачиванию воды.

Рациональное использование воды в промышленности и энергетике позволит во многом решить проблему сохранения водных ресурсов в Украине. Поскольку строительство мощных станций водоподготовки требует больших капиталовложений, которых у предприятий зачастую просто нет в наличии, то разработка эффективных, недорогих ингибиторов накипеобразования без сомнения является важной и актуальной проблемой.

3.1 Синтез стабилизаторов накипеобразования на основе диметиллолфосфиновой кислоты, аминов и амидов. Оценка их эффективности

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, стимулируют биообрастание на градирнях, других сооружениях и в коммуникациях.

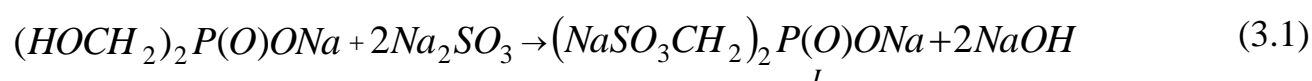
Фосфоновые кислоты являются дорогими реагентами. А если учитывать большие объемы воды в оборотных системах, то их использование приводит к значительным издержкам.

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

Поэтому были разработаны высокоэффективные ингибиторы на основе доступных метилсульфонатов.

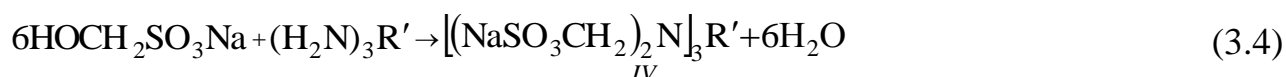
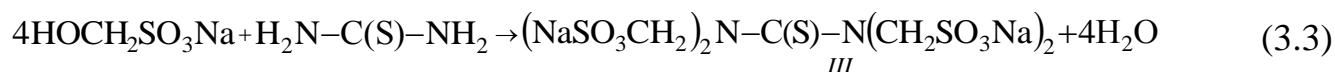
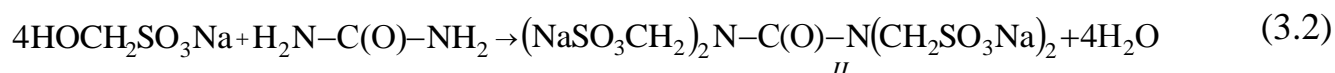
В процессах синтеза стабилизаторов накипеобразования и ингибиторов коррозии использовали реакции конденсации амидов с альдегидами и метилольными соединениями.

Натриевую соль диметиленсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК) (I) получали при взаимодействии натриевой соли диметиллолфосфиновой кислоты с сульфитом натрия:

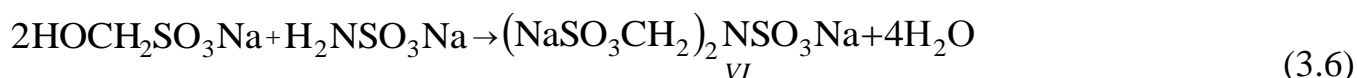
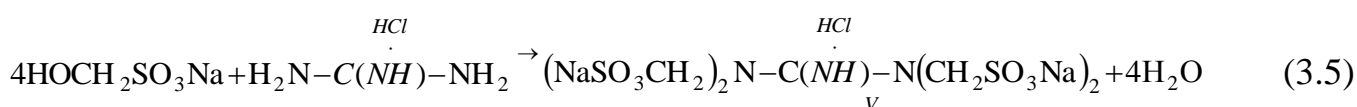
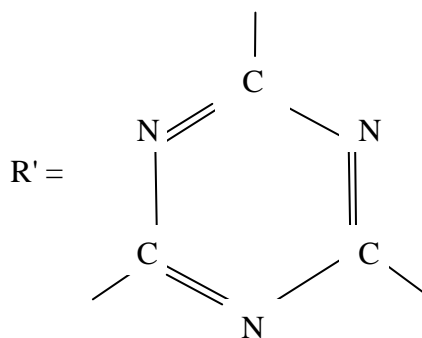


Выход продукта (I) составляет 81 %.

Тетраметиленсульфонат карбамида (ТМСК) (II), тетраметиленсульфонат тиокарбамида (ТМСТК) (III) получали при взаимодействии соответствующих амидов, гексаметиленсульфонат меламина (ГМСМ) (IV), гидрохлорид тетраметиленсульфонат гуанидина (ГХТМСГ) (V) и нитрилдиметилсульфонат сульфата натрия (НДМССАН) (VI) – аминов с метилолсульфонатом (реакции (3.2)–(3.6)):



где



Получение сульфонатов II–VI проводили в концентрированных растворах. Данные продукты из растворов не выделяли, поэтому их реальное химическое строение не подтверждено специальными исследованиями, а выбрано с учетом возможного направления протекания реакций.

Кроме синтезированных ингибиторов для сравнения в работе использовали ОЭДФК, НТМФК, ТПФNa, ГМФNa, гипан, композиция ОЭДФК; Zn^{2+} (2,0 – 5,0 мг/дм³).

3.1.1 Эффективность ингибиторов накипеобразования при температурах 40 – 100 °С

Наиболее простым и эффективным методом предотвращения образования солевых отложений в водогонях и элементах водонагревающих установок является ограничение температуры воды до 60 °С. Для борьбы с накипеобразованием широко используются разнообразные ингибиторы. Ингибиторы снижают массу отложений не за счет предотвращения разложения HCO_3^- до CO_3^{2-} , а в результате того, что в объеме раствора образуются мелкие кристаллы, которые остаются в потоке воды и транспортируются им.

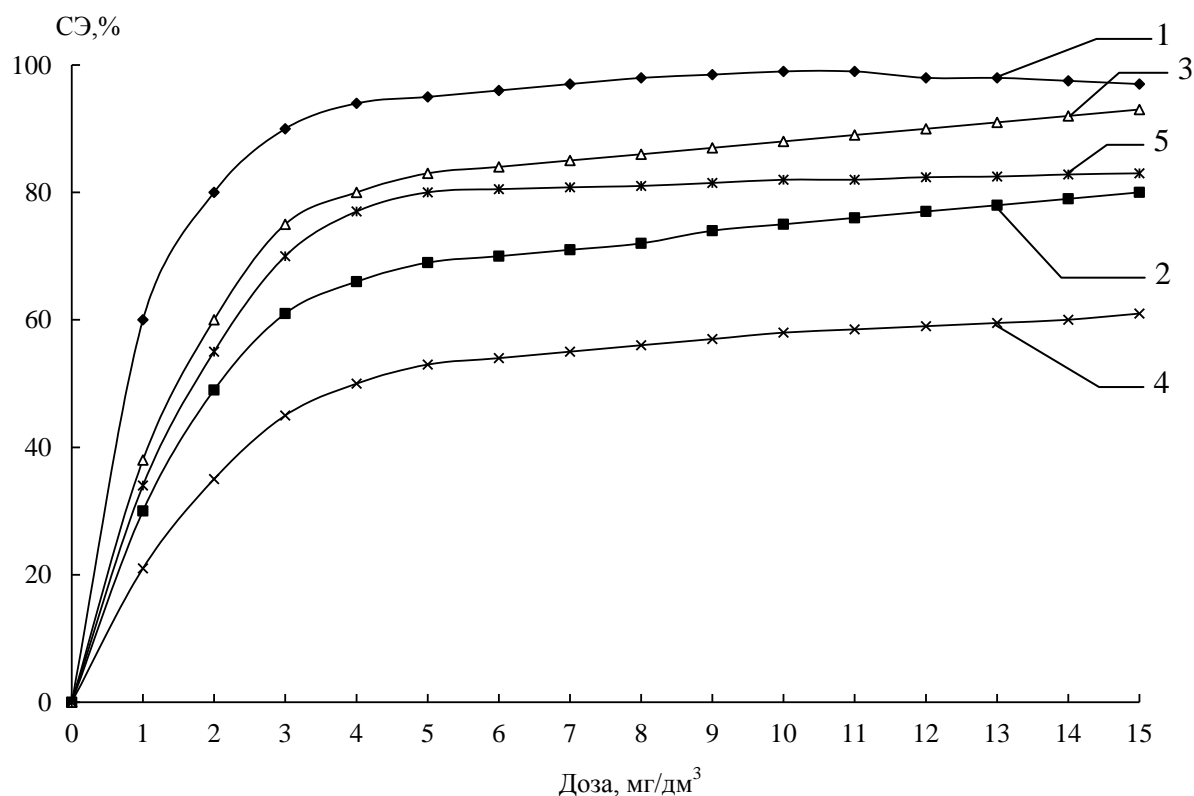
Следует отметить, что эффективность ингибиторов накипеобразования в значительной мере зависит от качества воды. В данной работе была использована севастопольская водопроводная вода с высокой жесткостью (до 8,0 мг-экв/дм³) и высокой щелочностью (до 7 – 8 мг-экв/дм³). Такая вода весьма нестабильна по отношению к накипеобразованию.

Так, при нагревании жесткость воды снижается с 7,0 – 8,0 мг-экв/дм³ до 3,8 – 5,3 мг-экв/дм³.

Оценка эффективности стабилизаторов накипеобразования проводилась при нагревании воды до 100 °С в течение 6 – 7 часов. Такие условия были выбраны в связи с ограниченным временем, выделенным на проведение исследования.

При более низкой температуре за время опыта 7 – 10 часов даже в контрольных опытах не отмечается снижение жесткости воды. Это относится к температуре воды 40 – 60 °С (при таких температурах работают реальные водооборотные системы). С другой стороны, выбор опытов при $t = 100$ °С обусловлен тем, что на теплоцентралях температура воды, которая подается от АЭС до снабжения, достигает 90 – 100 °С, поэтому защита таких водооборотных систем от накипеобразования является также актуальной задачей.

Полученные нами результаты (рисунки 3.1 и 3.2) подтверждают предположение о перспективности выбранных реагентов, как стабилизаторов накипеобразования.

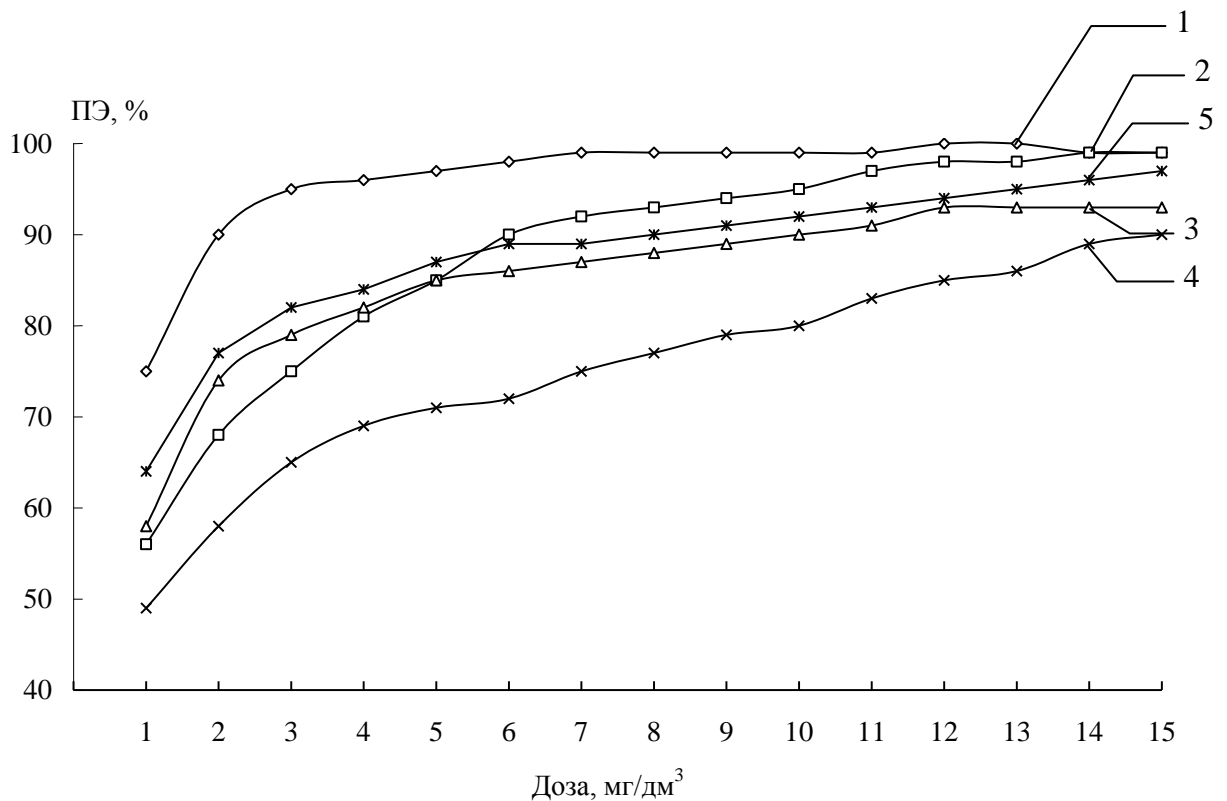


1 – ОЭДФК; 2 – ГМФNa; 3 – НТМФК; 4 – ТПФNa, 5 – гипан

Рисунок 3.1 – Влияние дозы ингибиторов на стабильность водопроводной воды (рН=7,58; Щ=4,4 мг-экв/дм³; Ж=7,8 мг-экв/дм³; [Mg²⁺]=1,3 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=6,5 мг-экв/дм³) при t=90 °С

Как видно из рисунков 3.1, 3.2 при нагревании воды с жесткостью 7,8 мг-экв/дм³ при 95 – 100 °С в течении 6 часов практически все реагенты обеспечивали высокий уровень стабильности воды по отношению к накипеобразованию при использовании их в концентрациях от 0,5 до 15 мг/дм³.

Следует отметить, что полифосфаты и гипан по эффективности не уступали фосфонатным ингибиторам.



1 – ОЭДФК; 2 – ГМФNa; 3 – НТМФК; 4 – ТПФNa, 5 – гипан

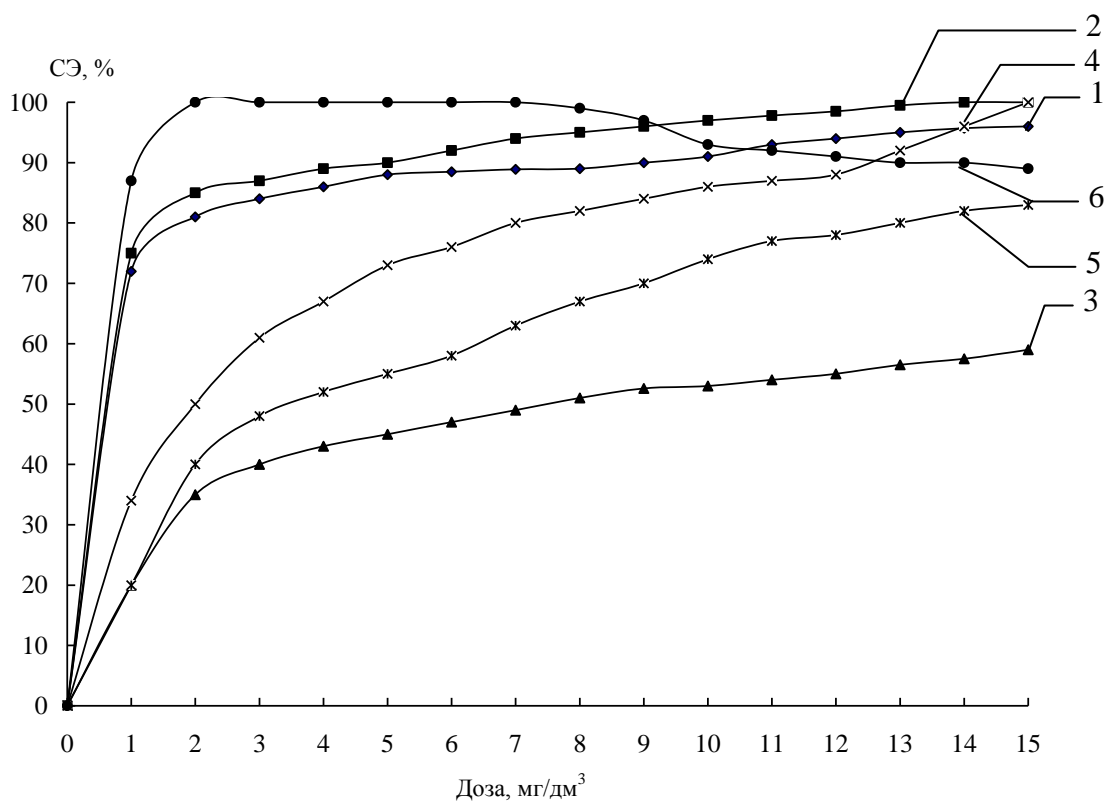
Рисунок 3.2 – Зависимость противонакипного эффекта от дозы ингибитора в водопроводной воде ($pH=7,58$; $Щ=4,4$ мг-экв/дм³; $Ж=7,8$ мг-экв/дм³; $[Mg^{2+}]=1,3$ мг-экв/дм³; $[Ca^{2+}]=6,5$ мг-экв/дм³) при $t=90$ °С

Если сравнивать полифосфаты (ТПФNa, ГМФNa) и гипан, то последний является более перспективным, так как при длительном использовании полифосфаты гидролизуются до ортофосфатов и теряют свою активность, тогда как гипан является более стойким веществом и в воде химическим путем при температурах 0 – 100 °С не разлагается.

В целом, можем сказать, что полифосфаты и гипан, наряду с фосфоновыми кислотами являются эффективными ингибиторами накипеобразования в воде с высокой карбонатной жесткостью при температурах до 100 °С при использовании в концентрациях 0,5 – 15 мг/дм³. Они тем более будут эффективны в системах охлаждения, где максимальная температура воды достигает 40 °С, редко 60 °С.

Интересные результаты были получены при проведении изучения накипеобразования в течении 7 часов ($t=100$ °С).

Наиболее эффективными стабилизаторами накипеобразования были фосфоновые кислоты (рисунки 3.3, 3.4).

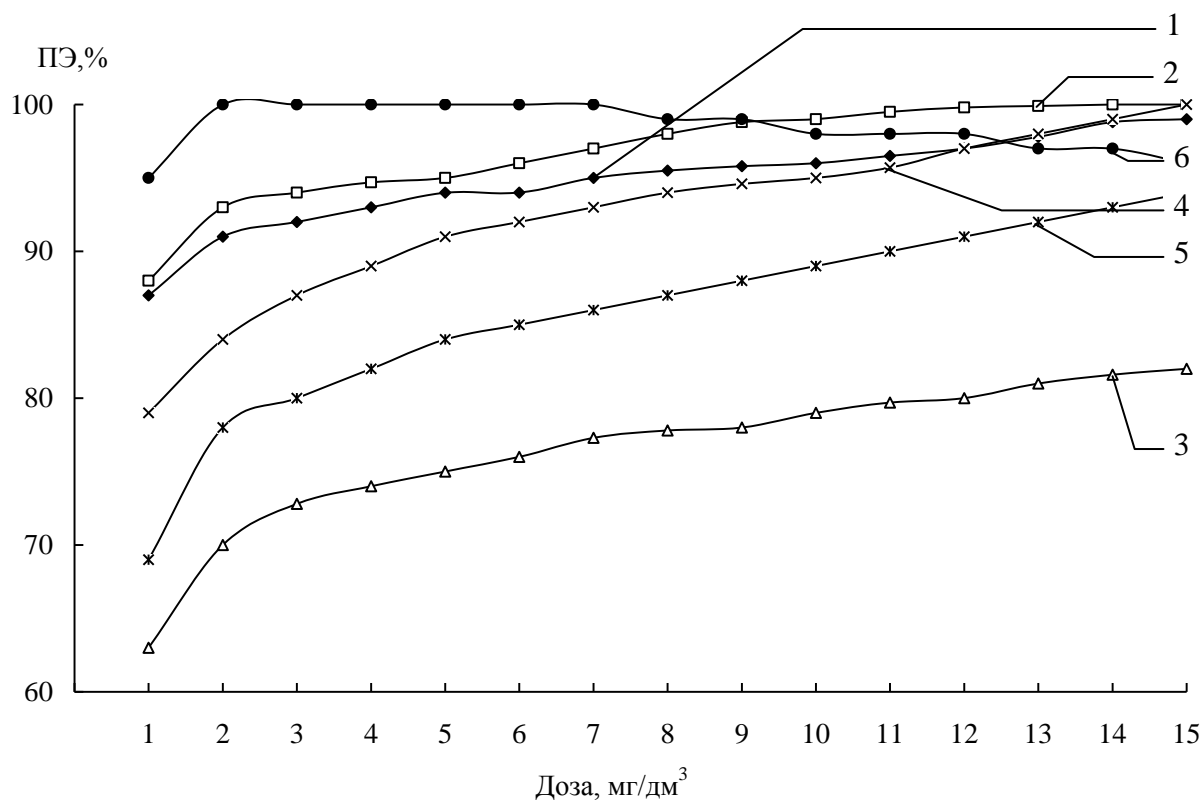


1 – НТМФК; 2 – ОЭДФК; 3 – ТПФNa; 4 – ГМФNa, 5 – гипан; 6 – ОЭДФК, Zn ($[Zn^{2+}] = 5 \text{ мг/дм}^3$)

Рисунок 3.3 – Влияние дозы ингибитора на стабильность водопроводной воды ($pH=7,7$; $Щ=4,8 \text{ мг-экв/дм}^3$; $Ж=8,0 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[Mg^{2+}] = 1,2 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[Ca^{2+}] = 6,8 \text{ мг-экв/дм}^3$) при $t=100 \text{ }^\circ\text{C}$

Так, НТМФК обеспечивала стабилизационный эффект на уровне 72 % уже при дозе 1 мг/дм^3 . При увеличении дозы до 15 мг/дм^3 стабилизационный эффект увеличивался до 96 %. При максимальной дозе ингибитора и нагревании воды при $100 \text{ }^\circ\text{C}$, в течение 7 часов было отмечено снижение жесткости только на $0,1 \text{ мг-экв/дм}^3$. Такую же высокую эффективность обеспечивает и ОЭДФК. Снижение жесткости в холостом опыте достигало $4,1 \text{ мг-экв/дм}^3$. При начальной дозе ингибитора $0,5 \text{ мг/дм}^3$ стабилизационный эффект достигает 74 %. При

увеличении дозы до 10 мг/дм³ стабилизационный эффект достигает 92 %, а при 15 мг/дм³ достигает 98 %.



1 – НТМФК; 2 – ОЭДФК; 3 – ТДФNa; 4 – ГМФNa, 5 – гипан; 6 – ОЭДФК, Zn ([Zn²⁺]=5 мг/дм³)

Рисунок 3.4 – Влияние дозы ингибитора на противонакипный эффект водопроводной воды (рН=7,7; Щ=4,8 мг-экв/дм³; Ж=8,0 мг-экв/дм³; [Mg²⁺]=1,2 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=6,8 мг-экв/дм³) при t=100 °С

Интересным было использование данных ингибиторов в присутствии ионов Zn²⁺, так как последние повышают эффективность защиты металлов от коррозии. При использовании композиции, которая содержала ионы Zn²⁺, была достигнута высокая эффективность защиты от накипеобразования уже при низких дозах реагента. При дозах 2 – 5 мг/дм³ стабилизационный эффект достигает 99,9 %. Несколько менее эффективными, как стабилизаторы накипеобразования, были полифосфаты.

ТПФNa при использовании в концентрациях 0,5 – 15 мг/дм³ обеспечивает стабилизационный эффект на уровне 10 – 59 %.

Неожиданно высокий результат получили в случае ГМФNa. Данный ингибитор обеспечивает стабилизационный эффект на уровне 99,9 %, при использовании в дозе 15 мг/дм³. По эффективности ГМФNa можно сравнить с фосфоновыми кислотами, такими как ОЭДФК, НТМФК.

Лучшие стабилизаторы накипеобразования и их композиции использовали для стабилизационной обработки воды из Симферопольского водохранилища. При нагревании воды в течение 6 часов отмечено снижение жесткости в холостом опыте на 1,5 мг-экв/дм³.

Таблица 3.1 – Влияние дозы и типа реагента на жесткость воды из Симферопольского водохранилища (рН=8,1; Щ=4,0 мг-экв/дм³; Ж=4,5 мг-экв/дм³; $[Mg^{2+}]$ =1,4 мг-экв/дм³; $[Ca^{2+}]$ =3,1 мг-экв/дм³), (t=100 °С, τ=6 часов)

Реагент	Доза, мг/дм ³	Ж _н (Ж _к), мг-экв/дм ³	СЭ, %	ПЭ, %
–	–	(3,00)	–	–
ОЭДФК	5	4,45	96,70	98,90
ГМФNa	5	4,40	93,30	97,80
ОЭДФК; Zn ²⁺	5;2	4,49	99,77	99,77
ГМФNa; Zn ²⁺	5;2	4,41	94,00	98,00
ОЭДФК; Zn ²⁺	5;5	4,40	93,30	97,80

Как видно из таблицы 3.1, все выбранные реагенты и их композиции с Zn²⁺ были эффективны, стабилизационный эффект при дозе 5 мг/дм³ был на уровне 93,3 – 99,9 %. Противонакипной эффект был на уровне 97,8 – 99,9 %. Таким образом, из приведенных результатов видно, что все из выбранных реагентов являются эффективными стабилизаторами накипеобразования, при температурах 90 – 100 °С.

Наиболее эффективными являются фосфоновые кислоты и их соли. Полифосфаты и фосфонаты позволяют стабилизировать воду по отношению к накипеобразованию при 90 – 100 °С. С другой стороны большинство систем охлаждения работают при максимальных температурах 30 – 40 °С (иногда 60 °С). Испытывать при данных температурах ингибиторы довольно сложно, потому, что при низких температурах жесткость воды в холостых опытах мало изменяется, при времени испытаний до 8 – 10 часов. Это не дает возможности оценить действие ингибиторов. Увеличение времени испытаний приводит к значительному замедлению испытаний.

Дестабилизировать воду можно не только за счет повышения температуры, а и за счет обработки воды щелочными реагентами [135].

Поэтому в работе были проведены испытания ингибиторов при добавлении щелочи при разных температурах. Результаты испытаний ОЭДФК приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Влияние ОЭДФК на стабильность водопроводной воды (рН=7,7; Щ=4,9 мг-экв/дм³; Ж=7,7 мг-экв/дм³; [Mg²⁺]=1,2 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=6,5 мг-экв/дм³) при обработке воды щелочью (τ=5 часов, t=60° – 90 °С)

t, °С	Доза NaOH, мг-экв/дм ³	Доза ОЭДФК, мг/дм ³	Ж _и (Ж _к), мг-экв/дм ³	ΔЖ _и (ΔЖ), мг-экв/дм ³	СЭ, %	ПЭ, %
1	2	3	4	5	6	7
90	0,2	0	(4,0)	(3,70)	–	–
	0,2	2	7,6	0,10	97,3	98,7
	0,2	3	7,6	0,10	97,3	98,7
	0,2	5	7,4	0,30	92,0	96,1
	0,2	10	6,2	1,50	60,0	80,5
	0,2	20	6,7	1,00	73,0	87,0
	0,2	50	6,4	1,30	65,0	83,1
60	0,2	0	(4,6)	(3,10)	–	–
	0,2	2	7,4	0,30	90,3	96,1
	0,2	3	7,6	0,10	96,7	98,7
	0,2	5	7,6	0,10	96,7	98,7
	0,2	10	7,7	0,01	99,7	99,7
	0,2	20	6,4	1,30	58,1	83,1

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6	7
60	0,2	50	6,2	1,50	51,6	80,5
60	0,3	0	(3,4)	(4,30)	–	–
	0,3	2	7,0	0,70	83,7	90,9
	0,3	3	7,2	0,50	88,4	93,5
	0,3	5	7,4	0,30	93,0	96,1
	0,3	10	7,3	0,40	90,7	94,8
	0,3	20	7,3	0,40	90,7	94,8
	0,3	50	6,6	1,10	74,4	85,7
60	0,4	0	(2,8)	(4,90)	–	–
	0,4	2	5,8	1,90	61,2	75,3
	0,4	3	6,0	1,70	65,3	77,9
	0,4	5	6,4	1,30	73,5	83,1
	0,4	10	6,8	0,90	81,6	88,3
	0,4	20	5,0	2,70	44,9	64,9
	0,4	50	4,4	3,30	32,7	57,1

Как видно из таблицы 3.2, лучшие результаты получены при расходе щелочи 0,3 мг-экв/дм³ при 60 °С. В этих условиях достигнуто снижения жесткости в холостом опыте 4,3 мг-экв/дм³ при удовлетворительной эффективности широко используемого известного стабилизатора ОЭДФК. При большем расходе щелочи стабилизатор малоэффективен во всём диапазоне концентраций. Очевидно, что и другие стабилизаторы в данных условия работать не будут.

Кроме ОЭДФК в данных условиях была испытана НТМФК и её композиция с цинком. Как видно из таблицы 3.3 все ингибиторы были эффективными уже при дозе 2 мг/дм³.

Интересно отметить, что при обработке воды щелочью (расход 0,3 мг-экв/дм³) при 60 °С в холостой пробе снижается содержание не только кальция, но и магния, хотя рН в воде не превышает 8,5. В этих условиях магний не гидролизует до Mg(OH)₂, а значит, он выпадает в виде карбоната.

При использовании стабилизаторов концентрация кальция остаётся неизменной и снижается концентрация только магния. Это обусловлено тем, что кальций образует более устойчивые хелатные структуры с фосфонатами, по

сравнению с магнием. И только в присутствии цинка отмечено снижение концентрации кальция, вероятно из-за большей устойчивости комплексов фосфонатов с цинком, по сравнению с кальцием.

Таблица 3.3 – Зависимость стабильности водопроводной воды (рН=7,9; Ж=7,7 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=6,0 мг-экв/дм³; [Mg²⁺]=1,7 мг-экв/дм³; Щ=4,8 мг-экв/дм³) от дозы фосфоновой кислоты при расходе щелочи 0,3 мг-экв/дм³ (t=60 °С, τ=6 часов)

Ингибитор	Доза, мг/дм ³	[Ca ²⁺] _{ост}	[Mg ²⁺] _{ост}	Ж _и (Ж _к)	ΔЖ _и (ΔЖ)	СЭ	ПЭ
		мг-экв/дм ³				%	
—	0	1,8	0,8	(3,4)	(4,3)	—	—
ОЭДФК	2	6,0	1,0	7,0	0,7	83,72	90,9
	5	6,0	1,4	7,4	0,3	93,02	96,1
	10	6,0	1,3	7,3	0,4	90,70	94,8
	20	6,0	1,3	7,3	0,4	90,70	94,8
	50	5,0	1,6	6,6	1,1	74,42	85,7
НТМФК	2	6,0	1,6	7,6	0,3	93,02	98,7
	5	6,0	1,4	7,4	0,2	95,34	96,1
	10	6,0	1,6	7,6	0,1	97,67	98,7
	20	5,9	1,1	7,0	0,7	83,72	90,9
	50	5,6	0,6	6,2	1,5	65,11	80,5
НТМФК; Zn ²⁺	2;2	4,4	1,7	6,0	1,7	69,76	77,9
	5;2	5,6	1,6	7,2	0,5	88,37	93,5
	10;2	6,0	1,4	7,4	0,3	93,02	96,1
	20;2	5,3	1,7	7,0	0,7	83,72	90,9
	50;2	4,7	1,7	6,4	1,3	69,77	83,1

Полифосфаты в данных условиях также обеспечивали высокую стабильность воды (таблица 3.4). Однако высокой селективности по отношению к кальцию в данном случае не было отмечено.

Следует отметить, что разработанный нами комплекс на основе натриевой соли диметиленсульфонат фосфиновой кислоты НДМСФК (I) оказался более эффективным не только по сравнению с полифосфатами, но и с фосфовыми кислотами.

Таблица 3.4 – Влияние полифосфатов и НДМСФК (I) на стабильность водопроводной воды (рН=7,9; Ж=7,7 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=6,0 мг-экв/дм³; [Mg²⁺]=1,7 мг-экв/дм³; Щ=4,8 мг-экв/дм³) при расходе щелочи 0,3 мг-экв/дм³ (t=60 °С, τ=6 часов)

Ингибитор	Доза, мг/дм ³	[Ca ²⁺] _{ост}	[Mg ²⁺] _{ост}	Ж _и (Ж _к)	ΔЖ _и (ΔЖ)	СЭ	ПЭ
		мг-экв/дм ³				%	
–	–	1,8	0,8	(3,4)	(4,3)	–	–
ГМФNa	2	5,6	0,8	6,4	1,3	69,76	83,1
	3	6,0	1,0	7,0	0,7	83,72	90,9
	5	5,5	1,5	7,0	0,7	83,72	90,9
	10	5,4	1,4	6,8	0,9	79,06	88,3
	20	5,9	1,7	7,6	0,1	97,67	98,7
	50	4,6	1,6	6,2	1,5	65,12	80,5
ТПФNa	2	3,1	1,6	4,6	3,1	27,90	59,7
	3	5,1	1,7	6,8	0,9	79,07	88,3
	5	5,7	1,7	7,4	0,3	93,02	96,1
	10	5,3	1,7	7,0	0,7	83,72	90,9
	20	5,5	1,7	7,2	0,5	88,37	93,5
	50	4,6	1,6	6,2	1,5	65,12	80,5
НДМСФК (I)	2	5,9	1,7	7,6	0,1	97,67	98,7
	3	5,9	1,7	7,6	0,1	97,67	98,7
	5	5,9	1,7	7,6	0,1	97,67	98,7
	10	5,7	1,7	7,4	0,3	93,02	96,1
	20	5,5	1,7	7,2	0,5	88,37	93,5
	50	4,8	1,4	6,2	1,5	65,12	80,5

Ингибитор НДМСФК (I), учитывая то, что его легко можно получить из гипофосфита натрия или кальция, параформа, сульфита натрия, может быть значительно дешевле НТМФК и ОЭДФК. Кроме того, его цинковые соли растворимы в воде, что позволит разрабатывать на его основе эффективные ингибиторы коррозии и накипеобразования.

Высокую эффективность комплексон НДМСФК (I) обеспечил, наряду с ОЭДФК при 60 °С в водопроводной воде без добавления щелочи (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Оценка эффективности ингибиторов на основе фосфоновой и фосфиновых кислот при стабилизации водопроводной воды (pH=7,9; Ж=7,7 мг-экв/дм³; Щ=4,8 мг-экв/дм³), t=60 °С, τ=6 часов

Ингибитор	Доза, мг/дм ³	Ж _и (Ж _к)	ΔЖ _и (ΔЖ)	СЭ	ПЭ
		мг-экв/дм ³		%	
ОЭДФК	0	(6,00)	(1,70)	—	—
	2	7,70	0,01	99,7	99,7
	3	7,70	0,01	99,7	99,7
	5	7,70	0,01	99,7	99,7
	10	7,60	0,10	94,1	98,7
	20	7,50	0,20	88,2	97,4
	50	6,80	0,90	47,1	88,3
ДМФК (VIII)	0	(6,00)	(1,70)	—	—
	2	6,00	1,40	15,0	81,8
	3	6,40	1,30	21,0	83,1
	5	6,45	1,25	26,0	83,8
	10	6,60	1,10	37,0	85,7
	20	6,68	1,02	40,0	86,8
	50	6,83	0,87	49,0	88,7
НДМСФК (I)	0	(6,00)	(1,70)	—	—
	2	7,60	0,10	94,1	98,7
	3	7,60	0,10	94,1	98,7
	5	7,60	0,10	94,1	98,7
	10	7,40	0,30	82,4	96,1
	20	7,20	0,50	70,6	93,5
	50	7,15	0,55	68,0	92,9

Не смотря на то, что в холостом опыте снижение жесткости достигло только 1,7 мг-экв/дм³, что затрудняет определить влияние ингибиторов на процесс осадкоотложения, высокая эффективность ОЭДФК и комплексона НДМСФК (I) была заметна. Малоэффективной в данных условиях была диметиллофосфиновая кислота (ДМФК (VIII)).

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

Довольно посредственные результаты были получены при использовании сульфонатов II – VII (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Оценка влияния сульфонатов на стабильность водопроводной воды (рН=7,9; Щ=4,8 мг-экв/дм³, t=60 °С, τ=6 часов)

Ингибитор	Доза, мг/дм ³	Ж _н	Ж _н (Ж _к)	ΔЖ _н (ΔЖ)	СЭ	ПЭ
		мг-экв/дм ³			%	
1	2	3	4	5	6	7
ТМСК (II)	0	7,7	(6,0)	(1,7)	–	–
	2	7,7	7,0	0,7	58,80	90,9
	3	7,7	7,0	0,7	58,80	90,9
	5	7,7	6,8	0,9	47,10	88,3
	20	7,7	6,8	0,9	47,10	88,3
	50	7,7	6,9	0,8	52,90	89,6
ТМСТК (III)	0	7,5	(5,8)	(1,7)	–	–
	2	7,5	6,6	0,9	47,10	88,0
	3	7,5	6,5	1,0	41,20	86,7
	5	7,5	6,4	1,1	35,30	85,3
	20	7,5	6,6	0,9	47,10	88,0
	50	7,5	6,6	0,9	47,10	88,0
ГХТМСГ (V)	0	7,7	(6,0)	(1,7)	–	–
	2	7,7	6,8	0,9	47,10	88,3
	3	7,7	6,6	1,1	35,30	85,7
	5	7,7	6,6	1,1	35,30	85,7
	20	7,7	6,4	1,3	23,50	83,1
	50	7,7	6,4	1,3	23,50	83,1
ГМСМ (IV)	0	7,5	(6,2)	(1,3)	–	–
	2	7,5	6,6	0,9	30,76	88,0
	3	7,5	6,5	1,0	23,07	86,7
	5	7,5	6,4	1,1	15,38	85,3
	20	7,5	6,6	0,9	30,76	88,0
	50	7,5	6,6	0,9	30,76	88,0
НДМССАН (VI)	0	7,5	(5,8)	(1,7)	–	–
	2	7,5	6,4	1,1	35,29	85,3
	3	7,5	6,2	1,3	23,53	82,7
	5	7,5	6,4	1,1	35,29	85,3
	20	7,5	6,2	1,3	23,53	82,7
	50	7,5	6,2	1,3	23,53	82,7
НДМССАЦ (VII)	0	7,7	(6,0)	(1,7)	–	–
	2	7,7	6,0	1,7	0,00	77,9

Продолжение таблицы 3.6

1	2	3	4	5	6	7
НДМССАЦ (VII)	3	7,7	6,0	1,7	0,00	77,9
	5	7,7	6,6	1,1	35,30	85,7
	20	7,7	7,0	0,7	58,80	90,9
	50	7,7	6,6	1,1	35,30	85,7

Наиболее эффективным был сульфонат – ТМСК (II), полученный из доступного и дешевого карбамида.

Следует отметить, что эффективность данных ингибиторов не зависит от использованных концентраций. Только добавка НДМССАЦ (VII) не работает при дозах 2 и 3 мг/дм³. Наоборот, ТМСК (II) обеспечивает максимальную эффективность при дозах 2 и 3 мг/дм³.

В целом, невысокая эффективность данных ингибиторов компенсируется их доступностью и невысокой стоимостью.

3.1.2 Оценка эффективности ингибиторов отложений осадков с учетом коэффициента упаривания воды

В реальных условиях работы систем охлаждения происходит упаривание воды с возрастанием концентрации солей, включая и солей жесткости. В итоге склонность воды к осадкоотложениям значительно возрастает. Поэтому при испытании ингибиторов накипеобразования необходимо учитывать концентрирование солей при упаривании воды. В данной работе коэффициент упаривания изменяли от 1,29 до 2,63. При оценке результатов исследований учитывали теоретически рассчитанную жесткость воды и измеренную экспериментально. Снижение жесткости (ΔJ) определяли как разность между рассчитанной и измеренной жесткостью (раздел 2, с. 45)

Как видно из таблицы 3.7, ΔJ в холостом опыте достигало 7,44 мг-экв/дм³.

Таблица 3.7 – Оценка эффективности фосфоновых кислот по стабилизации водопроводной воды при её упаривании ($t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Ингибитор	Доза, мг/дм ³	[Ca ²⁺], мг-экв/дм ³	[Mg ²⁺], мг-экв/дм ³	Ky	Ж _т , мг-экв/дм ³	Ж _к , мг-экв/дм ³	Ж _и , мг-экв/дм ³	$\Delta\text{Ж}_i(\Delta\text{Ж})$, мг-экв/дм ³	СЭ, %	ПЭ, %
—	—	4,8	2,8	1,64	12,46	5,02	—	(7,44)	—	—
ОЭДФК	2	9,4	3,0	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	9,60	0,96	87,10	90,91
НТМФК	2	8,4	1,2	1,50	11,40	5,02	9,60	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	2,8	1,52	11,55	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; Zn ²⁺	2;2	11,6	3,6	2,00	15,20	5,02	15,20	0,01	99,99	99,99
	5;2	7,1	3,6	1,47	11,17	5,02	11,20	0,01	99,99	99,99
	10;2	7,6	2,8	1,35	10,26	5,02	10,40	0,01	99,99	99,99
	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

Эффективность фосфоновых кислот в этих условиях была очень высокой. Уже при дозе 2 мг/дм³ ОЭДФК был достигнут стабилизационный эффекта на уровне 99,2 %. Полная стабильность 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 до 50 мг/дм³ практически не влияет на стабильность воды. Поэтому целесообразно использовать данные ингибиторы в дозах 2 – 5 мг/дм³.

Результаты по эффективности стабилизации воды с помощью разработанных фосфиновых кислот и полифосфатов приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Зависимость эффективности стабилизации водопроводной воды от типа и дозы полифосфатов и фосфиновых кислот при ее упаривании ($t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$)

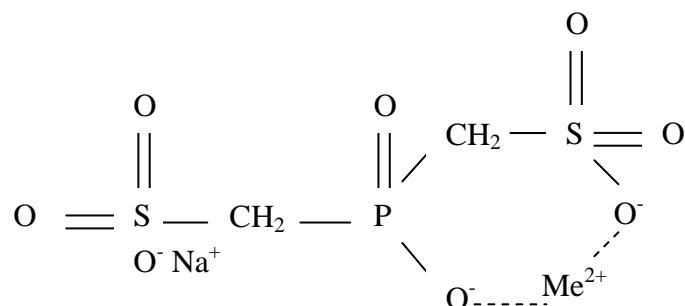
Ингибитор	Доза, мг/дм ³	[Ca ²⁺], мг-экв/дм ³	[Mg ²⁺], мг-экв/дм ³	Ky	Ж _т , мг-экв/дм ³	Ж _и (Ж _к), мг-экв/дм ³	ΔЖ _и (ΔЖ), мг-экв/дм ³	СЭ, %	ПЭ, %
—	—	4,8	2,8	1,64	12,46	(5,02)	(7,44)	—	—
ТПФNa	2	8,0	3,0	1,45	11,02	11,00	0,02	99,73	98,82
	5	8,8	2,0	1,47	11,17	10,80	0,37	95,03	96,68
	10	8,0	3,2	1,46	11,10	11,20	0,01	99,9	99,9
	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 (I)	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	0,01	99,99	99,99
	20	8,4	3,0	1,49	11,32	11,40	0,01	99,99	99,99
	50	7,6	2,8	1,39	10,56	10,40	0,16	97,85	98,48
ДМФК(VIII)	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	2,58	65,32	76,16
	50	4,0	3,2	1,25	9,50	7,20	2,30	69,09	75,79

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

Очень высокую эффективность обеспечивал стабилизатор накипеобразования НДМСФК (I). Степень защиты при дозах 2 – 50 мг/дм³ достигала 96,0 – 99,9 %. Менее эффективной была ДМФК (VIII).

Очевидно, высокая эффективность натриевой соли диметиленсульфонат фосфиновой кислоты обусловлено структурой молекулы, которая обеспечивает образование устойчивых хелатных структур с кальцием и магнием.

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 метилольных групп.

Удовлетворительную эффективность обеспечивали полученные нами ингибиторы II–VII (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Влияние сульфонатов на стабильность водопроводной воды при ее упаривании, $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

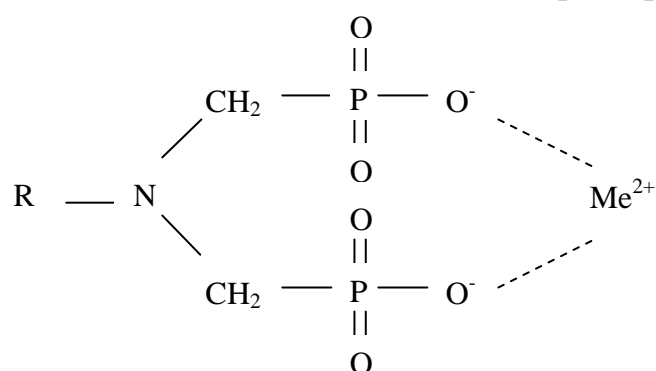
Ингибитор	Доза, мг/дм ³	[Ca ²⁺] _{ост.} , мг-ЭКВ/дм ³	[Mg ²⁺] _{ост.} , мг-ЭКВ/дм ³	Ky	Жт, мг-ЭКВ/дм ³	Ж _н (Ж _к), мг-ЭКВ/дм ³	ΔЖ _н (ΔЖ), мг-ЭКВ/дм ³	СЭ, %	ПЭ, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
—	—	4,8	2,8	1,64	12,46	(5,02)	(7,44)	—	—
ТМСТК (III)	2	5,0	2,8	1,56	11,86	7,80	4,06	46,24	69,77
	5	7,5	2,9	1,52	11,55	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
ТМСК (II)	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

Продолжение таблицы 3.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ГМСМ (IV)	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
ГХТМСГ (V)	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
НДМССАН (VI)	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
НДМССАЦ (VII)	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

Как видно из таблицы 3.9, лучшие результаты получены в случае тетраметиленсульфонат карбамида – ТМСК (II) (СЭ= 50 – 90 % при дозах от 2 до 10 мг/дм³), гексаметиленсульфонат меламина – ГМСМ (IV) (СЭ = 95 % при дозе 5 мг/дм³) и гидрохлорид тетраметиленсульфонат гуанидина – ГХТМСГ (V) (СЭ=98 % при дозе 2 мг/дм³).

В целом, эффективность данных ингибиторов не очень высокая. Обусловлено это, возможно, тем, что в данном случае ингибиторы данного типа могут образовывать с катионами жесткости восьмичленные хелатные циклы, которые энергетически менее выгодны по сравнению с шестичленными, характерными для ОЭДФК или семичленными, характерными для НТМФК



Кроме того, соединения II–VI термодинамически неустойчивые и при нагревании в разбавленных растворах могут частично разлагаться. Однако при низких температурах (30 – 40 °С) данные ингибиторы могут быть достаточно перспективными, учитывая их доступность и невысокую стоимость.

В таблице 3.10 приведены результаты по оценке эффективности НДМСФК (I) как стабилизатора накипеобразования при K_y от 1,45 до 2,63.

Таблица 3.10 – Оценка эффективности НДМСФК (I) по стабилизации водопроводной воды при её упаривании при 40 °С

Доза мг/ дм ³	[Ca ²⁺], мг-экв/дм ³	[Mg ²⁺], мг-экв/дм ³	K_y	J_T , мг-экв/дм ³	$J_{и}(J_K)$, мг-экв/дм ³	$\Delta J_{и}(\Delta J)$, мг-экв/дм ³	СЭ, %	ПЭ, %
0	4,0	3,0	1,50	11,40	(7,0)	(4,40)	–	–
1	6,0	4,8	1,50	11,40	10,8	0,60	86,36	94,74
2	7,5	3,3	1,45	11,02	10,8	0,22	95,00	98,00
5	8,0	3,0	1,47	11,17	11,0	0,17	96,14	98,45
10	8,3	3,0	1,49	11,32	11,3	0,02	99,54	99,83
0	5,0	3,0	1,75	13,30	(8,0)	(5,30)	–	–
1	11,0	2,0	1,78	13,53	13,0	0,53	90,00	96,09
2	11,0	2,0	1,75	13,30	13,0	0,30	94,34	97,75
5	11,4	2,0	1,78	13,53	13,4	0,13	97,55	99,04
10	11,5	2,0	1,78	13,53	13,5	0,03	99,40	99,78
0	6,0	4,0	2,12	16,32	(10,0)	(6,32)	–	–
1	11,0	3,0	1,92	14,59	14,0	0,59	90,66	95,96
2	10,0	5,0	2,00	15,20	15,0	0,20	96,80	98,68
5	10,0	4,0	1,85	14,06	14,0	0,06	99,05	99,57
10	11,2	4,0	2,00	15,20	15,2	0,01	99,99	99,99
0	6,0	3,0	2,43	18,46	(9,0)	(9,46)	–	–
1	13,3	3,0	2,50	19,00	11,6	2,40	74,60	61,05
2	15,0	3,0	2,63	19,99	18,0	1,99	78,96	90,05
5	13,0	6,0	2,29	17,40	16,0	1,40	85,20	91,95
10	10,0	6,0	2,22	16,87	16,0	0,87	90,80	94,84

Как видно из таблицы 3.10, натриевая соль диметиленсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК) (I) эффективна как ингибитор накипеобразования при различных коэффициентах упаривания. Так при

коэффициенте упаривания 2,00 и дозе 2 мг-экв/дм³ стабилизационный эффект достигал – 96,80 %, при $K_u=2,22 - 2,63$ при дозах 1 – 10 мг/дм³ СЭ достигал 74 – 90 %.

Таким образом, из приведенных результатов видно, что полученные простыми методами из доступных реагентов сульфонаты весьма эффективны как ингибиторы накипеобразования при температурах до 60 °С, а производные диметилсульфонат фосфиновой кислоты не уступают по эффективности лучшим ингибиторам накипеобразования – ОЭДФК и НТМФК при температурах от 40 до 100 °С при коэффициенте упаривания до 2,63.

3.2 Разработка ингибиторов коррозии металлов в водных средах на основе фосфатов, фосфонатов и полиакрилатов

Очень важной, наряду с проблемой накипеобразования, является проблема защиты металлов от коррозии в водной среде. При этом необходимо защищать от коррозии коммуникации и оборудование как в системах охлаждения, так и в энергетических системах, где используется умягченная или обессоленная вода, нагретая до высоких температур.

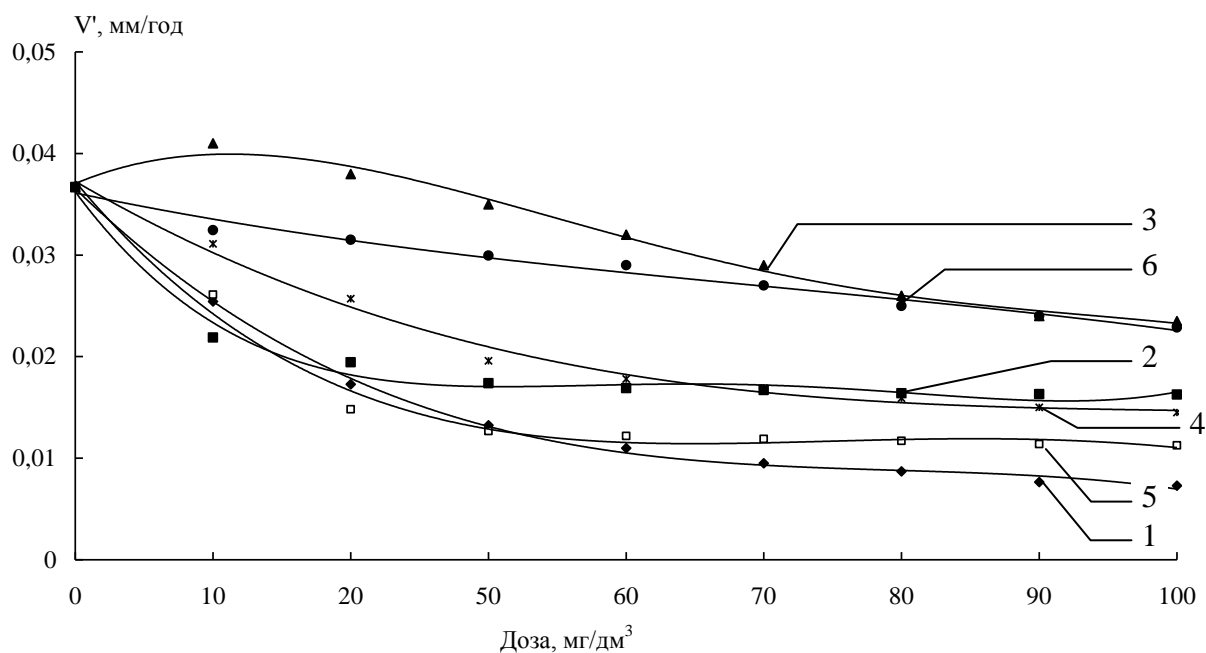
Важным аспектом при создании ингибиторов накипеобразования является оценка влияния разработанных добавок на процессы коррозии.

Поэтому при разработке ингибиторов коррозии использовали вещества, которые были эффективны как стабилизаторы накипеобразования.

В значительной степени задача создания ингибиторов коррозии осложняется тем, что в водооборотных системах используют воду при разных температурах, разных уровнях аэрации, в конструктивных элементах систем используют разные металлы. Все это приводит к тому, что в системах реализуются различные механизмы процессов коррозии металлов и разные механизмы торможения коррозионных процессов. Поэтому задача создания универсального ингибитора коррозии металлов в воде является достаточно сложной.

Очень важной проблемой является защита от коррозии в воде черной стали, которая используется для изготовления трубопроводов, градирен и других конструктивных элементов водооборотных систем. Этот металл является наиболее доступным, поэтому основная масса трубопроводов и оборудования изготовлены из черной стали. Следует отметить, что черная сталь является наименее стойкой к коррозии в ряду использованных металлов. Это является еще одной причиной создания эффективных ингибиторов коррозии для данного металла.

Результаты по оценке эффективности ингибиторов коррозии стали Ст3 в воде приведены на рисунках 3.5 – 3.8.



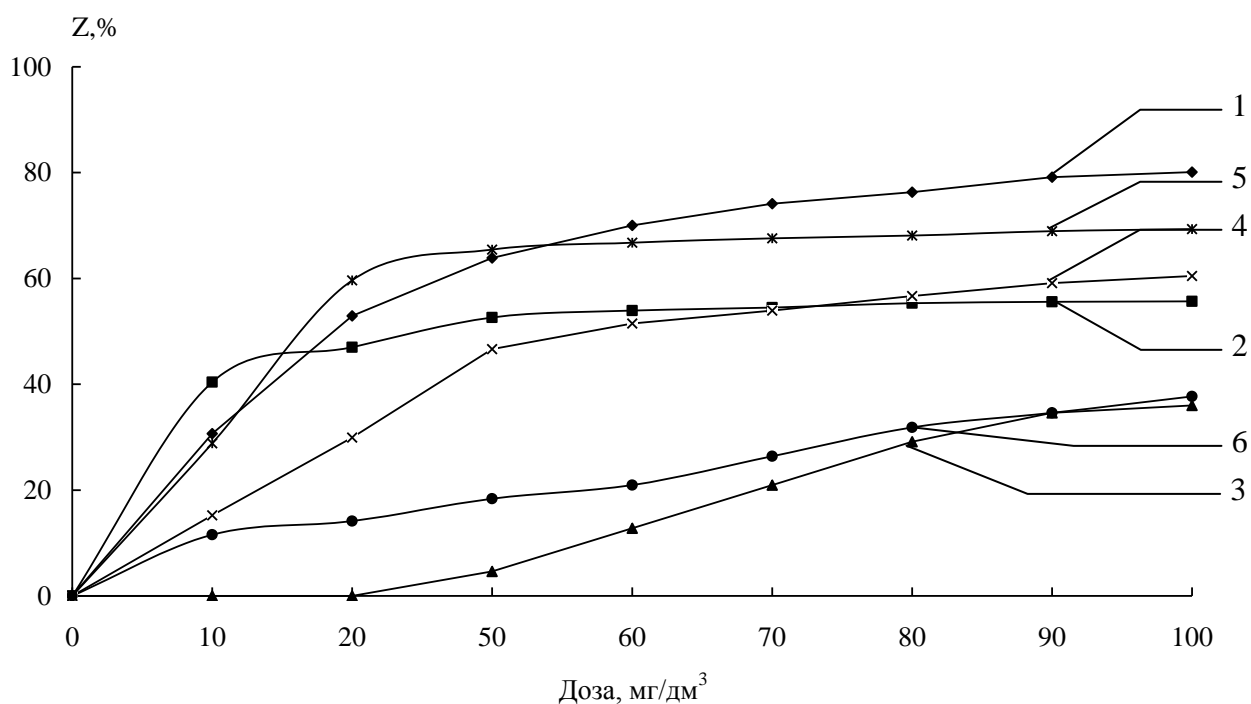
1 – ОЭДФК; 2 – ГМФNa; 3 – НТМФК; 4 – ТПФNa, 5 – гипан, 6 – ОЭДФК, Na₂S₂O₃ ([Na₂S₂O₃]=10 мг/дм³)

Рисунок 3.5 – Влияние дозы и типа ингибитора на скорость коррозии стали Ст3 в водопроводной воде (pH=7,9; Щ=4,8 мг-экв/дм³; Ж=7,8 мг-экв/дм³; [Mg²⁺]=1,7 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=6,1 мг-экв/дм³, t=18 °C, τ=72 часа)

Как видно из рисунка 3.5, при коррозии стали Ст3 в воде при 18 °C, при достаточно высокой концентрации кислорода в воде, практически все

рассмотренные добавки являются ингибиторами коррозии. В этом случае коррозия происходит с кислородной деполяризацией. Ингибирующее действие сводится к повышению эффективности пассивации стали. Вероятно, процесс ингибирования происходит по адсорбционному механизму, при котором на поверхности металла образуется адсорбционная пленка кислорода, гидрофобизирующая поверхность металла [136].

Ингибиторы повышают стабильность пассивационной кислородной пленки. Для большинства ингибиторов данном случае пассивационный эффект отмечается с концентрации ингибитора 10 мг/дм^3 и только для НТМФК стабилизационное действие наблюдается при концентрациях больших 50 мг/дм^3 (рисунок 3.6).

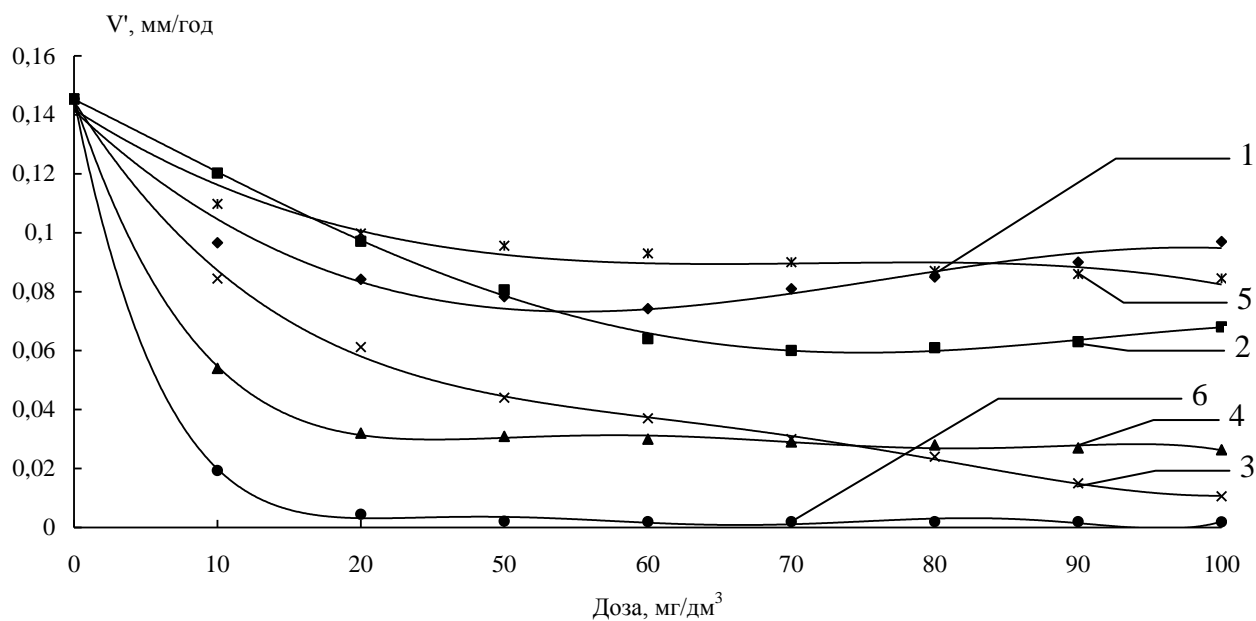


1 – ОЭДФК; 2 – ГМФNa; 3 – НТМФК; 4 – ТПФNa, 5 – гипан, 6 – ОЭДФК, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=10 \text{ мг/дм}^3$)

Рисунок 3.6 – Влияние типа и дозы ингибитора на степень защиты от коррозии стали Ст3 в водопроводной воде ($\text{pH}=7,9$; $\text{Щ}=4,8 \text{ мг-экв/дм}^3$; $\text{Ж}=7,8 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{Mg}^{2+}]=1,7 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{Ca}^{2+}]=6,1 \text{ мг-экв/дм}^3$, $t=18 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=72 \text{ часа}$)

Использование тиосульфата натрия в композиции с ОЭДФК неэффективно, потому что в данных условиях снижается содержание кислорода в воде, что приводит к снижению пассивационного эффекта.

Более сложной является задача защиты стали Ст3 от коррозии при высоких температурах.



1 – ОЭДФК; 2 – ГМФNa; 3 – НТМФК; 4 – ТПФNa, 5 – гипан, 6 – ОЭДФК, Na₂S₂O₃ ([Na₂S₂O₃]=10 мг/дм³)

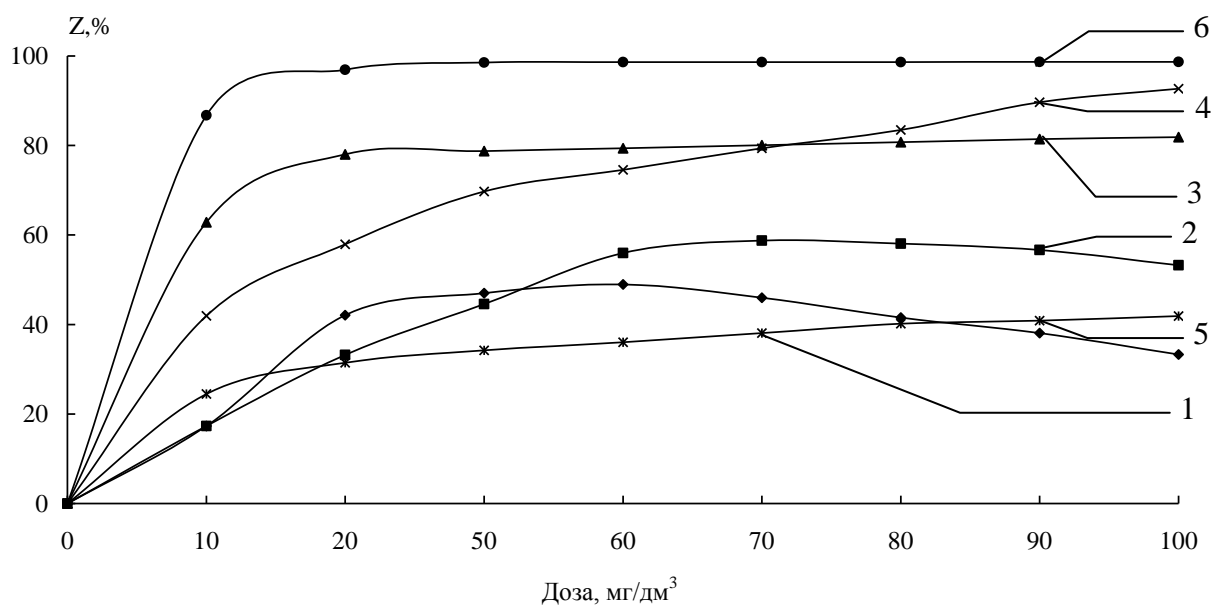
Рисунок 3.7 – Зависимость скорости коррозии стали Ст3 в водопроводной воде (рН=7,9; Щ=4,8 мг-экв/дм³; Ж=7,8 мг-экв/дм³; [Mg²⁺]=1,7 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=6,1 мг-экв/дм³, t=90 °C, τ=6 часов) от типа и дозы ингибитора

Как видно из рисунка 3.7, при повышении температуры воды до 90 °C скорость коррозии стали Ст3 возрастает от 0,0367 до 0,1454 мм/год.

Вероятно, это связано с возрастанием скорости окисления железа при повышенных температурах, несмотря на снижение концентрации кислорода в воде при повышенных температурах. Очевидно, концентрация кислорода у поверхности металла достаточна для его окисления и недостаточна для создания пассивационной пленки. Создание такой пленки возможно только в присутствии

ингибиторов. Лучшими ингибиторами в данных условиях являются НТМФК и ТПФNa.

Однако существенно улучшить защиту металла от коррозии удалось при включении в композицию наряду с ОЭДФК тиосульфата натрия. В этом случае степень защиты достигла 89 – 98 % (рисунок 3.8). Объяснить это можно тем, что тиосульфат восстанавливает растворенный в воде кислород, что приводит к существенному снижению скорости коррозии стали.



1 – ОЭДФК; 2 – ГМФNa; 3 – НТМФК; 4 – ТПФNa, 5 – гипан, 6 – ОЭДФК, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=10 \text{ мг/дм}^3$)

Рисунок 3.8 – Зависимость эффективности защиты от коррозии стали Ст3 в водопроводной воде ($\text{pH}=7,9$; $\text{Щ}=4,8 \text{ мг-экв/дм}^3$; $\text{Ж}=7,8 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{Mg}^{2+}]=1,7 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{Ca}^{2+}]=6,1 \text{ мг-экв/дм}^3$, $t=90 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=6 \text{ часов}$) от типа и дозы ингибитора

Была проведена оценка эффективности некоторых ингибиторов коррозии стали Ст3 в воде из Симферопольского водохранилища.

В данном случае фосфонаты обеспечивали большую эффективность по сравнению с полифосфатами. Эффективность использованных реагентов повышалась в присутствии ионов цинка. Это объясняется повышением

стабильности кислородной пассивационной пленки в присутствии фосфорсодержащих ингибиторов и ионов цинка.

Таблица 3.11 – Оценка эффективности ингибиторов коррозии стали Ст3 в воде Симферопольского водохранилища (рН=8,1; Щ=4,0 мг-экв/дм³; Ж=4,5 мг-экв/дм³; [Mg²⁺]=1,4 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=3,1 мг-экв/дм³)

Ингибитор	Доза, мг/дм ³	V, г·м ² /ч	V', мм/год	j	Z, %
–	0	0,0463	0,0521	–	–
ОЭДФК	5	0,0215	0,0242	2,20	53,6
ГМФNa	5	0,0285	0,0320	1,63	38,6
ОЭДФК;Zn ²⁺	5;2	0,0074	0,0083	6,30	84,1
ГМФNa;Zn ²⁺	5;2	0,0098	0,0110	7,74	78,9
ОЭДФК;Zn ²⁺	5;5	0,0170	0,0191	2,82	64,5

Совершенно другие результаты получены при изучении коррозии меди М2 в воде при использовании ингибиторов–пассиваторов (таблицы 3.12, 3.13).

Таблица 3.12 – Оценка влияния ингибиторов на степень защиты от коррозии меди М2 в водопроводной воде (рН=7,9; Щ=4,8 мг-экв/дм³; Ж=7,8 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=6,1 мг-экв/дм³) при t=18 °С, τ=72 часа

Ингибитор	Доза, мг/дм ³	V, г·м ² /ч	V', мм/год	j	Z, %
1	2	3	4	5	6
ОЭДФК	0	0,0049	0,0044	–	–
	10	0,0102	0,0100	0,44	<0,00
	20	0,0092	0,0090	0,49	<0,00
	50	0,0083	0,0081	0,54	<0,00
	100	0,0079	0,0078	0,57	<0,00
ГМФNa	0	0,0049	0,0044	–	–
	10	0,0078	0,0076	0,58	<0,00
	20	0,0095	0,0093	0,47	<0,00
	50	0,0052	0,0050	0,87	<0,00
	100	0,0087	0,0085	0,52	<0,00

Продолжение таблицы 3.12

1	2	3	4	5	6
НТМФК	0	0,0049	0,0044	–	–
	10	0,0163	0,0159	0,28	<0,00
	20	0,0140	0,0137	0,32	<0,00
	50	0,0166	0,0162	0,27	<0,00
	100	0,0174	0,0170	0,26	<0,00
ТПФNa	0	0,0049	0,0044	–	–
	10	0,0089	0,0087	0,50	<0,00
	20	0,0085	0,0083	0,53	<0,00
	50	0,0078	0,0076	0,58	<0,00
	100	0,0125	0,0122	0,36	<0,00
Гипан	0	0,0049	0,0044	–	–
	10	0,0056	0,0055	0,80	<0,00
	20	0,0070	0,0068	0,64	<0,00
	50	0,0053	0,0052	0,85	<0,00
	100	0,0077	0,0075	0,58	<0,00
ОЭДФК; Na ₂ S ₂ O ₃	0	0,0049	0,0044	–	–
	10;10	0,0119	0,0117	0,38	<0,00
	50;10	0,0193	0,0188	0,23	<0,00
	100;10	0,0145	0,0142	0,31	<0,00

Как видно из таблицы 3.12, использование ингибиторов-пассиваторов для защиты от коррозии меди в воде при 18 °С оказалось совершенно неэффективным. Это можно объяснить тем, что коррозия меди при t=18 °С происходит в основном за счет окисления ее кислородом. Поэтому ингибиторы, которые способствуют концентрированию кислорода на поверхности металла, способствуют коррозии, а не пассивации металла.

Более того, эти вещества способствуют растворению в воде оксидной пленки на поверхности металла, что в целом способствует коррозионному процессу, так как в случае меди, латуни и других подобных материалов защита от коррозии происходит за счет образования диффузионной барьерной пленки из продуктов коррозии на поверхности металла.

Картина несколько изменяется при температуре 90 °С, когда концентрация кислорода в воде существенно снижается (таблица 3.13).

С повышением температуры растет скорость окисления меди, что приводит к увеличению скорости коррозии. Вероятно, при высоких температурах деполяризатором в коррозионном процессе является не кислород, а вода. Это подтверждается тем, что при использовании тиосульфата натрия, который связывает остатки кислорода, скорость коррозии не падает, а растет. Взаимодействие воды с медью возможно, потому что медь М2 является сплавом и содержит примеси металлов, способных вытеснять водород с молекулы воды или кислот. В этих условиях, ингибиторы, которые способны сорбироваться на поверхности металла и уменьшать площадь контакта с водой способствуют его защите от коррозии. Лучшими в этом случае являются ГМФNa, НТМФК и гипан.

Таблица 3.13 – Оценка влияния ингибиторов на степень защиты от коррозии меди М2 в водопроводной воде (рН=7,9; Щ=4,8 мг-экв/дм³; Ж=7,8 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=6,1 мг-экв/дм³) при t=90 °С, τ=6 часов

Ингибитор	Доза, мг/дм ³	V, г·м ² /ч	V', мм/год	j	Z, %
1	2	3	4	5	6
ОЭДФК	0	0,0892	0,0872	–	–
	10	0,1280	0,1249	0,70	<0,00
	20	0,0588	0,0380	2,30	56,37
	50	0,0299	0,0633	1,38	27,33
	100	0,0405	0,0391	2,23	55,20
ГМФNa	0	0,0892	0,0872	–	–
	10	0,0489	0,0477	1,83	45,30
	20	0,0389	0,0380	2,29	56,39
	50	0,0356	0,0341	2,56	60,86
	100	0,0642	0,0623	1,40	28,52
НТМФК	0	0,0892	0,0872	–	–
	10	0,0692	0,0676	1,29	22,42
	20	0,0334	0,0380	2,29	56,38
	50	0,0656	0,0653	1,34	25,09
	100	0,0575	0,0563	1,55	35,40

Продолжение таблицы 3.13

1	2	3	4	5	6
ТПФNa	0	0,0892	0,0872	–	–
	10	0,0608	0,0596	1,46	31,60
	20	0,0759	0,0692	1,26	20,63
	50	0,0637	0,0633	1,38	27,33
	100	0,1214	0,1181	0,74	<0,00
Гипан	0	0,0892	0,0872	–	–
	10	0,0612	0,0599	1,46	31,32
	20	0,0492	0,0481	1,81	44,84
	50	0,0505	0,0536	1,63	38,50
	100	0,0476	0,0465	1,87	46,61
ОЭДФК; Na ₂ S ₂ O ₃	0	0,0892	0,0872	–	–
	10;10	0,1583	0,1547	0,56	<0,00
	50;10	0,0818	0,0800	1,09	8,26
	100;10	0,1240	0,1213	0,67	<0,00

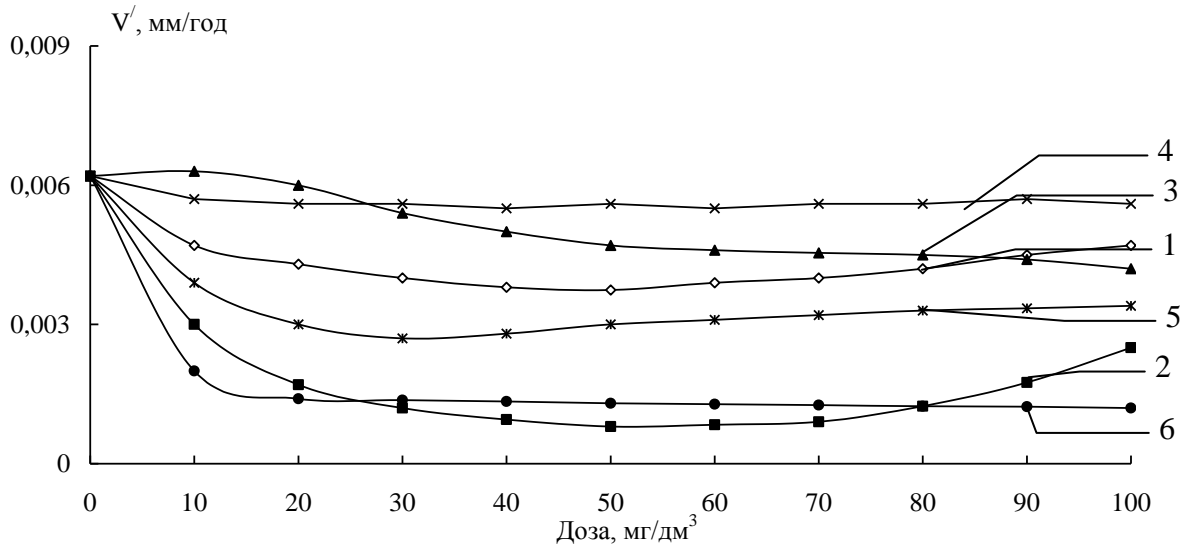
В целом латунь оказалась более стойкой к коррозии, по сравнению со сталью Ст3, однако существенно уступает меди. ГМФNa и гипан являются лучшими ингибиторами коррозии латуни при 18 °С (рисунки 3.9, 3.10).

Высокую эффективность ГМФNa и относительно удовлетворительную эффективность ТПФNa можно объяснить образованием малорастворимых фосфатов на поверхности латуни, так как фосфаты металлов гидрофобизируют поверхность металла при сорбции на его поверхности.

Так ГМФNa уже при дозе 10 мг/дм³ обеспечивал эффективную защиту от коррозии латуни Л2, степень защиты (Z) на уровне 50 %.

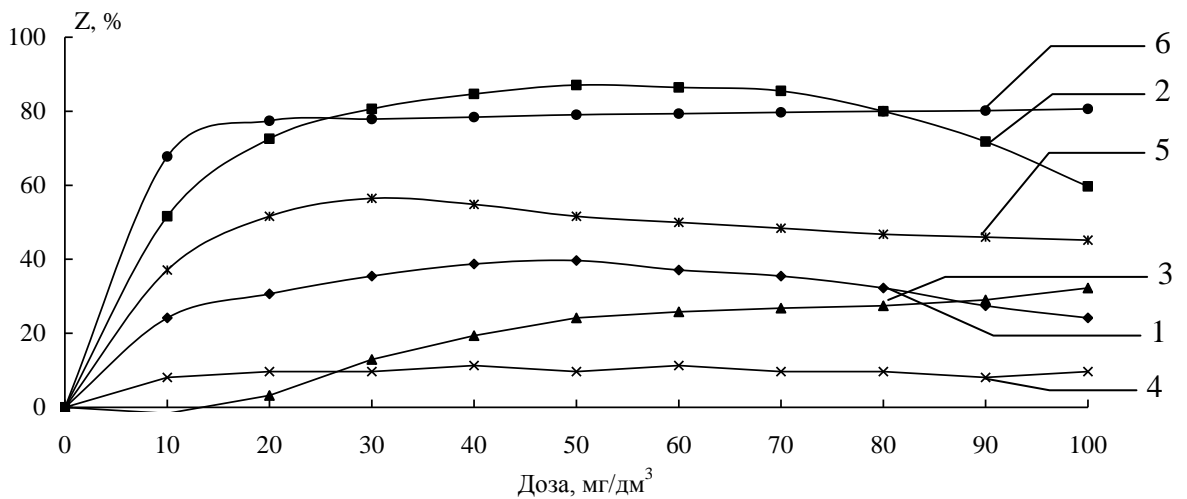
НТМФК и ОЭДФК, наоборот, образуют растворимые фосфаты цинка, что способствует возрастанию скорости коррозии, в присутствии кислорода в воде, растворимость которого достаточно высокая при 18 °С.

При дозе ОЭДФК – 10 мг/дм³, степень защиты от коррозии составляет около 65 %.



1 – ОЭДФК; 2 – ГМФNa; 3 – НТМФК; 4 – ТПФNa, 5 – гипан, 6 – ОЭДФК, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 10 \text{ мг/дм}^3$)

Рисунок 3.9 – Зависимость скорости коррозии латуни Л2 в водопроводной воде ($\text{pH}=7,9$; $\text{Щ}=4,8 \text{ мг-экв/дм}^3$; $\text{Ж}=7,7 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{Mg}^{2+}]=1,7 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{Ca}^{2+}]=6,0 \text{ мг-экв/дм}^3$) от дозы ингибитора при $t=18 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=72$ часа



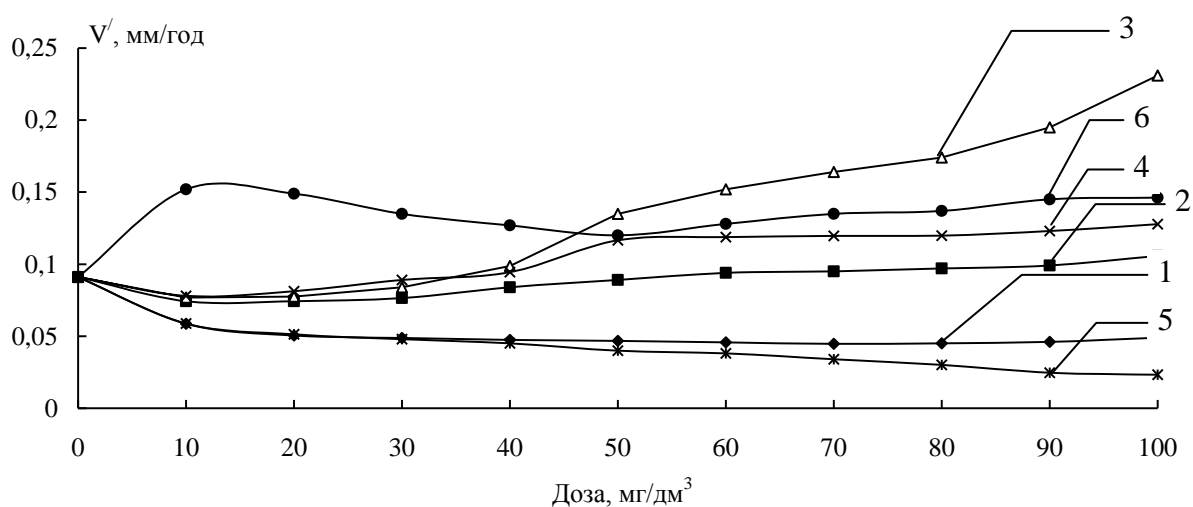
1 – ОЭДФК; 2 – ГМФNa; 3 – НТМФК; 4 – ТПФNa, 5 – гипан, 6 – ОЭДФК, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 10 \text{ мг/дм}^3$)

Рисунок 3.10 – Влияние типа и дозы ингибитора на эффективность защиты от коррозии латуни Л2 в водопроводной воде ($\text{pH}=7,9$; $\text{Щ}=4,8 \text{ мг-экв/дм}^3$; $\text{Ж}=7,7 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{Mg}^{2+}]=1,7 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{Ca}^{2+}]=6,0 \text{ мг-экв/дм}^3$) при $t=18 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=72$ часа

При температуре 90 °С фосфаты оказались малоэффективными ингибиторами (рисунки 3.11, 3.12). Вероятно, в этом случае происходит гидролиз полифосфатов, что существенно снижает их эффективность.

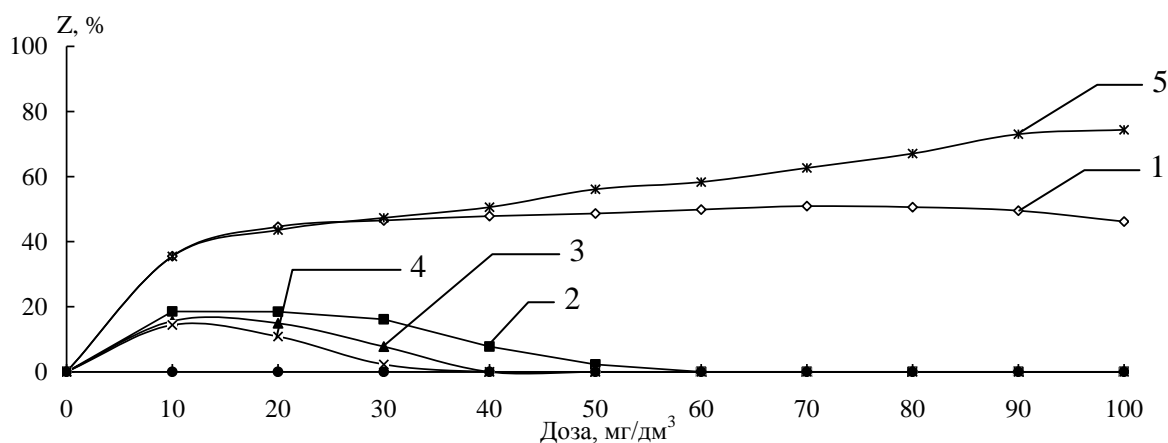
Возможно, что в случае коррозии латуни, как и при коррозии меди, при высоких температурах, когда концентрация кислорода в воде существенно падает, деполяризатором выступает не кислород, а вода. Это подтверждает отсутствие защитного эффекта при использовании тиосульфата натрия, который связывает растворимый в воде кислород.

Защитное действие ОЭДФК при температуре 90 °С обусловлено образованием нерастворимых компонентов с ионами цинка на поверхности латуни, что не характерно для НТМФК. Гипан, при 90 °С, как и при 18 °С способствует гидрофобизации латуни, это приводит к снижению скорости её коррозии в воде.



1 – ОЭДФК; 2 – ГМФNa; 3 – НТМФК; 4 – ТПФNa, 5 – гипан, 6 – ОЭДФК, Na₂S₂O₃ ([Na₂S₂O₃]=10 мг/дм³)

Рисунок 3.11 – Зависимость скорости коррозии латуни Л2 в водопроводной воде (рН=8,0; Щ=4,9 мг-экв/дм³; Ж=7,5 мг-экв/дм³; [Mg²⁺]=1,2 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=5,5 мг-экв/дм³) от дозы ингибитора при t=90 °С, τ=6 часов



1 – ОЭДФК; 2 – ГМФNa; 3 – НТМФК; 4 – ТПФNa, 5 – гипан, 6 – ОЭДФК, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=10 \text{ мг/дм}^3$)

Рисунок 3.12 – Зависимость эффективности защиты от коррозии латуни Л2 в водопроводной воде ($\text{pH}=8,0$; $\text{Щ}=4,9 \text{ мг-экв/дм}^3$; $\text{Ж}=7,5 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{Mg}^{2+}]=1,2 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{Ca}^{2+}]=5,5 \text{ мг-экв/дм}^3$) от дозы и типа ингибитора при $t=90 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=6 \text{ часов}$

Таким образом, из приведенных данных видно, что выбор ингибиторов зависит от металлов, используемых в водооборотных системах, температурного режима, режима аэрации.

3.3 Влияние уровня минерализации воды на эффективность ингибиторов коррозии

Скорость коррозии металлов зависит не только от типа металла, но и от состава воды. Коррозионная агрессивность воды зависит от солесодержания, pH среды, условий аэрации, катионного и анионного состава солей, растворенных в воде, и от ряда других факторов. Содержание растворимых солей (щелочных металлов, магния) в оборотной воде возрастает пропорционально коэффициенту ее упаривания. При этом увеличивается и коррозионная активность воды, причем коррозия материалов теплообменных систем в мягкой воде, содержащей растворенный кислород, существенно выше, чем в жесткой воде такой же

минерализации, что связано с меньшей буферной емкостью мягких вод. В отсутствие ингибиторов предельное содержание солей в оборотной воде рекомендуется не допускать выше 2 г/дм³.

Регулировать коррозионную активность воды можно путем корректирования ее минерального состава, что достаточно сложно и экономически не выгодно, или при использовании ингибиторов коррозии.

Несмотря на то, что процессы коррозии металлов в воде изучаются достаточно давно и описаны во многих работах, монографиях, пособиях, на сегодня нет четких рекомендаций по выбору средств защиты металлов от коррозии в зависимости от характеристик воды.

Поэтому нами были проведены исследования по определению коррозионной активности разных водных сред и по определению эффективности ингибиторов коррозии металлов в этих средах.

Как среды использовали дистиллированную воду, севастопольскую водопроводную воду и натрий–катионированную воду. Результаты определения скорости коррозии стали Ст3 в дистиллированной воде приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Зависимость скорости коррозии стали Ст3 в дистиллированной воде от температуры, типа и дозы ингибитора

Ингибитор	Доза ингибитора, мг/дм ³	V, г·м ² /час	V, мм/год	j	Z, %
1	2	3	4	5	6
t=18 °C τ=72 часа					
НТМФК	0	0,0403	0,0456	–	–
	5	0,0571	0,0636	0,72	<0
	10;2	0,0390	0,0434	1,05	4,8
	15;2	0,0362	0,0403	1,13	11,5
НТМФК; Zn ²⁺	0	0,0403	0,0456	–	–
	5;2	0,0418	0,0466	0,98	<0
	10	0,0292	0,0325	1,40	27,5
	15	0,0234	0,0260	1,75	42,9
Na ₂ SO ₃	0	0,0403	0,0456	–	–
	50	0,0376	0,0417	1,09	8,2

Продолжение таблицы 3.14

1	2	3	4	5	6
Na_2SO_3	100	0,0381	0,0423	1,08	7,4
$t=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\tau=18$ часов					
НТМФК	0	0,4615	0,5138	–	–
	5	0,4373	0,4853	1,06	5,2
	10	0,4006	0,4459	1,15	13,2
	15	0,4118	0,4578	1,12	10,7
НТМФК; Zn^{2+}	0	0,4615	0,5138	–	–
	5;2	0,4216	0,4699	1,09	8,5
	10;2	0,3858	0,4294	1,20	16,5
	15;2	0,3405	0,3787	1,36	26,5
Na_2SO_3	0	0,4615	0,5138	–	–
	50	0,3058	0,3408	1,50	33,3
	100	0,2492	0,2777	1,85	45,9

Как ингибиторы были использованы нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТМФК), композиция НТМФК с сульфатом цинка и сульфит натрия.

Как видно из таблицы 3.14, эффективность ингибиторов при $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ в дистиллированной воде была весьма незначительной при относительно невысокой скорости коррозии металла в необработанной воде.

Вероятно, в этом случае концентрация кислорода недостаточна, чтобы образовать пассивационную пленку на поверхности металла и достаточна, для протекания коррозии с относительно невысокой скоростью.

Неэффективным было использование сульфита натрия. Очевидно, что при данной температуре диффузия кислорода в воду и к металлу проходит быстрее, чем его восстановление сульфитом натрия, поэтому последний при использованных концентрациях практически не влияет на коррозию стали. При $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда растворимость кислорода в воде весьма ограничена, а скорость его восстановления сульфитом возрастает, использование последнего позволяет в 1,5 – 1,8 раза снизить скорость коррозии.

Снижение эффективности НТМФК при повышенной температуре можно объяснить снижением концентрации кислорода и устойчивости пассивной пленки.

Подобную картину наблюдали и при изучении коррозии в водопроводной воде (рисунки 3.5 – 3.8). В данном случае скорость коррозии ниже, чем в дистиллированной из-за достаточно высокой концентрации катионов жесткости.

Натрий-катионированная вода является более коррозионноактивной по сравнению с дистиллированной и водопроводной водой (таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Оценка влияния температуры, типа и дозы ингибитора на коррозионную активность натрий-катионированной водопроводной воды

Ингибитор	Доза ингибитора, мг/дм ³	V, г·м ² /час	V, мм/год	j	Z, %
1	2	3	4	5	6
t=18 °C τ=72 часа					
НТМФК	0	0,0508	0,0565	–	–
	5	0,0447	0,0447	1,26	20,63
	10	0,0304	0,0338	1,67	40,12
	15	0,0218	0,0424	1,33	24,81
НТМФК; Zn ²⁺	5;2	0,0514	0,0572	0,99	<0
	10;2	0,0195	0,0218	2,60	61,54
	15;2	0,0276	0,0308	1,86	46,24
Na ₂ SO ₃	50	0,0420	0,0466	1,21	16,67
	100	0,0380	0,0424	1,33	24,81
t=90 °C τ=18 часов					
НТМФК	0	0,4727	0,5200	–	–
	5	0,4824	0,5306	0,98	<0
	10	0,5138	0,5652	0,92	<0
	15	0,4459	0,4906	1,06	5,48
НТМФК; Zn ²⁺	5;2	0,3426	0,3768	1,38	27,00
	10;2	0,3476	0,3824	1,36	26,47
	15;2	0,3401	0,3741	1,39	28,06
Na ₂ SO ₃	50	0,2955	0,3250	1,60	37,50
	100	0,2626	0,2888	1,79	44,13

О влиянии хлоридов на скорость коррозии стали Ст3 можно судить по данным приведенным в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Влияние концентрации анионов на скорость коррозии стали

Ст3

Тип воды	t, °С	τ, час	[Cl ⁻], мг/дм ³	V, г·м ² /час	V', мм/год
Дистиллированная	18	72	–	0,0403	0,0456
	90	18	–	0,4615	0,5138
	18	168	500	0,0436	0,0485
	90	18	500	0,6208	0,6920
Водопроводная	18	72	–	0,0306	0,0340
	90	18	–	0,4268	0,4751
	18	168	500	0,0421	0,0468
	90	18	500	0,5336	0,5976
Натрий- катионированная	18	72	–	0,0508	0,0565
	90	18	–	0,4642	0,5200
	18	168	500	0,0550	0,0646
	90	18	500	0,6728	0,7495

При повышении концентрации хлоридов до 500 мг/дм³ существенного увеличения скорости коррозии не отмечено. Не отмечено существенного повышения скорости коррозии и при содержании хлоридов и сульфатов по 500 мг/дм³ (минерализация достигала 1500 – 1750 мг/дм³) (таблица 3.17). Поэтому эффективность использованных ингибиторов коррозии была достаточно высокой.

Вероятно, в данном случае пассивационная кислородная пленка на поверхности стали еще достаточно стабильна в присутствии ингибиторов. Так, при использовании НТМФК индивидуально и в композиции с цинком отмечено снижение скорости коррозии в 2 – 5 раз, хотя и без этого она была на уровне 0,03 – 0,06 мм/год. Эффект можно объяснить стабилизацией пассивирующей пленки ингибитором.

Высокую эффективность защиты при использовании сульфита натрия можно объяснить тем, что в данных условиях происходит эффективное восстановление кислорода, что в целом приводит к снижению его концентрации в воде и скорости окисления железа.

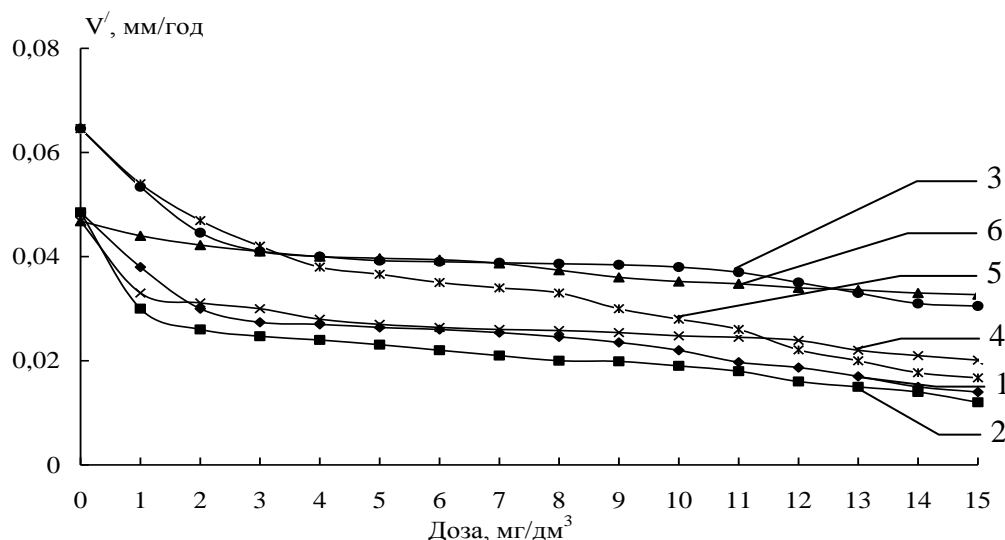
Таблица 3.17 – Оценка эффективности ингибиторов коррозии стали в воде при повышенном содержании хлоридов и сульфатов ($t=18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=72$ часа)

Вода	Ингибитор	Доза ингибитора мг/дм ³	Концентрация, мг/дм ³		V, г·м ² /час	V, мм/год	j	Z, %
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻				
Дистиллированная	–	–	250	250	0,0435	0,0487	–	–
	–	–	500	500	0,0441	0,0499	–	–
	НТМФК; Zn ²⁺	15;2	250	250	0,0171	0,0189	2,57	61,1
		15;2	500	500	0,0111	0,0124	4,02	75,1
	Na ₂ SO ₃	100	250	250	0,0097	0,0109	4,46	77,5
		100	500	500	0,0331	0,0350	1,43	30,1
Водопроводная	–	–	250	250	0,0360	0,0340	–	–
	–	–	500	500	0,0373	0,0352	–	–
	НТМФК	15	250	250	0,0047	0,0052	7,80	87,2
		15	500	500	0,0093	0,0103	4,10	75,4
	НТМФК; Zn ²⁺	15;2	250	250	0,0081	0,0090	4,50	77,8
		15;2	500	500	0,0059	0,0066	6,10	84,0
	Na ₂ SO ₃	100	250	250	0,0041	0,0046	8,80	88,9
		100	500	500	0,0045	0,0050	8,10	87,7
Натрий-катионированная	–	–	250	250	0,0528	0,0591	–	–
	–	–	500	500	0,0547	0,0613	–	–
	НТМФК	15	250	250	0,0124	0,0138	4,28	77,0
		15	500	500	0,0113	0,0126	4,86	79,4
	НТМФК; Zn ²⁺	15;2	250	250	0,0139	0,0155	3,81	74,0
		15;2	500	500	0,0145	0,0163	3,76	73,4
	Na ₂ SO ₃	50	250	250	0,0133	0,0148	3,92	74,9
		50	500	500	0,0192	0,0214	2,86	65,0
		100	250	250	0,0175	0,0196	3,02	66,9
		100	500	500	0,0185	0,0207	2,96	66,2

Эффективность ингибиторов снижается при переходе от водопроводной к дистиллированной и натрий-катионированной воде. Это можно объяснить более высокой прочностью стабилизационной пленки на поверхности стали в присутствии ионов жесткости и ингибиторов.

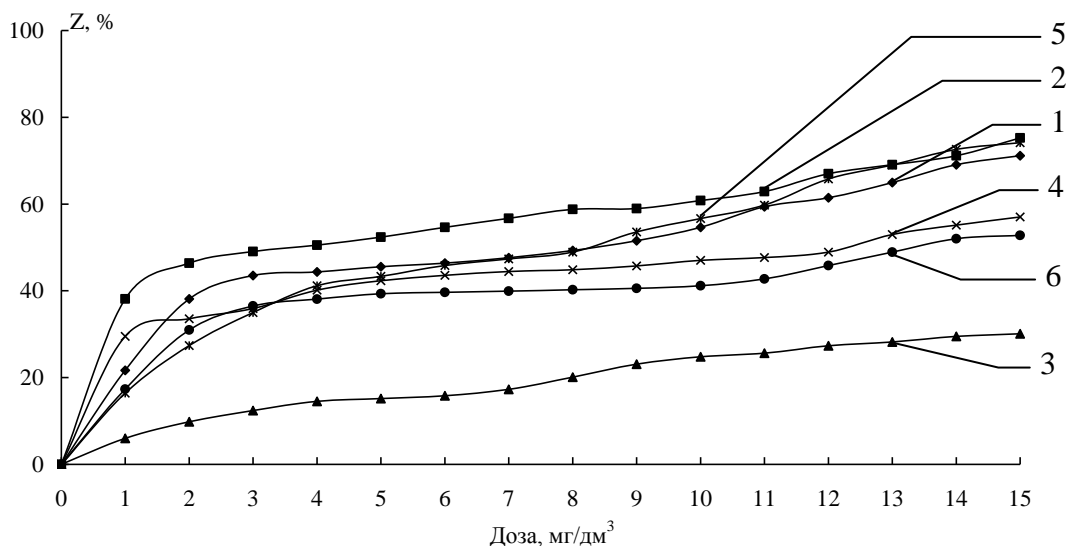
Предположение о том, что защитное действие фосфоновой кислоты остается достаточно высоким в присутствии хлорид-анионов при концентрациях до 500 мг/дм³ и минерализации до 750 мг/дм³ подтверждено результатами

полученными, при использовании растворов, содержащих хлориды (рисунки 3.13–3.16).



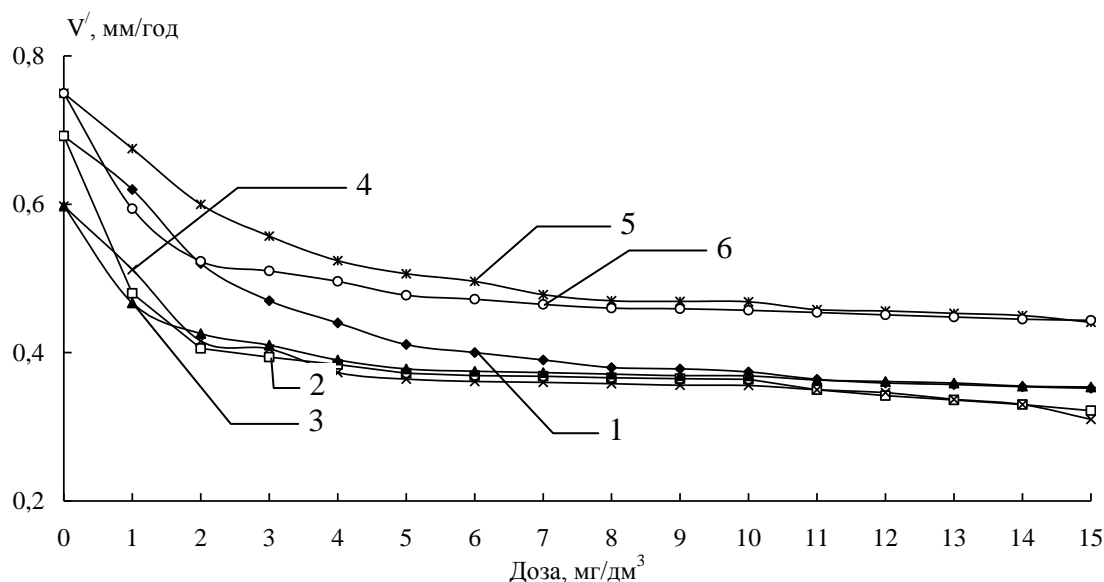
НТМФК – 1;3;5; НТМФК, Zn ($[Zn^{2+}] = 2 \text{ мг/дм}^3$) – 2; 4; 6; вода:
дистиллированная – 1; 2; водопроводная – 3; 4; натрий-катионированная – 5; 6

Рисунок 3.13 – Зависимость скорости коррозии стали Ст3 в воде ($t = 18 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 168$ часов, $[Cl^-] = 500 \text{ мг/дм}^3$) от дозы ингибитора



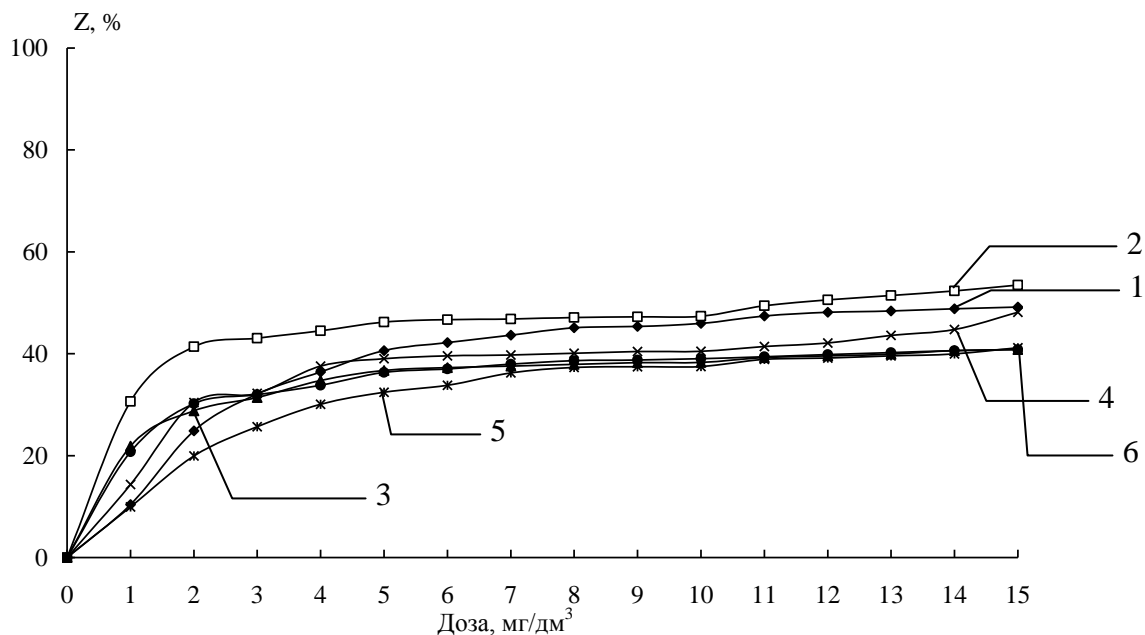
НТМФК – 1; 3; 5; НТМФК, Zn ($[Zn^{2+}] = 2 \text{ мг/дм}^3$) – 2;4 ;6; вода:
дистиллированная – 1; 2; водопроводная – 3; 4; натрий-катионированная – 5; 6

Рисунок 3.14 – Зависимость степени защиты от коррозии стали Ст3 в воде ($t = 18 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 168$ часов, $[Cl^-] = 500 \text{ мг/дм}^3$) от дозы ингибитора



НТМФК – 1; 3; 5; НТМФК, Zn ($[Zn^{2+}] = 2 \text{ мг/дм}^3$) – 2; 4; 6; вода:
 дистиллированная – 1; 2; водопроводная – 3; 4; натрий-катионированная – 5; 6

Рисунок 3.15 – Влияние дозы ингибитора на скорость коррозии стали Ст3 в воде ($t = 90^\circ \text{C}$, $\tau = 18$ часов, $[Cl^-] = 500 \text{ мг/дм}^3$.)



НТМФК – 1; 3; 5; НТМФК, Zn ($[Zn^{2+}] = 2 \text{ мг/дм}^3$) – 2; 4; 6; вода:
 дистиллированная – 1; 2; водопроводная – 3; 4; натрий-катионированная – 5; 6

Рисунок 3.16 – Зависимость степени защиты от коррозии стали Ст3 в воде ($t = 90^\circ \text{C}$, $\tau = 18$ часов, $[Cl^-] = 500 \text{ мг/дм}^3$) от дозы ингибитора

Как видно из рисунков 3.13–3.16, НТМФК повышает эффективность защиты стали от коррозии при концентрации хлоридов в дистиллированной воде на уровне 500 мг/дм^3 , как при температуре $18 \text{ }^\circ\text{C}$ так и при $90 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом эффективность возрастает с увеличением дозы ингибитора и при использовании его в композиции с ионами цинка. Подобный эффект отмечен и при использовании ингибитора в водопроводной воде с концентрацией хлоридов 500 мг/дм^3 . В натрий-катионированной воде с концентрацией хлоридов 500 мг/дм^3 использование ионов цинка не привело к существенному повышению эффективности ингибитора. Видимо, концентрация катионов цинка для подавления дестабилизирующего действия анионов на пассивационную пленку была недостаточной.

В целом, использование НТМФК для защиты стали Ст3 от коррозии при уровне минерализации до 1750 мг/дм^3 было эффективным.

3.4 Оценка эффективности ингибиторов на основе сульфонов и диметилфосфиновой кислоты при защите металлов от коррозии

Лучшие из полученных стабилизаторов накипеобразования на основе метилсульфонатов интересно было оценить как ингибиторы коррозии металлов.

Результаты по оценке эффективности синтезированных ингибиторов (I–III) для защиты стали Ст3, меди М2, латуни Л2 в воде приведены в таблицах 3.18–3.20.

Как видно из таблицы 3.18, натриевая соль диметилсульфонат фосфиновой кислоты является эффективным ингибитором для всех исследуемых металлов. При этом в композиции с цинком эффективность ее увеличивается. Так, для стали Ст3 при дозе ингибитора (I) – 10 мг/дм^3 и цинка Zn^{2+} – 2 мг/дм^3 степень защиты составляет – 94 %, для меди М2 при дозе ингибитора (I) – 10 мг/дм^3 и цинка Zn^{2+} – 2 мг/дм^3 степень защиты составляет – 56,2 %, для латуни Л2 при дозе

ингибитора (I) – 10 мг/дм³ и цинка Zn²⁺ – 2 мг/дм³ степень защиты составляет – 17,3 %.

Таблица 3.18 – Оценка влияния НДМСФК (I) на скорость коррозии стали Ст3, меди М2, латуни Л2 в водопроводной воде (t=18 °С, τ=168 часов)

Ингибитор	Доза, мг/дм ³	V, г·м ² /час	V', мм/год	j	Z, %
Сталь 3 (Ст3)					
НДМСФК (I)	0,0	0,0390	0,0435	–	–
	1,0	0,0338	0,0436	1,00	0,0
	2,0	0,0255	0,0329	1,32	24,2
	5,0	0,0102	0,0132	3,28	69,5
	10,0	0,0086	0,0111	3,93	74,6
НДМСФК (I); Zn ²⁺	0,0	0,0390	0,0435	–	–
	1,0;2,0	0,0110	0,0141	3,08	67,5
	2,0;2,0	0,0061	0,0079	5,51	81,9
	5,0;2,0	0,0053	0,0068	6,40	84,4
	10,0;2,0	0,0020	0,0026	16,54	94,0
Латунь (Л2)					
НДМСФК (I)	0,0	0,0066	0,0068	–	–
	1,0	0,0037	0,0039	1,76	43,3
	2,0	0,0033	0,0035	1,94	48,5
	5,0	0,0031	0,0033	2,08	51,8
	10,0	0,0030	0,0031	2,17	53,9
НДМСФК (I); Zn ²⁺	0,0	0,0066	0,0068	–	–
	1,0;2,0	0,0054	0,0056	1,21	17,3
	2,0;2,0	0,0019	0,0019	3,42	70,7
	5,0;2,0	0,0018	0,0018	3,63	72,4
	10,0;2,0	0,0013	0,0014	4,79	79,1
Медь (М2)					
НДМСФК (I)	0,0	0,0053	0,0052	–	–
	1,0	0,0034	0,0033	1,57	36,3
	2,0	0,0030	0,0029	1,75	42,8
	5,0	0,0026	0,0025	2,05	51,2
	10,0	0,0021	0,0020	2,60	61,5
НДМСФК (I); Zn ²⁺	0,0	0,0053	0,0052	–	–
	1,0;2,0	0,0023	0,0022	2,30	56,2
	2,0;2,0	0,0021	0,0020	2,60	61,5
	5,0;2,0	0,0011	0,0010	5,20	80,8
	10,0;2,0	0,0006	0,0006	8,67	88,5

В таблице 3.19 приведены результаты исследований влияния ТМСТК (III) на защиту от коррозии исследуемых металлов в водопроводной воде.

Таблица 3.19 – Оценка влияния ТМСТК (III) на скорость коррозии стали Ст3, меди М2, латуни Л2 в водопроводной воде (t=18 °С, τ=168 часов)

Ингибитор	Доза, мг/дм ³	V, м ² /час	V', мм/год	j	Z, %
Сталь 3 (Ст3)					
ТМСТК (III)	0,0	0,0390	0,0435	–	–
	1,0	0,0601	0,0668	0,65	<0
	2,0	0,0539	0,0599	0,73	<0
	5,0	0,0389	0,0434	1,00	<0
	10,0	0,0309	0,0344	1,27	21,3
ТМСТК (III); Zn ²⁺	0,0;0,0	0,0390	0,0435	–	–
	1,0;2,0	0,0594	0,0661	0,66	<0
	2,0;2,0	0,0535	0,0596	0,73	<0
	5,0;2,0	0,0369	0,0410	1,06	0,1
	10,0;2,0	0,0292	0,0325	1,33	25,0
Латунь (Л2)					
ТМСТК (III)	0,0	0,0066	0,0068	–	–
	1,0	0,0061	0,0063	1,06	5,5
	2,0	0,0055	0,0057	1,17	14,5
	5,0	0,0052	0,0054	1,23	18,7
	10,0	0,0051	0,0053	1,26	20,3
ТМСТК (III); Zn ²⁺	0,0	0,0066	0,0068	–	–
	1,0;2,0	0,0060	0,0062	1,08	7,3
	2,0;2,0	0,0051	0,0052	1,27	21,4
	5,0;2,0	0,0042	0,0043	1,54	35,1
	10,0;2,0	0,0036	0,0037	1,78	43,8
Медь (М2)					
ТМСТК (III)	0,0	0,0053	0,0052	–	–
	1,0	0,0052	0,0051	1,01	0,7
	2,0	0,0050	0,0049	1,04	4,2
	5,0	0,0036	0,0035	1,47	32,0
	10,0	0,0030	0,0029	1,75	43,0
ТМСТК (III); Zn ²⁺	0,0	0,0053	0,0052	–	–
	1,0;2,0	0,0052	0,0051	1,01	1,1
	2,0;2,0	0,0051	0,0049	1,04	3,7
	5,0;2,0	0,0034	0,0033	1,57	36,3
	10,0;2,0	0,0027	0,0026	1,97	49,3

Как видно из таблицы 3.19, тетраметилсульфонат тиокарбамид (ТМСТК) менее эффективен для защиты исследуемых металлов от коррозии. Степень защиты возрастает при использовании его в композиции с цинком. Так, для меди М2 при дозе ингибитора 10 мг/дм³ она достигает 43,01 %, а в композиции с цинком (Zn²⁺) – 49,3 %.

Тетраметилсульфонат карбамид (ТМСК) (таблица 3.20) был не эффективен для защиты стали Ст3 от коррозии, но обеспечивал защиту от коррозии латуни Л2 и меди М2. Так, для меди при его дозе 10мг/дм³ степень защиты составляет 80,4 %, а для латуни при той же дозе ингибитора – 81,4 %.

Таблица 3.20 – Оценка влияния ТМСК (II) на скорость коррозии стали Ст3, меди М2, латуни Л2 в водопроводной воде (t=18 °С, τ=168 часов)

Доза, мг/дм ³	V, г·м ² /час	V', мм/год	j	Z, %
Сталь 3 (Ст3)				
0,0	0,0390	0,0435	-	-
1,0	0,0575	0,0640	0,68	<0
2,0	0,0544	0,0606	0,71	<0
5,0	0,0560	0,0623	0,70	<0
10,0	0,0572	0,0636	0,68	<0
Латунь (Л2)				
0,0	0,0066	0,0068	-	-
1,0	0,0012	0,0014	4,85	79,4
2,0	0,0015	0,0018	3,79	73,6
5,0	0,0010	0,0013	5,28	81,1
10,0	0,0009	0,0012	5,39	81,4
Медь (М2)				
0,0	0,0053	0,0052	-	-
1,0	0,0015	0,0015	3,38	70,4
2,0	0,0012	0,0011	4,50	77,8
5,0	0,0012	0,0012	4,49	77,7
10,0	0,0010	0,0010	5,09	80,4

Таким образом, как видно из приведенных результатов, синтезированные вещества на основе метилолсульфонатов, могут быть перспективными стабилизаторами накипеобразования и ингибиторами коррозии металлов.

3.5 Выводы к разделу 3

1. Установлено, что для стабилизационной обработки воды в водооборотных системах для снижения ее коррозионной агрессивности можно использовать как фосфоновые кислоты, так и полифосфаты, а также поликарбонатные кислоты. Выбор ингибиторов зависит от характеристик воды и металлов, используемых в конструкциях водооборотных систем.

2. Разработаны ингибиторы накипеобразования на основе сульфонов мочевины, гуанидина, меламина и сульфаминовой кислоты. Показано, что разработанные ингибиторы накипеобразования на основе метилсульфонатов являются эффективными при упаривании воды ($K_y = 1,5$) при $40\text{ }^\circ\text{C}$. В отдельных случаях стабилизационный эффект достигал 95 – 97 %.

3. Установлено, что натриевая соль диметиленсульфонат фосфиновой кислоты является высокоэффективным ингибитором накипеобразования в водопроводной воде при упаривании воды ($K_y = 1,5 - 2,5$). Показано, что данный реагент является эффективным ингибитором для защиты от коррозии стали Ст3, меди М2, латуни Л2.

4. Показано, что при повышении концентрации хлоридов и сульфатов в воде до 1000 мг/дм^3 , ее коррозионная агрессивность растет незначительно. В данных условиях НТМФК обеспечивает снижение скорости коррозии в 2 – 6 раз при использовании в дозах 2 – 15 мг/дм^3 . Эффективность возрастает при использовании фосфоновой кислоты с цинком.

5. Установлено, что сульфит натрия в присутствии хлоридов и сульфатов обеспечивает снижение скорости коррозии до 57 раз, что свидетельствует о том, что в присутствии анионов коррозия протекает с кислородной деполяризацией.

РАЗДЕЛ 4

ПОДГОТОВКА ВОДЫ ДЛЯ ВОДОБОРОТНЫХ СИСТЕМ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Атомные электростанции и предприятия ядерной промышленности потребляют значительное количество пресной воды. При этом на атомных станциях в прудах-охладителях наблюдается накопление ионов меди вследствие растворения медных или латунных труб конденсаторов. При сбросе воды на продувку в природные водоемы нередко происходит превышение ПДС по ионам меди. Кроме того растет уровень минерализации воды. Особенно значительным повышением минерализации воды характеризуются шахтные воды ядерных объектов. Они часто загрязнены соединениями урана и другими токсичными веществами. При сегодняшних очень жестких нормативах на сброс концентрации ионов меди, соединений урана и других тяжелых металлов в сбрасываемой воде необходимо снизить на столько, что очистка воды до допустимых уровней может быть очень дорогой. Поэтому целесообразно переходить к замкнутым системам охлаждения. Это возможно при эффективном умягчении подпиточной воды, что позволит сократить до минимума сброс воды на продувку систем, а в отдельных случаях избежать сброса продувочных вод в природные объекты. Эффективная очистка шахтных вод от сульфатов, глубокое их умягчение позволят использовать эти воды повторно в производстве, на энергетических объектах. Поэтому исследования в данном разделе направлены на разработку эффективных методов умягчения воды с одновременной очисткой ее от сульфатов, ионов тяжелых металлов, соединений урана.

В целом это даст возможность снизить уровень минерализации природных и сточных вод, повысить их стабильность по отношению к осадкоотложениям, что позволит широко внедрять замкнутые системы водопользования в ядерной отрасли.

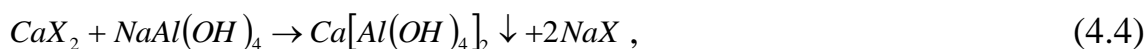
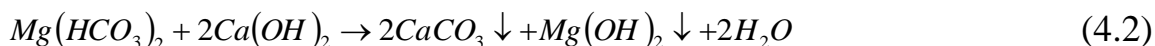
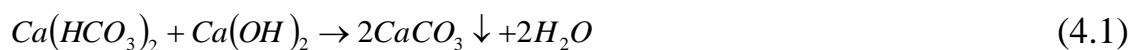
4.1 Оценка эффективности реагентов при умягчении воды

Процессы умягчения воды достаточно широко используются при кондиционировании воды в энергетике и промышленности. Реагентное умягчение воды используют на первой стадии химводоочистки. При использовании умягченной воды в системах охлаждения возможен переход от открытых систем к замкнутым водоциркуляционным системам, что обеспечивает рациональное использование воды в энергетике. При этом нет необходимости в сбросе воды на продувку систем, потому что умягченная вода является достаточно стабильной по отношению к накипеобразованию. При сокращении сброса воды на продувку резко сокращается забор природной воды для подпитки систем, что в целом снижает антропогенную нагрузку на природные водоемы.

Следует отметить, что при подготовке энергетической воды и при подготовке воды для подпитки систем охлаждения производительность станций водоподготовки должна быть достаточно высокой, поэтому немного методов в данном случае могут сравниться с реагентным умягчением воды. При этом при реагентном кондиционировании воды не образуются жидкие отходы, как при ионном обмене или обратном осмосе, а образуются нетоксичные осадки, которые легко утилизировать. Осветление умягченной воды, как правило, осуществляется в две стадии – при отстаивании воды и при ее фильтровании [137].

Известно, что при умягчении воды наряду с известью применяется щелочь и сода, а для повышения эффективности процессов используют фосфат и гидроксоалюминат натрия [138]. Эффективность данных реагентов была оценена при умягчении водопроводной воды.

Недостатком рассмотренных процессов является значительный расход реагентов. При использовании разных реагентов для доведения заданного уровня рН расход этих реагентов будет различным. Протекание процессов умягчения (реакции (4.1)–(4.4)) приводит к значительному повышению рН, при передозировке реагентов.



где X – анион: Cl^- ; NO_3^- ; $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$.

Следует отметить, что контролировать процессы, описанные реакциями (4.1)–(4.4), по уровню pH практически невозможно. Поэтому определять эффективность умягчения воды лучше при контроле расхода реагентов.

Таблица 4.1 – Зависимость эффективности умягчения водопроводной воды (pH=7,58; Щ=4,4 мг-экв/дм³; Ж=7,8 мг-экв/дм³; $[Mg^{2+}]$ =1,2 мг-экв/дм³; $[Ca^{2+}]$ =6,6 мг-экв/дм³) от дозы извести и сульфата железа (II) (τ =2 часа)

Доза СаО	Доза FeSO ₄	pH		Ж _{ост}	Щ _{ост}	Z _ж , %
		нач	ост			
мг-экв/дм ³				мг-экв/дм ³		
6,24	0,0	9,50	8,92	3,8	0,42	51,28
	0,1	9,47	8,81	3,8	0,35	51,28
	0,2	9,42	8,78	3,8	0,21	51,28
7,02	0,0	10,00	9,40	3,6	0,47	53,85
	0,1	9,90	8,75	3,6	0,36	53,85
	0,2	9,80	8,67	3,4	0,24	56,41
7,80	0,0	10,50	9,83	3,4	0,49	56,41
	0,1	10,40	8,95	3,4	0,40	56,41
	0,2	10,30	8,84	3,2	0,27	58,97

Как видно из данных, приведенных в таблице 4.1, при использовании извести эффективность умягчения водопроводной воды довольно низкая и мало зависит от расхода извести в пределах от 6,24 до 7,80 мг-экв/дм³.

Расход извести в расчетах исходит из содержания активного вещества – СаО.

Низкую эффективность процесса в этом случае можно объяснить значительным содержанием кальция в воде и низкой щелочностью, т.е. низким содержанием карбонат-ионов. Вероятно, именно этим можно объяснить значительное снижение остаточной щелочности воды. В определенной степени снижению щелочности воды способствует добавление коагулянта, который к тому же повышает эффективность осветления воды. Практически полное осаждение взвеси при использовании сульфата железа происходит в течении 0,5 часа, тогда как без его применения осветление занимает не менее 1,5 часа.

Применение в качестве коагулянта гидроксоалюмината натрия (таблица 4.2) позволяет существенно повысить эффективность умягчения, однако осветление воды в данном случае происходит медленнее (около 2^x часов) и условный объем осадка при этом возрастает почти в двое. Объясняется это увеличением количества осадков при повышении эффективности умягчения. Так как остаточное количество ионов кальция осаждается из воды гидроксоалюминатом натрия (реакция (4.4)), то повышение эффективности умягчения воды происходит при увеличении расхода гидроксоалюмината натрия. Незначительно повышается эффективность умягчения и при повышении расхода извести.

Следует отметить, что гидроксоалюминат натрия редко используется в процессах водоподготовки и водоочистки. Обусловлено это не дефицитом этого вещества, так как его производство является многотоннажным при получении глинозема в производстве алюминия, а нестойкостью его концентрированных растворов. Однако на сегодня разработаны стабильные композиции на основе гидроксоалюмината натрия [139]. Поэтому применение данного коагулянта в процессах умягчения воды является весьма перспективным. В данном случае его использование позволило повысить эффективность умягчения воды в 3,5–5,5 раза (от 52 до 86–92 %).

При очистке вод с большим содержанием магния эффективность умягчения можно повысить при увеличении расхода извести при осаждении избытка кальция с помощью гидроксоалюмината натрия.

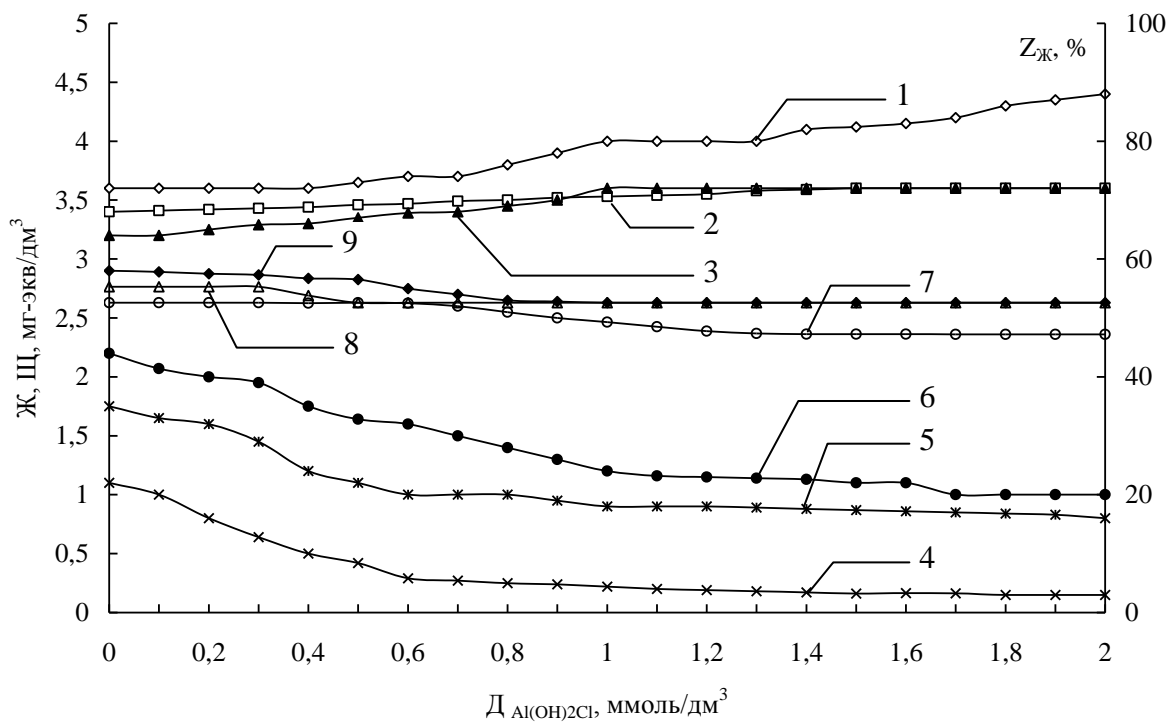
Недостатком процесса, основанного на применении гидроксоалюмината натрия, является увеличение остаточной щелочности воды (таблица 4.2). Ее можно реализовать соотношением реагентов, а также при использовании магнезита [140].

Таблица 4.2 – Изменение эффективности умягчения водопроводной воды (рН=7,82; Щ=4,4 мг-экв/дм³; Ж=7,6 мг-экв/дм³; [Mg²⁺]=1,2 мг-экв/дм³; [Ca²⁺]=6,4 мг-экв/дм³) в зависимости от дозы извести и гидроксоалюмината натрия (τ=2 часа)

Доза СаО	Доза Na[Al(OH) ₄] мг-экв/дм ³	рН		Ж _{ост} мг-экв/дм ³	Щ _{ост} мг-экв/дм ³	Z _ж , %
		нач	ост			
6,08	0,0	9,50	8,92	3,6	0,4	52,63
	0,1	9,50	8,95	3,5	0,4	53,94
	0,3	9,55	9,08	3,2	0,6	57,89
	0,5	9,60	9,14	3,0	0,8	60,52
	1,0	9,72	9,33	2,1	1,4	72,37
	2,0	9,99	9,62	1,0	3,6	86,84
6,84	0,0	10,00	9,40	3,4	0,6	55,26
	0,1	10,04	9,50	3,3	0,6	56,57
	0,3	10,05	9,56	3,2	0,6	57,89
	0,5	10,08	9,60	2,8	1,2	63,16
	1,0	10,10	9,65	1,8	2,2	76,31
	2,0	10,24	9,72	0,8	4,0	89,47
7,60	0,0	10,50	9,83	3,2	0,8	57,89
	0,1	10,60	10,01	3,1	0,9	59,21
	0,3	10,70	10,06	3,0	1,2	60,53
	0,5	10,80	10,08	2,5	2,0	67,16
	1,0	11,00	10,12	1,0	3,2	86,84
	2,0	11,07	10,35	0,6	5,4	92,11

Как видно из таблицы 4.2, гидроксоалюминат натрия эффективно связывает ионы кальция при высоких значениях рН (рН>11), при этом после умягчения рН снижается до 10,12–10,35.

Для решения задачи снижения остаточной щелочности воды при ее известковании использовали 2/3 гидроксохлорид алюминия (2/3 ГОХА) (рисунки 4.1, 4.2).

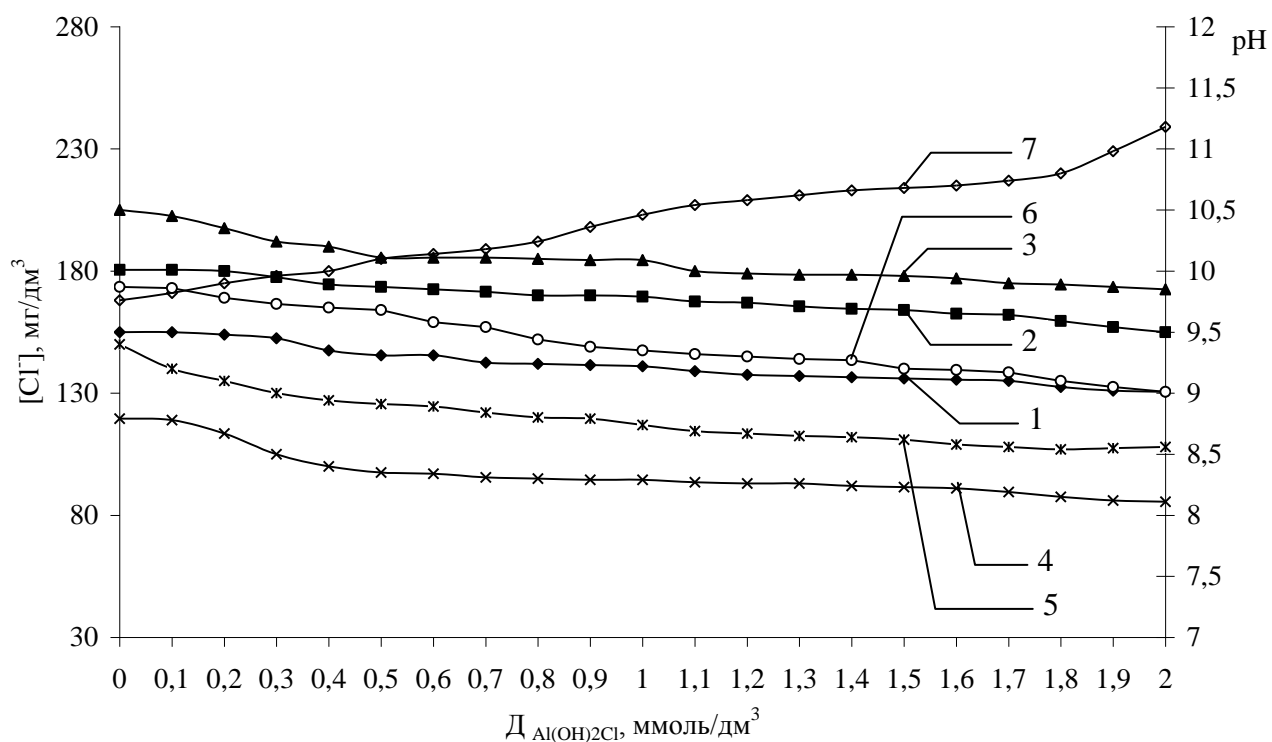


Ж – 1;2;3; Щ – 4;5;6; Z – 7;8;9; D_{CaO} , мг-экв/дм³: 6,08 – 1;4;7; 6,84 – 2;5;8; 7,60 – 3;6;9.

Рисунок 4.1 – Зависимость остаточной жесткости, щелочности и степени умягчения ($Z_{ж}$) водопроводной воды ($pH=7,82$; $Щ=4,4$ мг-экв/дм³; $Ж=7,6$ мг-экв/дм³, $[Cl^-]=168$ мг/дм³) от расхода 2/3 ГОХА и извести

В данном случае предполагалось, что при добавлении коагулянта в раствор после извести произойдет гидролиз коагулянта с образованием гидроксида алюминия, который при высоких значениях pH перейдет в гидроксоалюминат. Последний будет связывать ионы кальция. Однако, как видно с рисунков при pH 9,5–10,5 эффективность умягчения воды невысокая. Вероятно, в данных условиях гидроксоалюминат кальция не образуется и не влияет на эффективность умягчения воды (рисунок 4.1). При повышении дозы коагулянта происходит снижение pH среды (рисунок 4.2), что также приводит к снижению

эффективности умягчения воды. Концентрация хлоридов растет пропорционально расходу коагулянта.



pH: начальная – 1;2;3; остаточная – 4;5;6; $[Cl^-]$ – 7; D_{CaO} , мг-экв/дм³: 6,08 – 1;4;7; 6,84 – 2;5; 7,60 – 3;6.

Рисунок 4.2 – Зависимость pH, концентрации хлоридов в водопроводной воде ($pH=7,82$; $Щ=4,4$ мг-экв/дм³; $Ж=7,6$ мг-экв/дм³, $[Cl^-]=168$ мг/дм³) от дозы 2/3 ГОХА и расхода извести

Часто в водооборотных системах атомных электростанций вследствие растворения латунных или медных труб конденсаторов в воду попадают ионы меди. Очистка оборотных вод от меди сегодня является сложной и острой проблемой. Известно, что гидроксоалюминат натрия обеспечивает эффективное связывание ионов меди в водной среде, особенно при повышенных значениях pH [141]. Поэтому была проведена оценка эффективности очистки модельного раствора от ионов меди при его умягчении. Модельный раствор получили при растворении сульфата меди в водопроводной воде.

Таблица 4.3 – Зависимость эффективности умягчения модельного раствора (рН=7,75; Щ=4,4 мг-экв/дм³; Ж=7,7 мг-экв/дм³; [Cu²⁺]=10 мг/дм³) от дозы извести и гидроксоалюмината натрия (τ=2 часа)

Доза СаО ₃ мг-экв/дм ³	Доза Na[Al(OH) ₄], ММОЛЬ/ дм ³	рН		Жост	Щост	[Cu ²⁺], мг/дм ³	Z _ж , %	Z _{Cu²⁺} , %
		нач	ост	мг-экв/дм ³				
6,16	0,0	9,50	8,92	3,8	0,6	3,560	50,65	65,0
	0,1	9,50	8,95	3,7	0,4	0,850	51,95	91,5
	0,3	9,55	9,08	3,4	0,6	0,790	55,84	92,1
	0,5	9,60	9,14	3,0	0,6	0,750	61,03	92,5
	1,0	9,72	9,33	2,2	1,1	0,001	71,40	99,9
	2,0	9,99	9,62	1,1	1,8	0,001	85,70	99,9
6,93	0,0	10,00	9,37	3,6	0,4	2,150	53,25	78,5
	0,1	10,04	9,46	3,2	0,6	0,150	58,44	98,5
	0,3	10,05	9,57	3,1	0,6	0,070	59,74	99,3
	0,5	10,07	9,55	2,9	1,0	0,050	62,34	99,5
	1,0	10,11	9,67	1,4	2,4	0,001	81,80	99,9
	2,0	10,26	9,74	0,7	4,6	0,001	90,90	99,9
7,70	0,0	10,50	9,84	3,4	0,6	1,070	55,84	89,3
	0,1	10,58	10,01	3,2	0,6	0,001	58,44	99,9
	0,3	10,71	10,07	3,1	0,8	0,001	59,74	99,9
	0,5	10,81	10,10	2,3	1,0	0,001	70,10	99,9
	1,0	11,06	10,13	1,1	3,0	0,001	85,71	99,9
	2,0	9,50	8,92	0,5	4,8	0,001	93,50	99,9

Как видно из таблицы 4.3, в данном случае было достигнуто не только эффективное умягчение воды, но и полное выделение ионов меди с воды.

Таким образом, при использовании гидроксоалюмината натрия в качестве коагулянта при известковом умягчении воды можно достичь не только эффективного умягчения воды, но и обеспечить полное выделение ионов меди из воды. Данный процесс целесообразно использовать при очистке воды, взятой из прудов-охладителей электростанций, включая атомные.

4.2 Очистка шахтных вод от урана

4.2.1 Очистка шахтных вод от урана флокуляцией и коагуляцией

Одной из главных проблем водопользования на Украине является неравномерное распределение водных ресурсов. Наиболее развитые промышленные районы, как правило, больше всего страдают от дефицита воды, это касается Донбасса, Крыма, ряда районов центральной и южной части Украины. Одним из способов решения проблемы водообеспечения предприятий и защиты водоемов от загрязнения является повторное использование промышленных сточных вод. В значительной степени это касается использования шахтных вод. Учитывая значительные объемы этих стоков их целесообразно использовать для подпитки водооборотных систем охлаждения. Главной проблемой, которую необходимо при этом решить, является очистка воды от минеральных солей и токсичных примесей. В случае использования шахтных вод добычи урана остро стоит проблема очистки от примесей урана.

Добыча урановой руды в Украине проводится шахтным способом. Уранодобывающие предприятия Украины расположены в Кировоградской, Днепропетровской и Николаевской областях. Добыча урановых руд происходит, в основном, на двух производственных площадках. Это Ингульский и Смолинский рудники, на которых отрабатываются руды в скальных породах подземным способом на глубинах 300–500 м [142].

Добыча урана подземным способом не может производиться без откачки шахтных вод на поверхность. Выдаваемая из шахты вода загрязнена в разной степени взвешенными и коллоидными веществами, растворенными минеральными соединениями, бактериальными примесями, естественными радионуклидами (ЕРН) и поэтому, как правило, не может быть использована в народном хозяйстве или сброшена в водоем без предварительной очистки [143]. Существующие технологии очистки воды от урана сопровождаются существенным загрязнением воды сульфатами [144, 145].

Известно, что уран (VI) в воде при $pH \leq 5,0$ существует преимущественно в виде катиона UO_2^{2+} , при $pH 5,0-6,5$ при концентрации урана $10^{-5}M$, в виде моноядерных гидроксокомплексов UO_2OH^+ и $UO_2(OH)_2^0$, при больших концентрациях в растворе формируются полимерные гидроксокомплексы: $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_4(OH)_7^+$ и др. При $pH > 6,5$ в открытых системах U (VI) в растворе существует преимущественно в виде анионных карбонатных комплексов: $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. В присутствии фоновых электролитов образуются моноядерные комплексы уранила $UO_2(CH_3COO)^+$, $UO_2(NO_3)^+$, $UO_2(CH_3COO)_2^0$, $UO_2(SO_4)^0$ и др. [146].

Учитывая тот факт, что большинство соединений урана (VI) при $pH < 6,5$ существуют в виде положительно заряженных ионов или моноядерных гидроксокомплексов, а при $pH > 6,5$ в виде отрицательно заряженных комплексов, перспективным было использование катионных и анионных флокулянтов при очистке воды от урана. В этом случае в воде молекулы флокулянтов образуют прочные комплексные соединения с ураном. Однако эти комплексы довольно хорошо растворимы в воде, поэтому, их обычно из воды удаляют мембранными методами [147].

Однако эти методы дорогостоящие и приводят к образованию больших объёмов жидких отходов, так называемых концентратов, которые сложно перерабатывать.

Нами для извлечения комплексов флокулянтов с ураном были использованы коагулянты, при гидролизе которых образуются нерастворимые золи, сорбирующие комплексы урана с флокулянтами.

Эффективность процессов очистки зависит от многих факторов, таких как: тип и доза флокулянта и коагулянта, pH среды, сочетание реагентов.

Была проведена оценка эффективности флокулянтов и коагулянтов для очистки воды от урана. Как флокулянты изучены реагенты фирмы «Nalko»: CWL-68, CWL-45; флокулянты фирмы «Ciba»: Zetag-7632, Полимин-СК, Magnafloc-351; реагент научно-технологического центра «УКРВОДБЕЗПЕКА»

Акватон–10; синтезированные по методу [148] флокулянты на основе эпихлоргидрина – полиоксипропиленмоноэтаноламин (ПОПМЭА), фосфорилированный полиоксипропиленмоноэтаноламин–ПОПМЭА–Ф, полиоксипропиленполианилин (ПА), полиоксипропиледиметиламмоний хлорид (ПОПДМАХ). В качестве коагулянтов использовали гидроксоалюминат натрия, Полвак–68, сульфат алюминия, сульфат железа (II).

Результаты по очистке воды от соединений урана с помощью флокулянта Акватон–10 представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Эффективность очистки воды (рН=8; Щ=7,6 мг-экв/дм³; Ж=7,9 мг-экв/дм³) от урана в зависимости от дозы катионного флокулянта Акватон–10, типа и дозы коагулянта

[U], мг/дм ³		Доза флокулянта, мг/дм ³	Коагулянт	Доза коагулянта, мг/дм ³	Z _U , %
нач	ост				
1	2	3	4	5	6
3,3	0,800	5	Na[Al(OH) ₄]	5	76,0
3,3	0,800	20		5	76,0
3,3	0,200	30		5	94,0
3,3	0,001	5	Na[Al(OH) ₄]	10	99,9
3,3	0,001	20		10	99,9
3,3	0,001	30		10	99,9
10,0	0,001	10	Na[Al(OH) ₄]	10	99,9
30,0	0,500	10		10	98,0
50,0	2,350	10		10	94,0
100,0	8,250	10		10	91,0
3,0	0,100	5	Al ₂ (SO ₄) ₃	10	97,0
3,0	0,001	10		10	99,9
3,0	0,001	15		10	99,9
3,0	0,100	20		10	97,0
3,0	0,001	25		10	99,9
3,0	0,500	30		10	83,0
3,0	1,950	5	Al ₂ (SO ₄) ₃	20	35,0
3,0	2,350	10		20	22,0
3,0	1,950	15		20	35,0
3,0	2,150	20		20	28,0
3,0	2,150	25		20	28,0
3,0	2,150	30		20	28,0

Продолжение таблицы 4.4

1	2	3	4	5	6
3,3	0,001	5	FeSO ₄	10	99,9
3,3	0,001	10		10	99,9
3,3	0,001	15		10	99,9
3,3	0,001	20		10	99,9
3,3	0,001	25		10	99,9
3,3	0,001	30		10	99,9
3,3	0,200	5	FeSO ₄	20	94,0
3,3	0,200	10		20	94,0
3,3	0,001	15		20	99,9
3,3	0,200	20		20	94,0
3,3	0,200	25		20	94,0
3,3	0,500	30		20	85,0
3,8	3,550	5	—	—	7,0
3,8	3,600	10		—	5,0
3,8	3,350	15		—	12,0
3,8	3,550	20		—	7,0
3,8	3,250	25		—	14,0
3,8	3,250	30		—	14,0

Как видно из таблицы 4.4, флокулянт Акватон–10 (полигексаметиленполигуанидин гидрохлорид) малоэффективен при использовании без коагулянтов. Это объясняется тем, что образующиеся комплексы урана с макромолекулами флокулянта достаточно растворимы в воде или образуют устойчивые коллоиды. Осаждаются они только при обработке воды коагулянтом.

Поскольку данный флокулянт является флокулянтом катионного типа, то был использован в качестве коагулянта гидроксоалюминат натрия, при гидролизе которого образуются отрицательно заряженные золи, что способствует эффективному выделению комплексов урана с флокулянтом.

Как видно из таблицы 4.4, степень очистки воды (Z_U) возрастает с увеличением дозы коагулянта и мало зависит от дозы флокулянта. Очевидно, минимальной дозы флокулянта достаточно, чтобы связать уран в комплексы из-за низкой исходной концентрации урана (3–5 мг/дм³). При повышении исходной концентрации урана до 100 мг/дм³ при дозе флокулянта 10 мг/дм³, эффективность

очистки несколько снижается. Возможно, в данном случае концентрация флокулянта недостаточна.

При использовании в качестве коагулянта сульфата алюминия отмечено снижение эффективности очистки с повышением дозы коагулянта. Вероятно, это можно объяснить снижением рН среды при гидролизе коагулянта. С увеличением дозы коагулянта, рН снижается больше, что приводит к повышению положительного заряда золь гидроксида алюминия, и, соответственно к ухудшению сорбции комплекса флокулянта с ураном на гидроксиде алюминия.

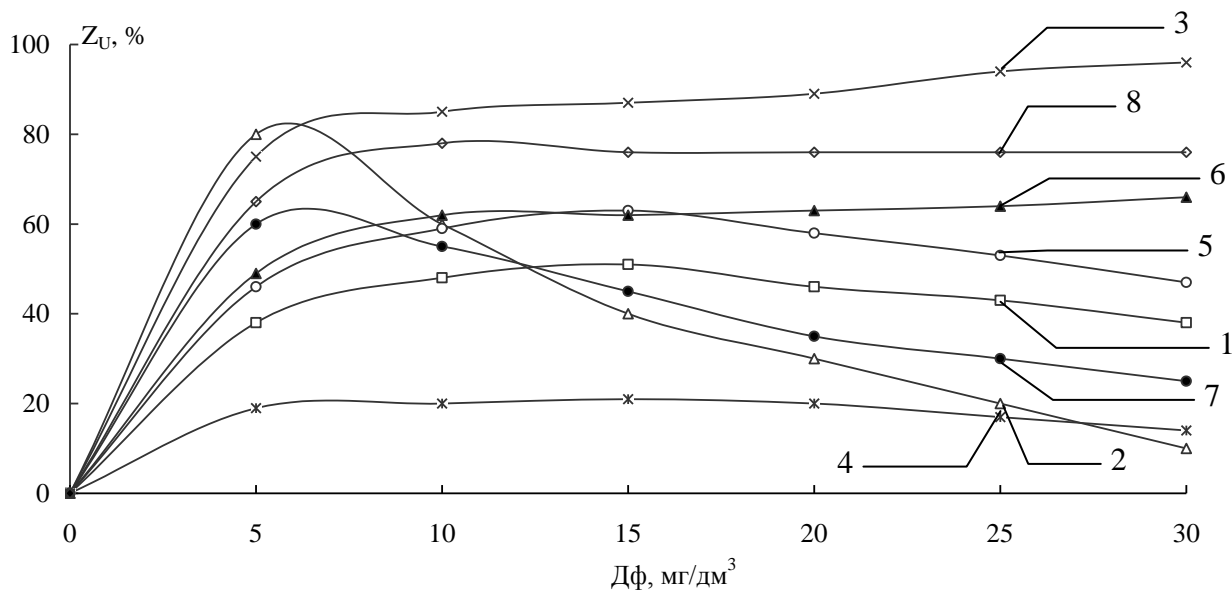
В случае использования сульфата железа происходят подобные процессы. Однако эффективность очистки значительно выше. При дозе коагулянта 10 мг/дм³ происходит полное выделение урана из воды. Возможно в этом случае при гидролизе железа (II), рН среды изменяется мало, а золь гидроксида железа (II) эффективно сорбирует комплекс флокулянта с ураном. Кроме того, двухвалентное железо восстанавливает уран (VI) с образованием нерастворимых соединений. При больших дозах коагулянта, вероятно, происходит снижение рН среды, что несколько снижает эффективность очистки.

Результаты по использованию флокулянтов на основе эпихлоргидрина для извлечения урана представлены на рисунках 4.3 – 4.5.

В данном случае, как и при использовании флокулянта Акватон–10, использование флокулянтов без коагулянта было неэффективным вследствие высокой растворимости комплексов урана с флокулянтами в воде.

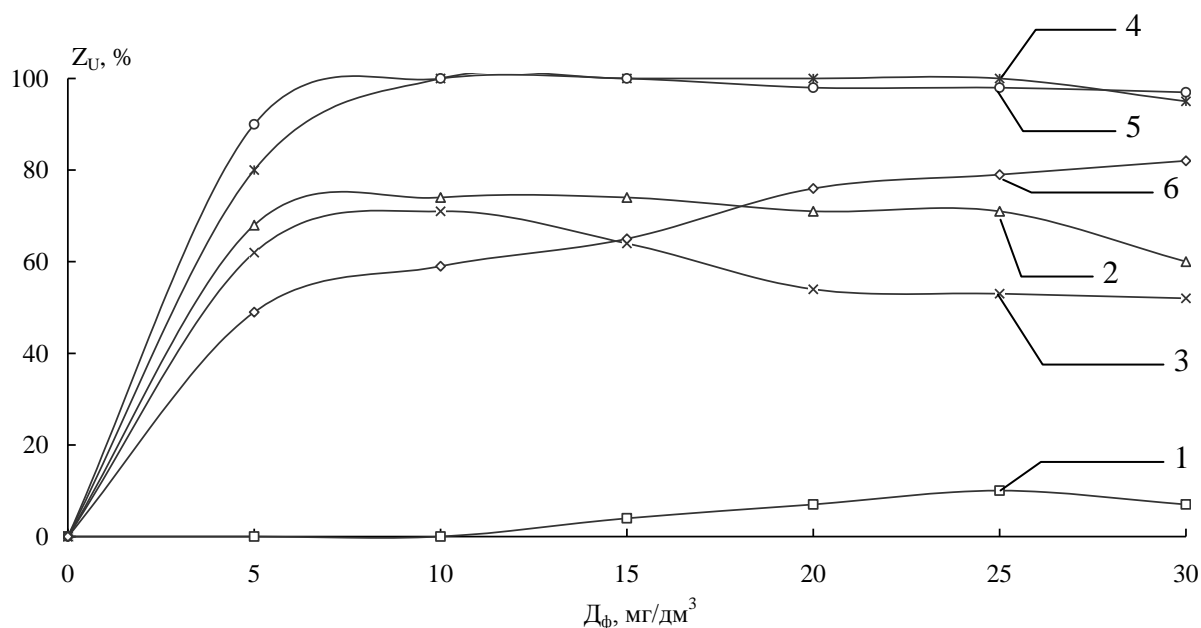
Лучшие результаты были получены при использовании флокулянтов с коагулянтами. В общем, отмечено повышение эффективности очистки воды от урана при повышении рН среды от 4 до 8. Это можно объяснить тем, что при $\text{pH} < 7$ в воде преобладают положительно заряженные комплексы урана, которые слабо взаимодействуют с положительно заряженными молекулами флокулянтов.

При $\text{pH} = 8$ большая часть комплексов урана имеет отрицательные заряды, что улучшает их взаимодействие с катионными флокулянтами. Из двух использованных коагулянтов – $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и Полвак–68, более эффективным было использование первого коагулянта.



ПОПМЭА – 1;2;3; ПОПДМАХ – 4;5;6;7;8; $D_{Na[Al(OH)_4]}$, мг/дм³: 10 – 2;5;6;7; 20 – 3; $D_{Полвак-68}$, мг/дм³: 10 – 8; рН=4,0 – 5; рН=6,0 – 6; рН=8,0 – 1;2;3;4;7;8

Рисунок 4.3 – Влияние расхода флокулянтов и коагулянтов на степень очистки воды ($J=7,5$ мг-экв/дм³; $Щ=7$ мг-экв/дм³; $[U]=4$ мг/дм³) от урана

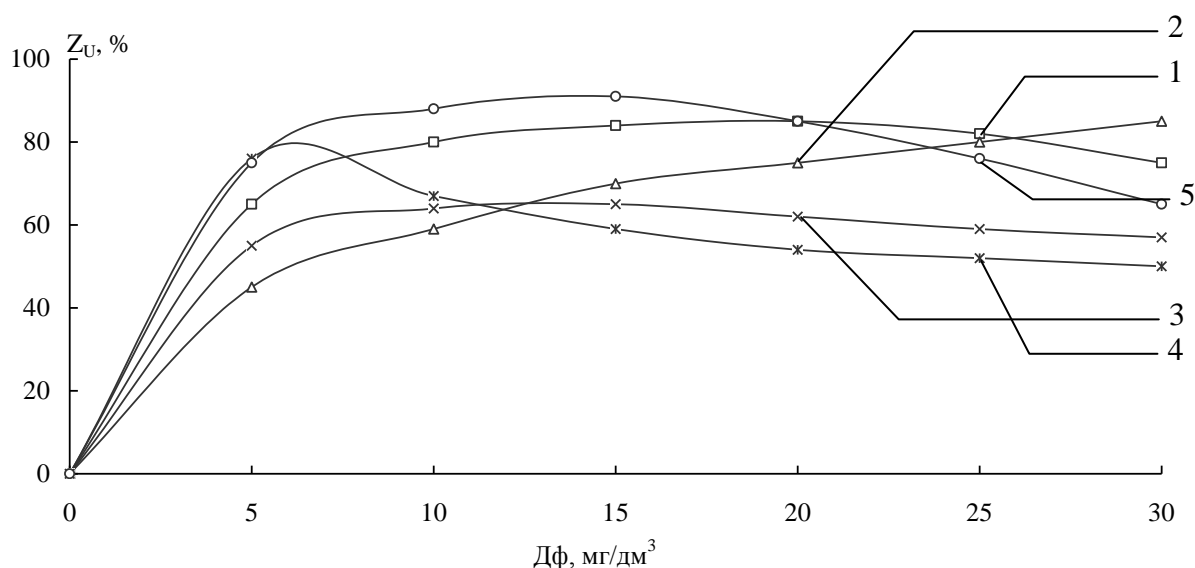


$D_{Na[Al(OH)_4]}$, мг/дм³: 10 – 2;3;4; 20 – 5; $D_{Полвак-68}$, мг/дм³: 10 – 6; рН=4,0 – 2; рН=6,0 – 3; рН=8,0 – 1;4;5;6

Рисунок 4.4 – Зависимость степени очистки воды ($J=7,5$ мг-экв/дм³; $Щ=7$ мг-экв/дм³; $[U]=4$ мг/дм³) от урана ($Z_U, \%$) от расхода флокулянта ПОПМЭА–Ф и расхода коагулянтов

В целом, при использовании данной группы флокулянтов, эффективность очистки воды от урана была относительно невысокой. Только в отдельных случаях, при оптимальных соотношениях концентраций коагулянта и флокулянта был достигнут высокий уровень степени очистки.

Объяснить относительно невысокую эффективность флокулянтов, полученных при конденсации аминов и эпихлоргидрина, можно их высокой гидрофильностью за счет строения элементарных звеньев, которые являются очень гидрофильными. Кроме того их молекулярный вес не превышает 100 тыс.у.е.



$D_{Na[Al(OH)_4]}$, мг/дм³: 10 – 1;2;3; 20 – 4; $D_{Полвак-68}$, мг/дм³: 10 – 5; рН=4,0 – 1; рН=6,0 – 2; рН=8,0 – 3;4;5

Рисунок 4.5 – Зависимость степени очистки воды ($J=7,5$ мг-экв/дм³; $Щ=7$ мг-экв/дм³; $[U]=4$ мг/дм³) от урана (Z_u , %) от дозы флокулянта ПА (D_f) и расхода коагулянтов

Лучшим среди данного ряда флокулянтов был флокулянт ПОПМЭА-Ф, который при рН=8 и оптимальных соотношениях коагулянта и флокулянта, обеспечивал полную очистку воды от соединений урана. Вероятно, существенное увеличение эффективности очистки воды данным флокулянтом обусловлено

наличием фосфатных групп в макромолекулах флокулянта. Известно, что фосфорорганические соединения эффективно образуют комплексы с тяжёлыми металлами за счёт имеющихся d-орбиталей фосфора.

В целом, если говорить о группе полиоксипропиленаминных флокулянтов, то можно сказать, что они достаточно гидрофильны за счёт содержания наряду с аминными оксигрупп в каждом звене полимерной цепи. Вероятно, из-за высокой гидрофильности флокулянтов их выделение из воды коагулированием протекает недостаточно эффективно. Поэтому в дальнейших исследованиях использовали поликатионные флокулянты на основе полиакриламида – это Zetag-7632 (фирма «Ciba») и CWL-45, CWL-68 (фирма «Nalko»).

Таблица 4.5 – Влияние типа и дозы коагулянта, pH среды на степень очистки воды (pH=8; Щ=8,0 мг-экв/дм³; Ж=8,1 мг-экв/дм³) от урана с помощью флокулянта Zetag-7632

Доза Zetag-7632, мг/дм ³	[U], мг/дм ³		Доза Na[Al(OH) ₄], мг/дм ³	Z _U , %
	нач	ост		
5	3,8	3,55	–	7
10	3,8	5,65	–	4
15	3,8	3,65	–	4
20	3,8	3,60	–	5
25	3,8	3,55	–	7
30	3,8	3,65	–	4
5	3,3	1,33	10	66
10	3,3	2,00	10	40
15	3,3	2,33	10	30
20	3,3	2,67	10	19
25	3,3	2,67	10	19
30	3,3	2,67	10	19
5	3,3	1,00	20	70
10	3,3	1,10	20	67
15	3,3	0,60	20	82
20	3,3	1,00	20	70
25	3,3	0,50	20	85
30	3,3	0,40	20	88

Как видно из таблицы 4.5, флокулянт Zetag-7632 был малоэффективным без коагулянта и при низкой дозе последнего. Только при дозе коагулянта $Na[Al(OH)_4]$ 20 мг/дм³ степень очистки воды от урана достигла 67–88 %.

Неэффективным также было использование флокулянта CWL-68 без коагулянта и при дозе 10 мг/дм³ (таблица 4.6). Однако при дозе коагулянта $Na[Al(OH)_4]$ 20 мг/дм³ была достигнута практически полная очистка воды от урана.

Таблица 4.6 – Зависимость эффективности очистки воды (рН=8; Щ=7,5 мг-экв/дм³; Ж=7,8 мг-экв/дм³) от урана катионным флокулянтом CWL-68 от дозы коагулянта $Na[Al(OH)_4]$

$[U]$, мг/дм ³		Доза флокулянта CWL-68, мг/дм ³	Доза коагулянта $Na[Al(OH)_4]$, мг/дм ³	Z_U , %
нач	ост			
3,8	3,250	5	–	14,0
3,8	2,850	10	–	25,0
3,8	3,050	15	–	20,0
3,8	2,950	20	–	22,0
3,8	2,850	25	–	25,0
3,8	2,500	30	–	24,0
3,3	2,000	5	10	40,0
3,3	2,000	10	10	40,0
3,3	2,800	15	10	15,0
3,3	2,670	20	10	19,0
3,3	2,670	25	10	19,0
3,3	2,800	30	10	15,0
3,3	0,130	5	20	96,0
3,3	0,001	10	20	99,9
3,3	0,001	15	20	99,9
3,3	0,001	20	20	99,9
3,3	0,130	25	20	96,0
3,3	0,001	30	20	99,9

Эффективность очистки в данном случае мало зависит от дозы флокулянта и возрастает при увеличении рН среды от 4 до 8 и дозы коагулянта $Na[Al(OH)_4]$ от 5 до 20 мг/дм³. Вероятно, в данном случае уже при наименьшей дозе флокулянта происходит эффективное связывание урана в комплексы с поликатионитом.

Как и следовало ожидать, использование коагулянта Полвак–68 было неэффективным. Это обусловлено тем, что золи гидроксида алюминия, образующиеся при гидролизе оксихлоридов алюминия, заряжены положительно, что ухудшает на их поверхности сорбцию поликатионитов. С другой стороны, при гидролизе гидроксоалюмината натрия происходит подщелачивание среды.

Подобные результаты были достигнуты и при использовании флокулянта CWL–45 (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Влияние типа и дозы коагулянта, рН среды на степень очистки воды ($\text{Щ}=7,7$ мг-экв/дм³; $\text{Ж}=8,05$ мг-экв/дм³) от урана с помощью флокулянта CWL–45

[U], мг/дм ³		Доза флокулянта, мг/дм ³	Коагулянт	Доза коагулянта, мг/дм ³	рН	Z _U , %
нач	ост					
1	2	3	4	5	6	7
3,8	3,25	5	–	–	8,0	14
3,8	2,85	10	–	–	8,0	25
3,8	3,05	15	–	–	8,0	20
3,8	2,95	20	–	–	8,0	22
3,8	2,85	25	–	–	8,0	25
3,8	2,50	30	–	–	8,0	34
3,8	1,600	5	Na[Al(OH) ₄]	10	4,0	58
3,8	1,000	10		10	4,0	74
3,8	0,800	15		10	4,0	79
3,8	0,600	20		10	4,0	84
3,8	1,300	25		10	4,0	66
3,8	1,600	30		10	4,0	58
3,8	0,800	5	Na[Al(OH) ₄]	10	6,0	79
3,8	0,800	10		10	6,0	79
3,8	0,600	15		10	6,0	84
3,8	0,500	20		10	6,0	87
3,8	0,500	25		10	6,0	87
3,8	1,000	30		10	6,0	74
3,3	0,330	5	Na[Al(OH) ₄]	10	8,0	90
3,3	0,330	10		10	8,0	90
3,3	0,330	15		10	8,0	90
3,3	0,330	20		10	8,0	90
3,3	0,330	25		10	8,0	90
3,3	0,670	30		10	8,0	80

Продолжение таблицы 4.7

1	2	3	4	5	6	7
3,3	0,900	5	$Na[Al(OH)_4]$	5	8,0	73
3,3	1,100	10		5	8,0	67
3,3	1,000	15		5	8,0	70
3,3	1,400	20		5	8,0	58
3,3	0,640	25		5	8,0	81
3,3	1,100	30		5	8,0	67
3,3	0,001	5	$Na[Al(OH)_4]$	20	8,0	99,9
3,3	0,001	10		20	8,0	99,9
3,3	0,001	15		20	8,0	99,9
3,3	0,001	20		20	8,0	99,9
3,3	0,001	25		20	8,0	99,9
3,3	0,001	30		20	8,0	99,9
3,4	1,450	5	Полвак–68	10	8,0	57
3,4	1,200	10		10	8,0	65
3,4	1,200	15		10	8,0	65
3,4	1,100	20		10	8,0	68
3,4	1,000	25		10	8,0	71
3,4	1,100	30		10	8,0	68

В данном случае эффективность очистки растет с повышением рН среды и расходом гидроксиалюмината натрия. При использовании 2/3 гидроксохлорида алюминия (Полвак–68) эффективность очистки от урана снижается, очевидно из-за подкисления среды.

Катионный флокулянт Полимин–СК, активным компонентом которого является полиэтиленимин, весьма эффективно образует комплексы с соединениями урана при $pH > 6,5$. Однако он достаточно гидрофилен и плохо удаляется из воды коагулированием. Именно этим можно объяснить относительно низкий уровень степени очистки воды от урана при совместном использовании данного флокулянта с коагулянтом $Na[Al(OH)_4]$ (таблица 4.8).

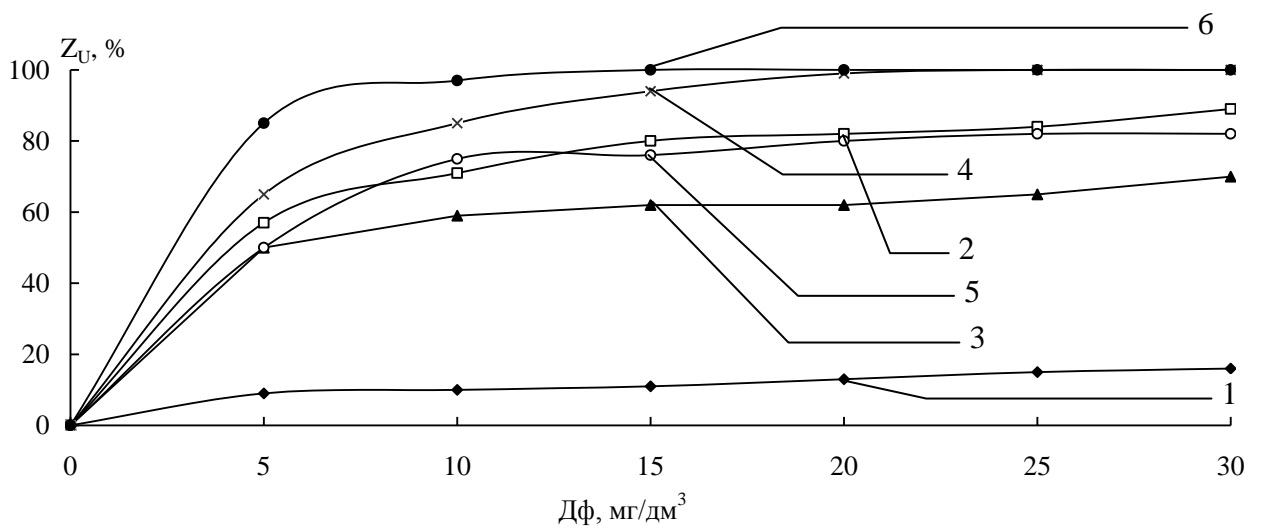
В данном случае уран образует более прочные комплексы с полиэтиленимином, чем с гидроксиалюминатом натрия. Однако эти комплексы достаточно хорошо растворимы в воде, и отрицательно заряженным золем гидроксида алюминия удаляются слабо.

Таблица 4.8 – Влияние дозы катионного флокулянта Полимин–СК и дозы коагулянта $Na[Al(OH)_4]$ на эффективность очистки от урана при pH=8

[U], мг/дм ³		Доза флокулянта, мг/дм ³	Доза коагулянта, мг/дм ³	Z _U , %
начальная	остаточная			
3,8	3,70	5	–	2,6
3,8	3,65	10	–	4,0
3,8	3,70	15	–	2,6
3,8	3,25	20	–	14,5
3,8	3,35	25	–	11,8
3,8	3,55	30	–	6,7
3,3	1,13	5	10	65,8
3,3	2,00	10	10	39,4
3,3	2,47	15	10	25,2
3,3	2,33	20	10	29,4
3,3	1,67	25	10	49,4
3,3	1,33	30	10	59,7
3,3	2,33	5	20	29,4
3,3	2,47	10	20	25,2
3,3	1,33	15	20	59,7
3,3	1,80	20	20	45,5
3,3	0,33	25	20	90,0
3,3	2,00	30	20	39,4

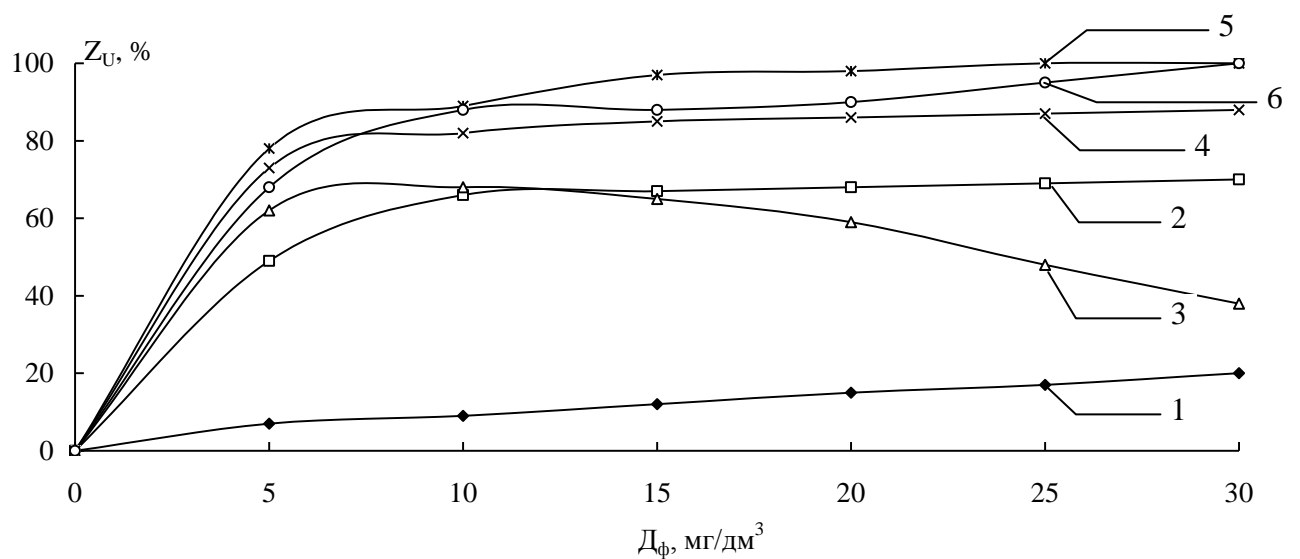
Кроме катионных флокулянтов в данной работе были использованы флокулянты анионного типа – CWL–40 (фирма «Nalko») и Magnafloc–351 (фирма «Ciba»). Эти флокулянты содержат карбоксильные группы, которые способны взаимодействовать с ураном.

В данном случае (рисунки 4.6; 4.7) флокулянты обеспечивают эффективную очистку воды от урана в присутствии коагулянтов. При этом применение коагулянта Полвак–68 было более эффективным, чем гидроксоалюмината натрия. Вероятно, это обусловлено тем, что положительно заряженные золи, образующиеся при гидролизе коагулянта Полвак–68, лучше сорбируют комплексы анионных флокулянтов, которые заряжены отрицательно.



$D_{Na[Al(OH)_i]}$, мг/дм³: 10 – 2;3;4; 20 – 5; $D_{Полвак-68}$, мг/дм³: 10 – 6; рН=4,0 – 2; рН=6,0 – 3; рН=8,0 – 1;4;5;6

Рисунок 4.6 – Зависимость степени очистки модельного раствора шахтной воды ($J=7,5$ мг-экв/дм³; $Щ=7$ мг-экв/дм³; $[U]=4$ мг/дм³) от урана от дозы анионного флокулянта CWL-40 и расхода и типа коагулянтов



$D_{Na[Al(OH)_i]}$, мг/дм³: 10 – 2;3;4; 20 – 5; $D_{Полвак-68}$, мг/дм³: 10 – 6; рН=4,0 – 2; рН=6,0 – 3; рН=8,0 – 1;4;5;6

Рисунок 4.7 – Влияние дозы флокулянта (Дф) Magnafloc-351 на степень очистки модельного раствора шахтной воды ($J=7,5$ мг-экв/дм³; $Щ=7$ мг-экв/дм³; $[U]=4$ мг/дм³) от урана (Z_U , %) и расхода и типа коагулянтов

Как и при использовании катионного флокулянта Полимин–СК, эффективность очистки мало зависела от дозы флокулянта. Вероятно, и в данном случае наименьшей из используемых доз флокулянтов достаточно для связывания соединений урана. Более сложной является задача связывания этих комплексов при осаждении. Без использования коагулянтов эффективность очистки крайне низкая.

Для анионных флокулянтов следовало ожидать повышения эффективности очистки воды от урана при снижении рН среды. Однако этого не произошло. Наоборот, отмечено некоторое снижение степени очистки. Вероятно, это связано со снижением степени диссоциации карбоксильных групп флокулянта при снижении рН среды, а следовательно и со снижением электрокинетического потенциала макромолекул, уменьшением их линейных размеров вследствие сворачивания молекул.

В целом флокулянт CWL–40 обеспечивает эффективную очистку воды от урана при рН=8 и дозах коагулянтов $Na[Al(OH)_4]$ и Полвак–68 на уровне 10 мг/дм³.

Флокулянт Magnafloc–351 более эффективен при дозе коагулянта $Na[Al(OH)_4]$ 20 мг/дм³ и дозе коагулянта Полвак–68 10 мг/дм³. Эффективность очистки в данном случае мало зависит от дозы флокулянта и возрастает при увеличении рН среды от 4 до 8 и дозы коагулянта $Na[Al(OH)_4]$ с 5 до 20 мг/дм³. Применение коагулянта Полвак–68 было менее эффективным. Вероятно, в данном случае уже при наименьшей дозе флокулянта происходит эффективное связывание урана в комплексы с поликатионитом. При увеличении дозы коагулянта возрастает эффективность выделения из воды комплексов урана с флокулянтами.

В целом, из приведенных результатов видно, что коагулянты в значительной мере увеличивают эффективность очистки воды от урана флокулянтами.

4.2.2 Определение эффективности флокулянтов при очистке воды от урана методом флотации

Современное общество не может существовать без большинства технологических процессов, служащих для производства жизненно важной продукции, но при этом сопровождающихся антропогенным воздействием на окружающую среду, которое приобретает угрожающие масштабы и способно привести к необратимым изменениям в природе. Однако, произошедшее в XX веке осознание обществом возникшей угрозы до сих пор не привело к положительным сдвигам в сокращении загрязнения окружающей среды. В настоящее время в Украине ситуация осложнена еще и экономическим кризисом, не способствующим обеспечению требований экологической безопасности [149].

Стремительный рост потребления природных ресурсов сопровождается не только изменением количественных масштабов антропогенного воздействия, но и появлением новых факторов, влияние которых на природу, ранее незначительное, становится доминирующим. Наносимый природным компонентам ущерб ведёт к ощутимым последствиям и отражает обратную реакцию этого воздействия (негативную для общества) обобщаемую понятием «современная экологическая ситуация».

Среди различных экологических проблем на первый план выдвигается проблема потребления воды, прежде всего чистой пресной.

Вследствие вовлечения природных вод в производственно-бытовой круговорот происходит их количественное истощение и качественное изменение [150,151].

Проблема очистки шахтных вод является одной из наиболее важных проблем охраны окружающей среды на предприятии. Шахтные воды, образующиеся при добыче урана, а также сточные воды, образующиеся на горно-обогатительных комбинатах, часто содержат примеси урана, превышающие предельно допустимые концентрации. Существующие методы, основанные на подщелачивании сточных вод и осаждении урана в виде осадка с последующим

подкислением очищенной воды, приводят к существенному вторичному загрязнению воды минеральными соединениями. Кроме того эти методы недостаточно эффективны. Малоперспективными являются сорбционные технологии, основанные на использовании природных, синтетических и модифицированных сорбентов [152]. Известно, что сорбционная емкость сорбентов падает со снижением концентрации компонента в растворе. А при очень низких концентрациях емкость сорбентов весьма незначительна, что приводит к образованию больших объемов твердых отходов, содержащих мизерные количества урана. Затраты на переработку или захоронение таких отходов весьма значительны.

При связывании соединений урана флокулянтами и при дальнейшем выделении их в виде комплексов ультрафильтрацией имеется ряд своих недостатков [153]. Так как флокулянты при повышенных концентрациях приводят к гелеобразованию на мембранах и потере их фильтрующих свойств, то при очистке воды ультрафильтрацией в данном случае объемы концентратов (остатки неотфильтрованных растворов) весьма значительны и достигают 25–30 % от исходного объема воды. Переработка концентратов является настолько сложной проблемой, что на практике метод ультрафильтрационной очистки воды от урана с помощью флокулянтов практически не применим.

Более перспективным является метод флотации. В этом случае расход флокулянта эквивалентен содержанию урана в воде. А значит, объемы отходов будут пропорциональны расходу реагентов. Поскольку флокулянты с ураном образуют растворимые в воде комплексы и коллоидные устойчивые системы, то для их удаления с воды в данной работе использовали пенообразователь сульфанол НП–3. Так как данный реагент анионного типа, то для связывания урана целесообразно использовать катионные флокулянты. Не смотря на то, что при очистке воды пневматической флотацией в пену переходит от 0,5 до 20 % исходной воды, это не создает непреодолимых препятствий при утилизации отходов. Дело в том, что при концентрировании в пене Сульфанол НП–3 с катионными флокулянтами образует малорастворимые осадки. Эти осадки легко

выделяли при обработке коагулянтом. То есть, пену, после гашения обрабатывали коагулянтом, который осаждает урансодержащие комплексы. Осадок после отделения на фильтре необходимо направлять на повторную переработку, а жидкость – на повторную флотацию вместе с исходной водой. Таким образом, можно избежать накопления жидких отходов.

Результаты по очистке воды от урана с помощью катионного флокулянта Акватон–10 флотацией представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Зависимость эффективности очистки воды от урана флокулянтом Акватон–10 флотацией от дозы, рН среды при расходе Сульфанола НП-3 – 15 мг/дм³

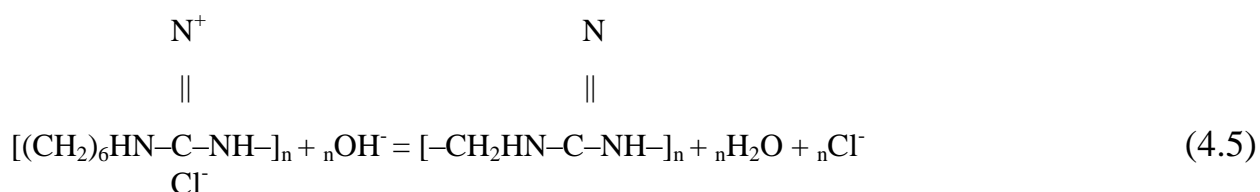
Доза флокулянта, мг/дм ³	рН	V _{пены} , см ³	[U], мг/дм ³		Z _U , %	β, %
			нач	ост		
1	2	3	4	5	6	7
5	4,0	15	3,4	3,100	9,0	10,0
10	4,0	17	3,4	3,200	5,0	11,3
15	4,0	20	3,4	3,200	5,0	13,3
20	4,0	21	3,4	2,500	26,0	14,0
25	4,0	23	3,4	2,000	41,0	15,3
30	4,0	25	3,4	1,800	47,0	16,7
5	6,0	17	3,4	2,200	35,0	11,3
10	6,0	20	3,4	2,000	41,0	13,3
15	6,0	21	3,4	1,800	47,0	14,0
20	6,0	21	3,4	1,800	47,0	14,0
25	6,0	22	3,4	1,600	53,0	14,7
30	6,0	27	3,4	1,400	59,0	18,0
5	8,0	10	3,3	0,001	99,9	6,7
10	8,0	15	3,3	0,001	99,9	10,0
15	8,0	20	3,3	0,001	99,9	13,3
20	8,0	18	3,3	0,001	99,9	12,0
25	8,0	21	3,3	0,001	99,9	14,0
30	8,0	16	3,3	0,001	99,9	14,1
5	10,0	20	3,4	1,700	50,0	13,3
10	10,0	22	3,4	1,400	59,0	14,7
15	10,0	22	3,4	0,800	76,0	14,7
20	10,0	27	3,4	0,001	99,9	18,0
25	10,0	30	3,4	0,001	99,9	20,0
30	10,0	31	3,4	0,001	99,9	20,0

Как видно из таблицы, эффективность извлечения флокулянтном Акватон–10 в большей степени зависит от рН среды, чем от дозы флокулянта. Так, при рН=8 достигнуто полное удаление урана независимо от дозы реагента. Таким образом, из приведенных результатов видно, что для эффективной очистки воды от урана достаточно использовать флокулянт при концентрации 5 мг/дм³.

Очевидно, что в этом случае уран присутствует в воде в виде отрицательно заряженных комплексов, которые эффективно связываются с катионным флокулянтном. Известно, что при рН>6,5 уран в открытых системах присутствует в виде анионных карбонатных комплексов $[(UO_2)_2CO_3(OH)_3]^-$, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$.

При рН<6,5 уран в воде находится в виде положительно заряженных комплексов типа $[(UO_2)OH]^+$, $[(UO_2)_3OH_5]^+$, $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$, $[(UO_2)_4(OH)_7]^+$, при рН<5 уран в воде находится преимущественно в виде ионов UO_2^{2+} [146]. Поэтому при рН=4 или рН=6 эффективность извлечения урана была незначительной, так как положительно заряженные комплексы урана плохо сорбируются на положительно заряженных макромолекулах флокулянта.

Достаточно высокой была эффективность очистки воды от урана катионным флокулянтном Акватон–10 при рН=10. Некоторое снижение эффективности очистки при низких дозах флокулянта в данном случае можно объяснить снижением заряда слабокатионного флокулянта при повышенных значениях рН (уравнение (4.5)).



Таким образом, из таблицы 4.9 видно, что в нейтральной и слабощелочной среде флокулянт Акватон–10 обеспечивает эффективную очистку воды от урана.

Менее эффективной была очистка воды от урана при использовании катионного флокулянта Полимин–СК, основой которого является полиэтиленимин (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Зависимость эффективности очистки модельного раствора шахтной воды ($J=7,5$ мг-экв/дм³; $Щ=7$ мг-экв/дм³) от типа и дозы катионных флокулянтов, сульфанола НП-3

Флокулянт	Доза флокулянта	Доза сульфанола НП-3	$[U]$ мг/дм ³		$V_{\text{пенны}}$, см ³	Z_U , %	β , %
			нач	ост			
1	2	3	4	5	6	7	8
Полимин-СК	5	15	3,3	3,00	2	9,0	1,3
	10	15	3,3	0,83	5	74,0	3,3
	15	15	3,3	0,83	7	74,0	4,7
	20	15	3,3	1,83	10	45,0	6,7
	25	15	3,3	1,83	10	45,0	6,7
	30	15	3,3	1,83	8	51,0	5,3
Полимин-СК	15	2	3,4	2,50	14	26,0	9,3
	15	5	3,4	0,50	18	85,0	12,0
	15	20	3,4	0,01	20	99,8	13,3
	15	30	3,4	0,01	26	99,8	17,3
	15	40	3,4	0,01	30	99,8	20,0
CWL-45	5	15	3,3	3,00	10	9,0	6,7
	10	15	3,3	2,60	8	21,0	5,3
	15	15	3,3	3,30	15	0,00	10,0
	20	15	3,3	2,60	17	21,0	11,3
	25	15	3,3	2,50	17	24,0	11,3
	30	15	3,3	2,50	15	24,0	10,0
CWL-68	5	15	3,3	3,00	5	9,0	3,3
	10	15	3,3	3,00	3	9,0	2,0
	15	15	3,3	2,67	7	19,0	4,7
	20	15	3,3	2,33	8	29,0	5,3
	25	15	3,3	2,33	5	29,0	3,3
	30	15	3,3	2,16	6	35,0	4,0
ПОПМЭА	5	15	3,6	2,16	23	40,0	15,3
	10	15	3,6	3,00	15	16,0	10,0
	15	15	3,6	2,33	16	35,0	10,7
	20	15	3,6	2,33	12	35,0	8,0
	25	15	3,6	3,00	15	17,0	10,0
	30	15	3,6	3,00	17	17,0	11,3
ПОПМЭА-Ф	5	15	3,3	0,01	15	99,8	10,0
	10	15	3,3	0,01	20	99,8	13,3
	15	15	3,3	0,01	22	99,8	14,7
	20	15	3,3	0,01	25	99,8	16,7
	25	15	3,3	0,01	20	99,8	13,3
	30	15	3,3	0,01	21	99,8	14,0

Продолжение таблицы 4.10

1	2	3	4	5	6	7	8
ПОПДМАХ	5	15	3,3	3	10	9,0	6,7
	10	15	3,3	2,6	8	21,0	5,3
	15	15	3,3	3,3	15	0,0	10,0
	20	15	3,3	2,6	17	21,0	11,3
	25	15	3,3	2,5	17	24,0	11,3
	30	15	3,3	2,5	15	24,0	10,0

Это можно объяснить высокой гидрофильностью полиэтиленамина, что мешает его эффективному выделению из воды. При увеличении дозы сульфанола возрастает эффективность выделения полиэтиленамина из воды, а следовательно и эффективность очистки воды от урана. Недостатком данного процесса является то, что с увеличением дозы сульфанола не только растет расход реагента, но и возрастает степень перехода воды в пену, что приводит к увеличению объемов жидких отходов, направляемых на повторную переработку.

Малоэффективными были катионные флокулянты CWL-45 и CWL-68 при очистке воды методом флотации (таблица 4.10). Вероятно, данные слабокатионные флокулянты недостаточно хорошо диссоциированы в воде при $pH=8$, поэтому слабо взаимодействуют как с соединениями урана, так и с молекулами сульфанола.

Малоэффективными были флокулянты и на основе полиоксипропиленаминов. Данные флокулянты являются очень гидрофильными и, вероятно, плохо выделяются из воды в процессе флотации. Лучшие результаты получены при использовании фосфорилированного полиоксипропиленмоноэтаноламина. Вероятно, в данном случае эффективность очистки возросла за счет эффективного взаимодействия фосфатных групп с ураном. Это обусловлено взаимодействием d-орбиталей фосфора с электронами на d-орбиталях урана.

В воде с $pH=8$ уран находился в виде отрицательно заряженных комплексных анионов. Поэтому при использовании анионного флокулянта Magnafloc-351 не отмечено заметного выделения урана с воды (таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Влияние типа и дозы анионных флокулянтов на эффективность очистки модельного раствора шахтной воды ($J=7,5$ мг-экв/дм³; $Щ=7$ мг-экв/дм³) при дозе сульфанола НП-3 – 15 мг/дм³

Флокулянт	Доза флокулянта мг/дм ³	V _{пенны} , см ³	[U], мг/дм ³		Z _U , %	β, %
			нач	ост		
CWL-40	5	10	3,3	2,43	26,0	16,0
	10	8	3,3	1,83	44,5	5,3
	15	11	3,3	1,83	44,5	7,3
	20	14	3,3	0,80	75,7	9,3
	25	17	3,3	0,01	99,8	11,3
	30	17	3,3	0,01	99,8	11,3
Magnafloc -351	5	12	3,6	3,33	16,6	8,0
	10	10	3,6	3,60	0,0	10,0
	15	22	3,6	3,60	0,0	14,7
	20	20	3,6	3,33	16,6	13,3
	25	18	3,6	3,60	0,0	12,0
	30	20	3,6	3,60	0,0	13,3

Как видно из таблицы 4.11, малоэффективным было использование анионных флокулянтов при очистке воды от урана.

Несколько лучшие результаты получены при использовании слабоанионного флокулянта CWL-40. Кроме карбоксильных групп этот флокулянт содержит ксантогенатные группы, что способствует эффективному комплексообразованию флокулянта с ураном.

Как видно из приведенных результатов, степень очистки от урана увеличивается от 26,0 до 99,9 % при увеличении расхода флокулянта CWL-40 от 5 до 30 мг/дм³.

Таким образом, эффективность очистки растет с увеличением дозы флокулянта. Полной очистки воды от урана достигли при дозе флокулянта 25 мг/дм³

4.2.3 Определение эффективности очистки воды от урана при обработке коагулянтами

Ранее, при использовании флокулянтов для извлечения из воды образующихся комплексов урана с флокулянтами, использовали коагулянты. Однако при этом на эффективность очистки воды больше влияли коагулянты, чем флокулянты. Поэтому целесообразно было упростить процесс, исключив из него стадию флокуляции.

Для очистки воды от урана использовали коагулянты, которые образуют как положительно заряженные золи – сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3$), сульфат железа (II) ($FeSO_4$), Полвак–68, так и отрицательно заряженные золи – гидроксоалюминат натрия $Na[Al(OH)_4]$.

Таблица 4.12 – Влияние типа и дозы коагулянта на эффективность очистки модельного раствора шахтной воды ($J=7,9$ мг-экв/дм³; $Щ=7,7$ мг-экв/дм³) от урана

Коагулянт	Доза коагулянта, мг/дм ³	[U], мг/дм ³		Z _U , %
		нач	ост	
1	2	3	4	5
$Na[Al(OH)_4]$	5	3,3	0,61	81,5
	10	3,3	0,27	91,8
	15	3,3	0,01	99,8
	20	3,3	0,01	99,8
	25	3,3	0,01	99,8
	30	3,3	0,01	99,8
Полвак–68	5	3,8	3,25	14,5
	10	3,8	3,05	19,7
	15	3,8	2,35	38,2
	20	3,8	1,45	61,8
	25	3,8	1,10	71,1
	30	3,8	0,90	76,3
$Al_2(SO_4)_3$	5	3,0	1,75	41,6
	10	3,0	1,95	35,0
	15	3,0	2,15	28,3

Продолжение таблицы 4.12

1	2	3	4	5
$Al_2(SO_4)_3$	20	3,0	2,15	28,3
	25	3,0	1,95	35,0
	30	3,0	1,75	41,6
$FeSO_4$	5	3,3	0,50	84,8
	10	3,3	0,50	84,8
	15	3,3	0,50	84,8
	20	3,3	0,50	84,8
	25	3,3	0,30	90,9
	30	3,3	0,35	89,4

Как видно из таблицы 4.12, только коагулянт $Na[Al(OH)_4]$ и $FeSO_4$ обеспечивали достаточно высокий уровень степени очистки воды от урана.

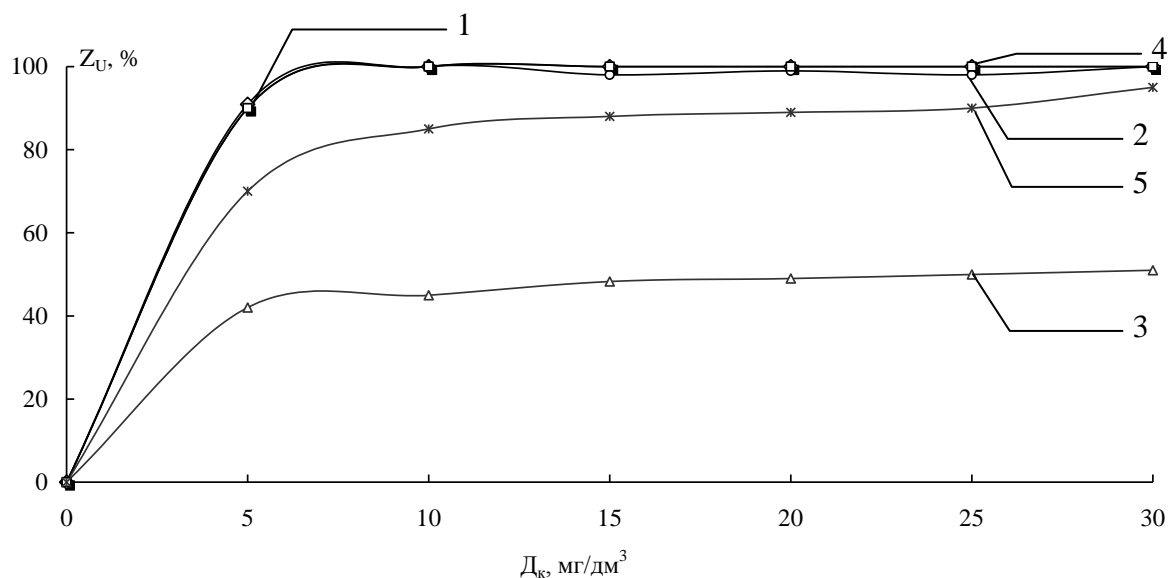
Объяснить это можно основным характером коагулянта $Na[Al(OH)_4]$. При его гидролизе происходит подщелачивание среды, что способствует гидролизу и осаждению урана. Кроме того, при высоких значениях pH образуются ионы гидроксоалюмината, которые взаимодействуют с ураном с образованием малорастворимых комплексов типа $\{UO_2[Al(OH)_4]_b\}$.

Относительно высокую степень очистки при использовании сульфата железа можно объяснить восстановлением соединений урана двухвалентным железом с образованием нерастворимых осадков.

Более эффективным было комбинирование коагулянтов (рисунок 4.8).

Лучшие результаты были достигнуты при очистке воды от урана при использовании кислого коагулянта Полвак-68 и основного коагулянта $Na[Al(OH)_4]$. При оптимальных соотношениях была достигнута полная очистка. Таких же результатов было достигнуто при комплексном использовании коагулянтов $Na[Al(OH)_4]$ и сульфата железа (II).

Вероятно, в данном случае образуются сложные гидроксокомплексы типа $\{UO_2[Al(OH)_4]_n\}^{(n-2)-}$, которые при своей низкой растворимости в воде легко коагулируют с положительно заряженными золями, образующимися при гидролизе гидроксохлоридов алюминия, которые входят в состав коагулянта Полвак-68.



$D_{\text{Полвак-68}}$, мг/дм³: 10 – 1; 20 – 2; $D_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$, мг/дм³: 10 – 3; D_{FeSO_4} , мг/дм³: 10 – 4; 20 – 5

Рисунок 4.8 – Влияние расхода гидроксоалюмината натрия (D_k) на степень очистки воды ($J=7,9$ мг-экв/дм³; $\text{Щ}=7,7$ мг-экв/дм³; $[U]=3-4$ мг/дм³) от урана ($Z_U, \%$) при совместном использовании с коагулянтами Полвак-68, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4

Как видно из рисунка 4.8, эффективность очистки зависит от соотношения кислого и основного коагулянтов. При этом увеличение расхода коагулянтов не всегда приводит к повышению эффективности очистки. В данном случае важно достичь условий взаимной коагуляции. При этом более важным является соотношение коагулянтов, а не их дозы.

4.3 Очистка воды от урана и сульфатов при ее известковании в присутствии алюминиевых коагулянтов

Шахтные воды часто характеризуются высоким уровнем минерализации. При этом основными анионами, по которым наблюдается превышение концентраций, являются сульфаты.

Результаты, приведенные выше, показывают, что гидроксоалюминат натрия обеспечивает эффективную очистку воды от урана, особенно при высоких значениях рН. С другой стороны в работах [154–157] описаны процессы очистки вод от сульфатов известкованием в присутствии алюминиевых коагулянтов. Поэтому было интересно проверить эффективность данных реагентов при деминерализации шахтных вод добычи урана, которые наряду с ионами жесткости и сульфатами содержат соединения урана.

Нами были проведены исследования по извлечению сульфатов из воды в присутствии урана (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Зависимость эффективности умягчения и очистки шахтной воды (рН=12,2; Ж=16,8 мг-экв/дм³; Щ=6 мг-экв/дм³; [U]=4,2 мг/дм³) от урана и сульфатов в зависимости от доз извести и коагулянта $Na[Al(OH)_4]$

Показатель		Доза СаО; $Na[Al(OH)_4]$, мг/дм ³	
		1860; 1047	3720; 2093
рН	нач	12,20	12,20
	ост	10,48	10,89
Жесткость, мг-экв/дм ³	нач	16,80	16,80
	ост	4,00	3,00
[Ca ²⁺], мг-экв/дм ³	нач	8,80	8,80
	ост	2,00	1,00
[SO ₄ ²⁻], мг-экв/дм ³	нач	13,30	13,30
	ост	10,00	0,40
Щ _{общ} , мг-экв/дм ³	нач	6,00	6,00
	ост	6,00	9,00
Щ _{гидратная} , мг-экв/дм ³	нач	0,00	0,00
	ост	3,50	7,00
[U], мг/дм ³	нач	4,20	4,20
	ост	0,75	0,00

Как видно из таблицы 4.13, при обработке воды реагентом $Na[Al(OH)_4]$ и известью при больших дозах реагентов достигнуто снижение жесткости от 16,8 мг-экв/дм³ до 3 мг-экв/дм³, снижение содержания сульфатов от 13,3 мг-экв/дм³ (638 мг/дм³) до 0,4 мг-экв/дм³ (19,2 мг/дм³) при полном извлечении урана из воды.

Безусловно, данный метод является перспективным как для дезактивации, так и для деминерализации шахтных вод.

Более детально процессы очистки воды от урана при ее умягчении представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Зависимость эффективности умягчения водопроводной воды ($\text{Щ}=4,4$ мг-экв/дм³; $\text{Ж}=7,7$ мг-экв/дм³) от дозы извести и гидроксоалюмината натрия ($\tau=2$ часа) при растворении в ней $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{U}]=4,5$ мг/дм³)

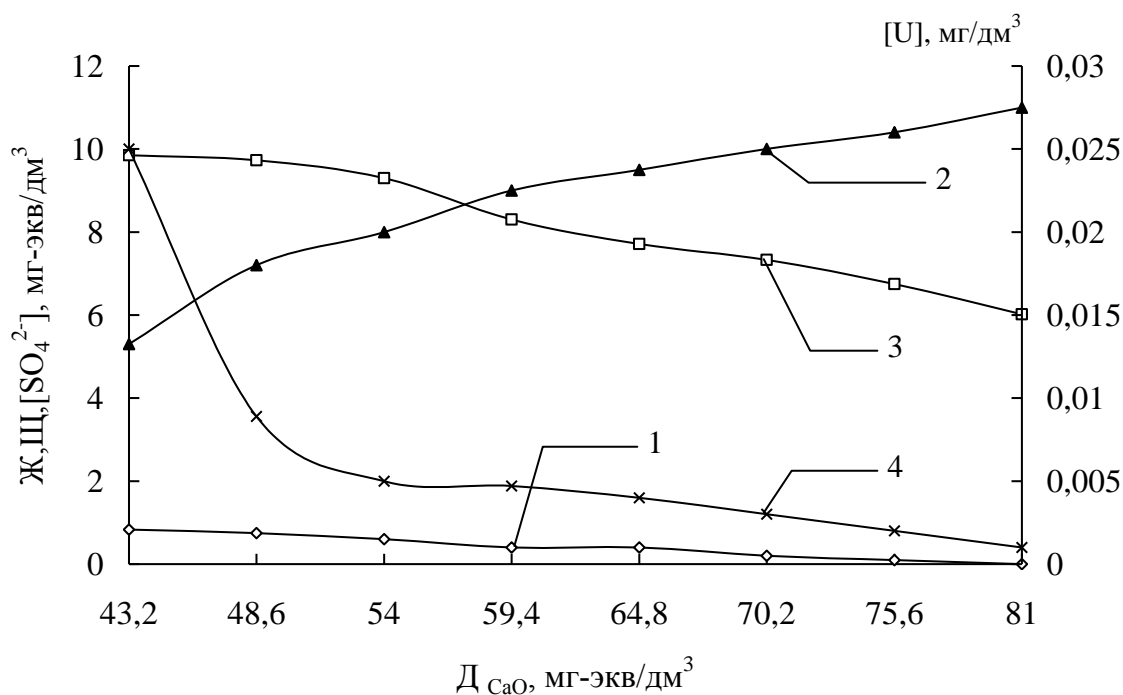
Доза CaO_3 , мг-экв/дм ³	Доза $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, ммоль/дм ³	рН		Ж, мг-экв/дм ³	Щ мг-экв/дм ³	$[\text{U}]$, мг/дм ³	$Z_{\text{ж}}$, %	Z_{U} , %
		нач	ост					
6,16	0,0	9,50	8,92	3,8	0,4	0,390	50,65	91,33
	0,1	9,50	8,94	3,6	0,4	0,010	53,25	99,78
	0,3	9,57	9,09	3,2	0,6	0,005	58,44	99,89
	0,5	9,61	9,12	3,0	0,8	0,008	61,04	99,82
	1,0	9,73	9,34	2,4	1,2	0,003	68,83	99,93
	2,0	9,99	9,62	1,9	3,5	0,001	75,32	99,97
6,93	0,0	10,00	9,40	3,6	0,6	0,281	53,25	93,76
	0,1	10,04	9,50	3,5	0,6	0,009	54,54	99,80
	0,3	10,05	9,56	3,2	0,7	0,012	58,44	99,73
	0,5	10,08	9,60	2,8	1,2	0,011	63,63	99,76
	1,0	10,10	9,65	2,2	2,1	0,007	71,42	99,84
	2,0	10,24	9,72	1,1	4,1	0,002	85,71	99,96
7,70	0,0	10,50	9,83	3,4	0,8	0,231	55,84	94,86
	0,1	10,60	10,01	3,4	0,9	0,002	55,84	99,96
	0,3	10,70	10,06	3,1	1,2	0,005	59,74	99,89
	0,5	10,80	10,08	2,6	2,1	0,003	66,23	99,93
	1,0	11,05	10,12	2,0	3,1	0,004	74,03	99,91
	2,0	11,07	10,35	0,8	5,2	0,001	89,61	99,97

Как видно из таблицы 4.14, использование извести и гидроксоалюмината натрия позволило снизить жесткость воды до 0,8 мг-экв/дм³ при почти полной очистке ее от урана.

Относительно невысокую эффективность умягчения воды можно объяснить ее низкой исходной щелочностью. В этом случае необходимо увеличение расхода гидроксоалюмината натрия, для того, чтобы убрать избыток ионов кальция. Поэтому только при значительных дозах гидроксоалюмината натрия получены удовлетворительные результаты по умягчению воды. Что же касается урана, то во

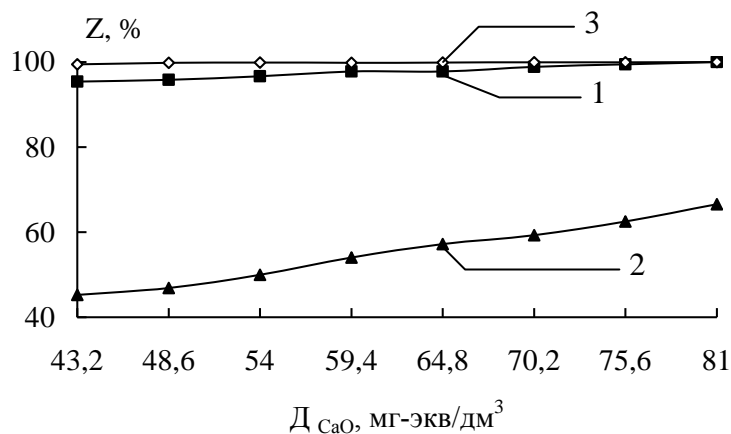
всех опытах, за исключением тех, где не использовали гидроксоалюминат натрия, его остаточная концентрация ниже ПДК в поверхностных водоемах.

В процессе комплексной обработки воды известью, гидроксоалюминатом натрия, а затем оксидом углерода (рисунки 4.9–4.12) получены не только высокие результаты по очистке воды от урана, но и высокие результаты по умягчению воды и ее очистке от сульфатов.



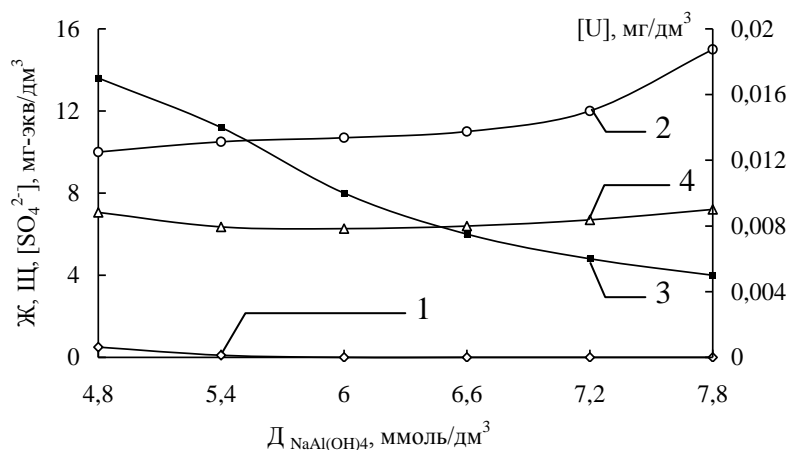
1 – Ж; 2 – Щ; 3 – $[SO_4^{2-}]$; 4 – $[U]$

Рисунок 4.9 – Зависимость остаточных значений жесткости, щелочности, концентрации сульфатов и концентрации урана) от расхода извести при дозе гидроксоалюмината натрия $6,0 \text{ ммоль/дм}^3$ в процессе обработки модельного раствора ($J=18,0 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[Mg^{2+}]=11,7 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[Ca^{2+}]=6,3 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[U]=4,5 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Щ}_{\text{общ}}=12,0 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[SO_4^{2-}]=18,021 \text{ мг-экв/дм}^3$) данными реагентами на первой стадии и CO_2 (до $pH=7$) на второй стадии очистки



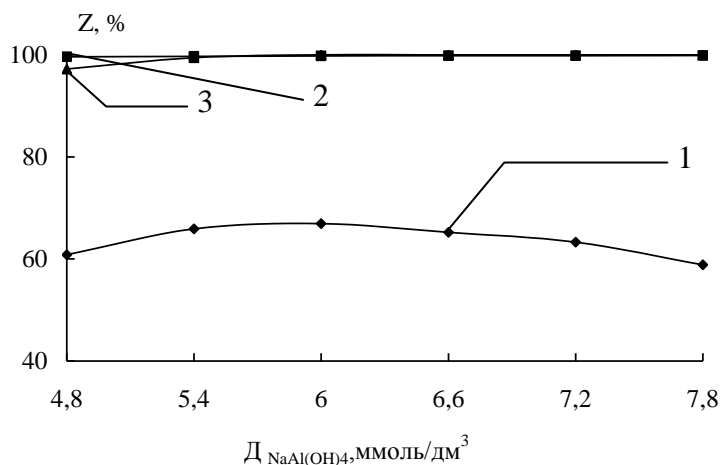
$Z_J - 1$; $Z_{SO_4^{2-}} - 2$; $Z_U - 3$

Рисунок 4.10 – Влияние расхода извести при умягчении модельного раствора ($J=18,0$ мг-экв/дм³; $[Mg^{2+}]=11,7$ мг-экв/дм³; $[Ca^{2+}]=6,3$ мг-экв/дм³; $[U]=4,5$ мг/дм³; $\Sigma_{общ}=12,0$ мг-экв/дм³; $[SO_4^{2-}]=18,021$ мг-экв/дм³) на степень умягчения воды, очистки ее от сульфатов и урана при расходе гидроксиалюмината натрия бммоль/дм³ на первой стадии обработки и обработке раствора CO_2 (до pH=7) на второй стадии очистки



1 – J ; 2 – Σ ; 3 – $[SO_4^{2-}]$; 4 – $[U]$

Рисунок 4.11 – Влияние расхода гидроксиалюмината натрия на остаточную жесткость, щелочность, содержание сульфатов и урана модельного раствора ($J=18,0$ мг-экв/дм³; $[U]=4,5$ мг/дм³; $\Sigma_{общ}=12,0$ мг-экв/дм³; $[SO_4^{2-}]=865$ мг/дм³ (18,021 мг-экв/дм³)) при расходе извести 81 мг-экв/дм³ на первой стадии обработки и обработке раствора CO_2 (до pH=7) на второй стадии очистки



$Z_{\text{SO}_4^{2-}} - 1$; $Z_{\text{U}} - 2$; $Z_{\text{Ж}} - 3$

Рисунок 4.12 – Зависимость степени очистки модельного раствора ($\text{Ж}=18,0 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{U}]=4,5 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Щ}_{\text{общ}}=12,0 \text{ мг-экв/дм}^3$; $[\text{SO}_4^{2-}]=865 \text{ мг/дм}^3$ ($18,021 \text{ мг-экв/дм}^3$)) от сульфатов, от соединений урана и степени умягчения раствора от расхода гидроксиалюмината натрия при расходе извести 81 мг-экв/дм^3 на первой стадии очистки воды и обработке воды CO_2 (до $\text{pH}=7$) на второй стадии очистки

При этом было отмечено, что во всех случаях в использованном диапазоне расходов извести и гидроксиалюмината натрия эффективность очистки воды от соединений урана была очень высокой. Это объясняется тем, что начальные значения pH растворов были на уровне 12. Кроме того, в процессе использовались значительные количества гидроксиалюмината натрия, который очень эффективно связывает соединения урана при $\text{pH}>8$.

Высокую эффективность умягчения воды можно объяснить тем, что на первой стадии обработки pH достигает 12, что обеспечивает полный гидролиз ионов магния. Избыток ионов кальция связывается при обработке воды углекислотой в виде карбонатов. Сульфаты с воды выделяются в виде сульфогидроксиалюмината кальция.

Недостатком этого процесса является необходимость использования углекислоты на второй стадии обработки воды. Поэтому для снижения pH

обработанной воды при ее известковании вместо гидроксоалюмината натрия был использован 2/3 гидроксохлорид алюминия.

Таблица 4.15 – Зависимость эффективности умягчения модельного раствора ($\text{Щ}=12,0$ мг-экв/дм³; $\text{Ж}=18,0$ мг-экв/дм³; $[U]=4,5$ мг/дм³; $[\text{SO}_4^{2-}]=865$ мг/дм³) и очистки от сульфатов и соединений урана в зависимости от дозы извести и ГОХА

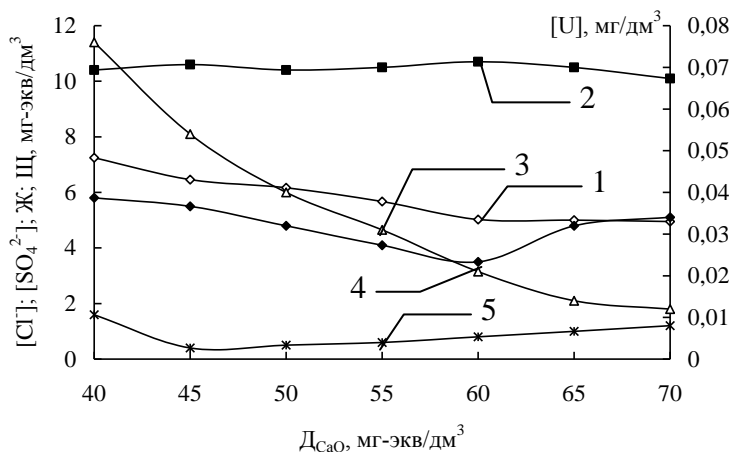
Доза СаО, МГ-ЭКВ-ДМ ³	Доза $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ММОЛЬ/Д М ³	рН		Ж _{ост} , МГ- ЭКВ/ДМ ³	Щ _{ост} , МГ- ЭКВ/ДМ ³	[U]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	Z _Ж	Z _{SO₄²⁻}	Z _U
		нач	ост								
54,0	6,0	11,01	10,50	6,5	2,0	0,035	716	416	63,89	17,2	99,2
59,4	6,0	11,24	10,42	6,0	2,0	0,020	541	398	66,67	37,5	99,5
64,8	6,0	11,70	10,61	5,5	2,0	0,017	437	398	69,44	49,5	99,6
70,2	6,0	12,05	10,72	5,0	3,0	0,010	393	381	72,22	54,6	99,8
81,0	6,0	12,81	10,82	4,5	4,0	0,003	363	363	75,00	58,0	99,9
81,0	4,8	12,05	10,47	8,0	5,0	0,047	531	318	55,55	38,6	98,9
	5,4	12,05	10,34	7,0	3,5	0,031	380	363	61,11	56,0	99,3
	6,0	12,37	10,01	5,0	3,0	0,030	360	398	72,22	58,4	99,3
	6,6	11,90	9,50	4,0	3,0	0,021	338	434	77,78	61,0	99,5
	7,2	11,85	8,95	3,0	3,0	0,011	324	469	83,33	62,5	99,8

Таблица 4.16 – Зависимость эффективности умягчения модельного раствора ($\text{Щ}=12,0$ мг-кв/дм³; $\text{Ж}=18,0$ мг-экв/дм³; $[U]=4,5$ мг/дм³; $[\text{SO}_4^{2-}]=865$ мг/дм³; $[\text{Cl}^-]=168$ мг/дм³) и очистки от сульфатов и соединений урана в зависимости от дозы извести, гидроксоалюмината натрия и ГОХА

Доза СаО, МГ-ЭКВ/ДМ ³	Доза $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_2]_x$ $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ММОЛЬ/ДМ ³	рН		Ж _{ост}	Щ _{ост}	[U]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	Z _Ж	Z _{SO₄²⁻}	Z _U
		нач	ост								
54,0	2:4	11,07	10,70	6,0	2,0	0,015	443	275	66,7	48,8	99,7
59,4	2:4	11,85	10,89	5,5	2,5	0,020	431	275	69,4	50,2	99,6
64,8	2:4	12,05	11,10	4,5	4,0	0,021	415	275	75,0	52,0	99,5
70,2	2:4	12,01	11,05	4,0	4,5	0,011	381	275	77,8	55,9	99,8
81,0	2:4	12,20	11,20	3,0	6,0	0,010	332	301	83,3	61,6	99,8
81,0	1,6:3,2	12,20	11,20	3,0	7,0	0,018	371	274	83,3	57,1	99,6
	1,8:3,6	12,11	10,70	3,0	6,0	0,015	341	257	83,3	61,0	99,7
	2,0:4,0	12,05	10,50	2,5	6,0	0,012	334	260	86,1	61,4	99,7
	2,2:4,4	12,10	9,85	2,1	6,0	0,014	308	267	88,3	64,4	99,7
	2,4:4,8	12,00	9,21	1,0	6,0	0,008	288	289	94,4	66,7	99,8

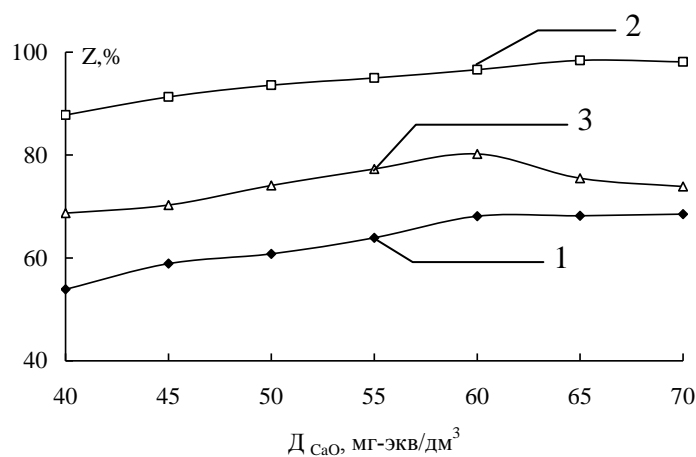
Как видно из таблицы 4.15, в этом случае получены вполне удовлетворительные результаты по очистке воды от сульфатов и по умягчению воды. Очень высокой была эффективность очистки воды от урана. Вероятно, это обусловлено как высоким уровнем pH, так и образованием гидроксоалюмината при этих pH. Вследствие низкого содержания хлоридов в коагулянте, содержание хлоридов в воде, после очистки увеличилось незначительно, хотя в некоторых случаях, превышало 400 мг/дм^3 . Для снижения остаточного содержания хлоридов в очищенной воде при ее умягчении использовали $2/3$ ГОХА и гидроксоалюминат натрия (таблица 4.16). В этом случае удалось не только снизить остаточное содержание хлоридов в очищенной воде, но и повысить эффективность умягчения воды при почти полной ее очистке от урана.

Подобные зависимости между основными параметрами исходной воды, способом ее обработки и эффективностью очистки были получены и при использовании сточной воды из урановой шахты Ингульская (рисунки 4.13, 4.14).



$[SO_4^{2-}]$ – 1; $[Cl^-]$ – 2; $[U]$ – 3; Ж – 4; Щ – 5

Рисунок 4.13 – Влияние расхода извести на остаточные концентрации сульфатов, хлоридов, урана, остаточную жесткость и щелочность сточной воды шахты Ингульская при расходе $2/3$ ГОХА $3,2 \text{ ммоль/дм}^3$, $NaAl(OH)_4$ $1,60 \text{ ммоль/дм}^3$



$Z_{SO_4^{2-}} - 1; Z_U - 2; Z_{Ж} - 3$

Рисунок 4.14 – Зависимость степени очистки сточной воды шахты Ингульская ($Ж = 18,51$ мг-экв/дм³; $[Mg^{2+}] = 7,76$ мг-экв/дм³; $[Ca^{2+}] = 10,75$ мг-экв/дм³; $[Cl^-] = 286$ мг/дм³; $[U] = 0,621$ мг/дм³; $Щ_{общ} = 6,53$ мг-экв/дм³; $[SO_4^{2-}] = 754,73$ мг/дм³; рН=7,4) от сульфатов, урана и степени ее умягчения от расхода извести при расходе $2/3$ ГОХА– $3,20$ ммоль/дм³ и $NaAl(OH)_4$ $1,60$ ммоль/дм³

В этом случае также достигнуто существенного снижения содержания сульфатов в воде при удовлетворительном ее умягчении при обработке известью и алюминиевыми коагулянтами. Эффективность очистки воды от урана также была достаточно высокой.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что при использовании алюминиевых коагулянтов при очистке шахтных вод добычи урана методом известкования можно достичь значительной эффективности при извлечении сульфатов, умягчении воды и очистке ее от соединений урана.

4.4 Выводы к разделу 4

1. Определено влияние основных реагентов на эффективность умягчения воды. Показано, что лучших результатов можно достичь при совместном использовании извести и гидроксоалюмината натрия, которые обеспечивают не только умягчение воды, но и ее полную очистку от ионов меди.

2. Установлено, что эффективность очистки воды от соединений урана методом флокуляции в значительной степени определяется реакцией среды ($\text{pH} \geq 8,0$) и расходом коагулянтов (до 20 мг/дм^3). Повышение молекулярной массы флокулянта, его гидрофобности способствует увеличению степени очистки воды от урана.

3. Показано, что при очистке воды от соединений урана методом флотации эффективность очистки при дозах катионных флокулянтов $> 5 \text{ мг/дм}^3$ не зависит от их концентрации, а определяется pH раствора. Лучшие результаты получены при $\text{pH}=8,0$. Эффективность очистки возрастает при использовании фосфорсодержащих флокулянтов.

4. Установлено, что при очистке нейтральных сточных вод от урана наиболее эффективными коагулянтами являются гидроксоалюминат натрия и сульфат железа при дозах $> 5 \text{ мг/дм}^3$, которые обеспечивают образование нерастворимых соединений урана.

5. Определены условия эффективной очистки шахтных вод от сульфатов и соединений урана при их умягчении. Установлено, что использование алюминиевых коагулянтов и извести в количествах достаточных для связывания сульфатов в сульфогидроксоалюминат кальция обеспечивает снижение содержания сульфатов до $200\text{--}400 \text{ мг/дм}^3$ при снижении содержания урана до концентраций меньших ПДК в поверхностных водоемах.

РАЗДЕЛ 5

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИТОРА И РЕАГЕНТНОГО УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

5.1 Технология синтеза натриевой соли диметиленсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК) (I)

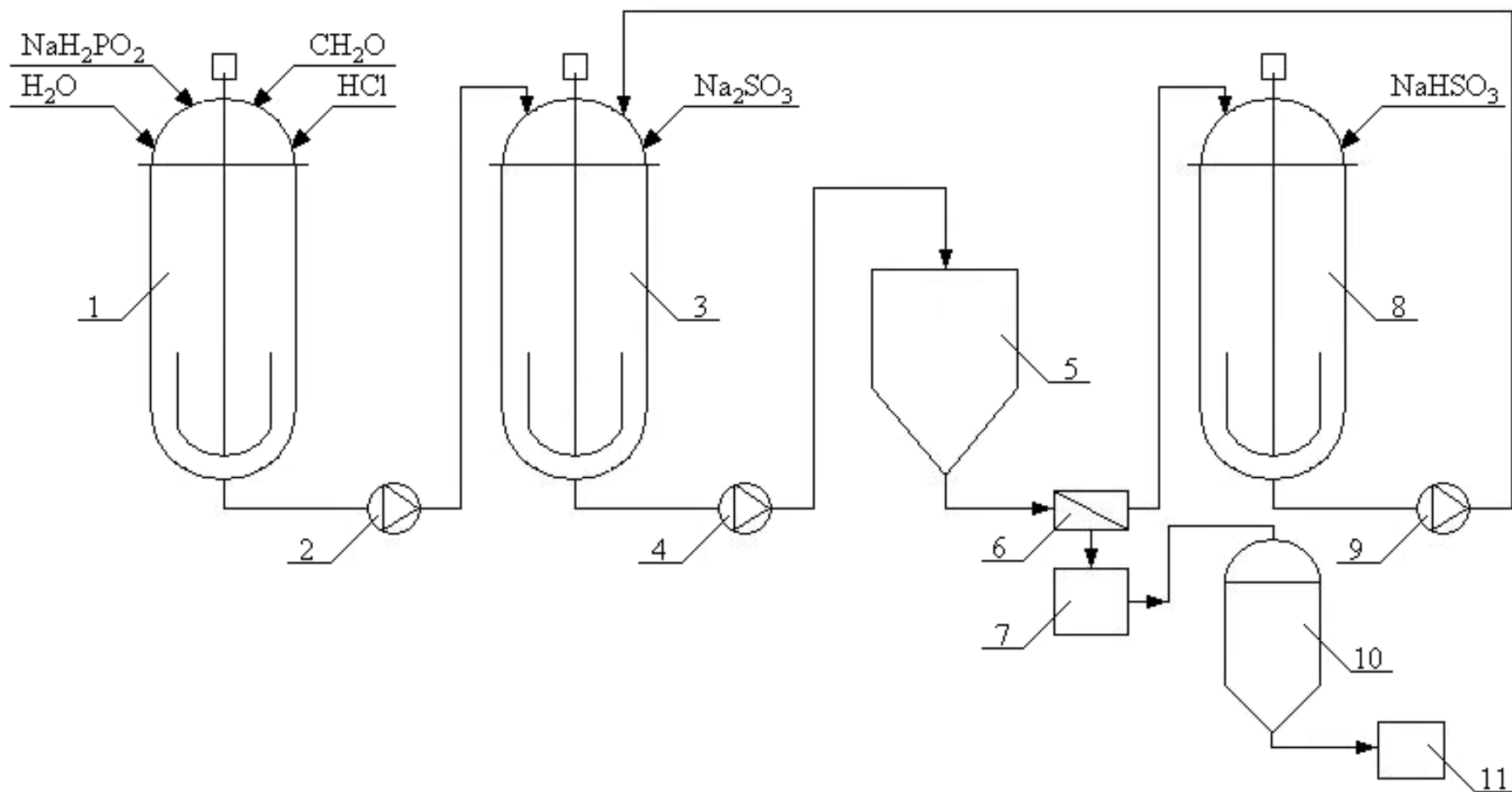
Принципиальная технологическая схема получения натриевой соли диметиленсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК) – ингибитора накипеобразования и коррозии металлов представлена на рисунке 5.1.

Синтез данного ингибитора основан на получении диметилфосфиновой кислоты (ДФК) из гипофосфита натрия и параформа с дальнейшим конденсированием ее натриевой соли с сульфитом натрия. При получении ДФК в концентрированный раствор гипофосфита натрия добавляют рассчитанное количество сухого параформа. С помощью соляной кислоты доводят рН раствора до 3–4. При перемешивании температуру поднимают до 80–90 °С. Смесь перемешивают до полного растворения параформа, а после этого при температуре 80–85 °С выдерживают в течении 3^х часов. Взаимодействие гипофосфита натрия протекает по реакции (5.1) с количественным образованием диметилфосфиновой кислоты:



Полученный в реакторе (1) раствор ДМФК с помощью насоса (2) перекачивают в реактор (3) заполненный концентрированным раствором сульфита натрия. Молярное соотношение параформа к гипофосфиту натрия 2:1, молярное соотношение сульфита натрия к ДМФК также 2:1.

Смесь перемешивают в течении 2–3 часов при температуре 70–80 °С. В данном случае происходит конденсация ДМФК с сульфитом натрия по реакции (3.1).



1; 3; 8 – реактор с мешалкой; 2; 4; 9 – насосы; 5 – кристаллизатор; 6 – ленточный фильтр; 7 – приемный бункер продукта; 10 – сушильный аппарат; 11 – фасовочный аппарат

Рисунок 5.1 – Принципиальная технологическая схема синтеза натриевой соли диметиленсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК)

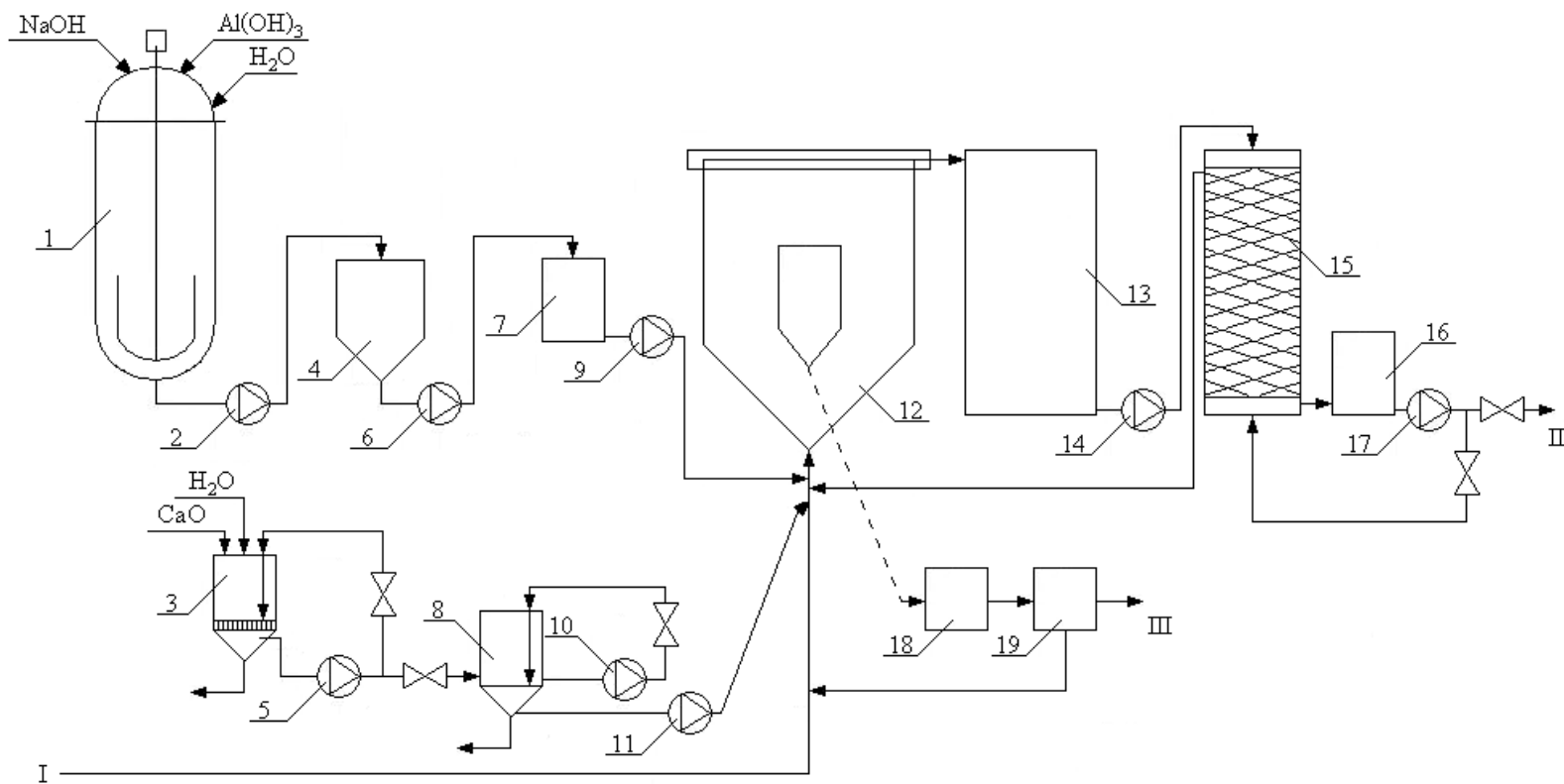
В дальнейшем реакционную смесь с помощью насоса подают в кристаллизатор (5), в котором смесь выдерживают при температуре 15–20 °С в течении 24 часов. Выпавшие кристаллы НДМСФК с реакционной смеси отделяют на ленточном фильтр-прессе (6), направляют в бункер (7), а далее после высушивания направляют в фасовочный аппарат.

Фильтрат, содержащий в основном раствор щелочи и невыпавшие остатки продукта, направляют в реактор (8). При растворении в фильтрате бисульфита натрия получают рабочий раствор сульфита натрия, который повторно подают в реактор (3). При этом контролируют содержание в растворе сульфита натрия. В случае, если количество сульфита натрия недостаточное для взаимодействия с ДМФК, в реактор добавляют недостающее количество сульфита натрия в виде концентрированного раствора.

Схема рециркуляции щелочных фильтратов позволяет избежать образования значительных количеств токсичных концентрированных стоков, а также позволяет более полно выделять полученный продукт. При использовании ингибитора в водооборотных системах охлаждения его растворяют в растворных баках ингибитора и дозируют в подпиточную воду при помощи стандартных насосов дозаторов.

5.2 Технология умягчения шахтных вод

Ввиду низкой стабильности концентрированных растворов гидроксиалюмината натрия $Na[Al(OH)_4]$ рыночная стоимость растворов данного реагента достаточно высока при низком качестве продукта. Поэтому в данной технологии реагентного умягчения воды предусмотрено получение раствора гидроксиалюмината натрия непосредственно на станции водоподготовки. Это целесообразно, потому что технология синтеза гидроксиалюмината натрия довольно проста и его себестоимость при использовании в качестве исходного



1 – реактор с мешалкой; 2; 5; 6; 10; 14; 17 – насосы; 3 – растворный бак извести; 4 – растворный бак гидроксоалюмината натрия; 7 – расходный бак гидроксоалюмината натрия; 8 – расходный бак извести; 9; 11 – насосы-дозаторы; 12 – осветлитель со взвешенным слоем осадка; 13 – бак умягченной воды; 15 – блок механических фильтров; 16 – резервуар осветленной воды; 18 – шламохранилище; 19 – фильтр-пресс; I – подача воды; II – подача воды потребителю; III – шлам на захоронение.

Рисунок 5.2 – Принципиальная технологическая схема реагентного умягчения шахтных и оборотных вод

сырья технической гидроокиси алюминия $Al(OH)_3$ и технической щелочи во много раз ниже рыночной цены. Синтез $Na[Al(OH)_4]$ осуществляют в реакторе (1), в который загружают 50 % раствор щелочи и технический $Al(OH)_3$. Растворение гидроокиси алюминия происходит при постоянном перемешивании при температуре 80–90 °С. Процессы ведут до полного растворения $Al(OH)_3$. Полученный раствор продукта подают в растворный бак (4), затем в расходный бак (7) и с помощью насоса-дозатора подают в осветлитель со взвешенным слоем осадка (12). Известкование воды ведут с использованием стандартного оборудования (3; 5; 8; 10; 11). Далее обработка воды происходит по традиционной схеме. Умягченную воду собирают в резервуар (13) и для более глубокого осветления подают в блок механических фильтров (15). В данном случае умягченная и осветленная вода содержит взвешенных веществ 0,5–5 мг/дм³, её жесткость не превышает 0,8 мг-экв/дм³. Такую воду можно использовать как для получения обессоленной воды, так и для получения умягченной воды для паровых котлов, а также для подпитки водооборотных систем охлаждения. Фильтры промываются чистой осветленной водой, промывные воды подаются в осветлитель (12), осадки с осветлителя собираются в шламохранилище (18), обезвоживаются на фильтр-прессе (19) и направляются на захоронение.

Предложенная технологическая схема обеспечивает высокую эффективность очистки шахтных и минерализованных природных вод с повышенным содержанием сульфат-ионов и соединений урана.

5.3 Технико-экономическая оценка использования гидорксоалюмината натрия в технологии умягчения воды на примере системы водопотребления ТЭЦ на ТЭЦ ООО «Крым ТЭЦ»

Сравнительный анализ затрат на водоподготовку

5.3.1 Затраты при существующей технологии умягчения воды

При существующей технологии водоподготовки жесткость воды перед ионообменными фильтрами составляет 4,5 мг-экв/дм³. При снижении жесткости до 0,3 мг-экв/дм³ общее количество ионов жесткости, которые удаляются на ионообменных фильтрах при годовой производительности по химически очищенной воде 818788 м³ составит:

$$q_{ж} = 818788 * (4,5 - 0,3) = 3438909,6 \text{ г-экв/год}$$

На натрий-катионных фильтрах задерживается $4,5 * 3438909,6 = 15475093,2$ г-экв/год солей жесткости. На их регенерацию расходуется хлорида натрия:

$$2,5 * 15475093,2 = 38687733 \text{ г-экв/год} = 38,86 \text{ т/год.}$$

При сбросе отработанных регенерационных растворов их необходимо развести до концентрации 1 г/дм³, при этом объем сточных вод составит: $38,86 * 10^3 = 386800$ м³/год. Стоимость забора и сброса этого объема воды составляет:

$$388600 * 1,307 = 507900 \text{ грн/год.}$$

$$\text{Стоимость хлорида натрия: } 38,86 * 179,0 = 6955 \text{ грн/год.}$$

При реагентной очистке воды перед катионным умягчением используют известь и сульфат железа. При дозе сульфата железа 20 мг/дм³, его расход по чистому реагенту за год составит:

$$20 * 818788 * 10^{-6} = 16,37 \text{ т/год}$$

В пересчете на 50%-ый товарный продукт расход коагулянта будет: $16,37 * 2 = 32,74$ т/год. Стоимость коагулянта: $32 * 960 = 115200$ грн/год.

Расход извести составляет: $818788 * 0,0002 = 166$ т/год, а ее стоимость равна $1500 * 166 = 249000$ грн/год.

Стоимость забора воды составляет: $818788 * 1,267 = 1037404,4$ грн/год. Таким образом, при существующей технологии при выполнении требований экологической безопасности производств затраты на подготовку воды составят: $1037404,4 + 507900 + 6955 + 115200 + 249000 = 1916459,4$ грн/год.

$$\text{На } 1 \text{ м}^3 \text{ затраты составят: } 1916459,4 / 818788 = 2,34 \text{ грн/м}^3.$$

5.3.2. Затраты на водоподготовку при внедрении реагентного умягчения с использованием алюмината натрия

При умягчении воды реагентным методом при доведении pH до 10,5 расход извести составит 200 г на 1м³, расход гидроксоалюмината натрия составит:

$$0,1 \text{ мг-экв/дм}^3 = 0,1 \text{ г-экв/м}^3 = 8,2 \text{ г/м}^3.$$

$$\text{Расход извести за год составит: } 200 * 818788 * 10^{-6} = 163,75 \text{ т/год.}$$

$$\text{Стоимость извести составит: } 163,75 * 1500 = 245625 \text{ грн/год.}$$

$$\text{Расход гидроксоалюмината составит: } 8,2 * 818788 * 10^{-6} = 6,71 \text{ т/год.}$$

$$\text{Стоимость гидроксоалюмината составит: } 6,71 * 1256 = 8432,9 \text{ грн/год.}$$

$$\text{Стоимость забора воды: } 818788 * 0,04 = 32751,5 \text{ грн/год.}$$

Расходы на утилизацию промывных вод от фильтров и сырых осадков такие же, как и в базовом варианте. Поэтому в обоих вариантах эти затраты не учитывали. В целом, расходы на подготовку воды в данном случае составят:

$$245625 + 8432,9 + 32751,5 = 286809,4 \text{ грн/год.}$$

Себестоимость подготовки энергетической воды для котлов низкого давления будет: 0,35 грн/м³.

При применении ионообменных установок для доочистки воды, при снижении жесткости воды до 0,2 – 0,9 мг-экв/дм³ на стадии реагентной очистки воды, нагрузка на ионообменные фильтры при той же производительности снизится по меньшей мере в 4 раза. Поэтому себестоимость доочистки воды на ионообменных установках составит: $2,34/4 = 0,585$ грн/м³.

Суммарная себестоимость будет:

$$0,35 \text{ грн/м}^3 + 0,585 \text{ грн/м}^3 = 0,935 \text{ грн/м}^3.$$

Поэтому затраты на подготовку энергетической воды на протяжении года по новой технологии составят:

$$818788 * 0,935 = 765566,7 \text{ грн/год.}$$

5.4 Выводы к разделу 5

1. В результате проведенных исследований разработана малоотходная технология синтеза нового высокоэффективного ингибитора коррозии и накипеобразования – натриевой соли диметиленсульфонат фосфиновой кислоты (НДМСФК) (I) при использовании доступного сырья гипофосфита натрия, параформа, сульфита натрия и бисульфита натрия. В данной технологии предусмотрена рециркуляция раствора сульфита натрия, что позволяет избежать образования значительных объемов отходов.

2. Разработана технология реагентного умягчения шахтных и оборотных вод, основанная на получении и использовании гидроксоалюмината натрия, которая обеспечивает эффективное умягчение воды с одновременным извлечением из нее ионов меди, сульфат–ионов и соединений урана.

3. Проведена технико–экономическая оценка технологии использования алюмината натрия в процессах водоподготовки химически очищенной воды электростанций, показано, что данная технология обеспечивает снижение себестоимости очистки воды на 1,41 грн/м³.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что фосфоновые кислоты, полифосфаты, поликарбоновые кислоты являются эффективными ингибиторами накипеобразования и коррозии стали в нейтральных водных средах с уровнем минерализации до 1500 мг/дм³.

2. Разработаны новые ингибиторы накипеобразования на основе сульфонов карбамида, гуанидина, меламина и сульфаминовой кислоты. Показано, что разработанные ингибиторы накипеобразования на основе метилолсульфонатов являются эффективными при упаривании воды ($K_u=1,5$) при 40 °С. В отдельных случаях стабилизационный эффект достигал 95–97 %.

3. Установлено, что натриевая соль диметиленсульфонат фосфиновой кислоты, которая впервые полученная конденсацией диметиллолфосфиновой кислоты с сульфитом натрия, обеспечивала при дозе 2 мг/дм³ стабилизационный эффект на уровне 94–98 % при температурах 40–100 °С. Данный реагент является эффективным ингибитором коррозии стали Ст3, меди М2, латуни Л2.

4. Показано, что при повышении концентрации хлоридов и сульфатов в воде до 1000 мг/дм³ ее коррозионная активность практически не меняется. При суммарном содержании сульфатов и хлоридов до 1000 мг/дм³ при температурах 18–90 °С НТМФК обеспечивает снижение скорости коррозии в 2–6 раз. Эффективность возрастает при использовании фосфоновой кислоты с цинком. Сульфит натрия в присутствии хлоридов и сульфатов обеспечивает снижение скорости коррозии в 57 раз, что свидетельствует о том, что в присутствии данных анионов коррозия протекает с кислородной деполяризацией.

5. Определено влияние основных реагентов на эффективность умягчения воды. Показано, что лучших результатов можно достичь при совместном использовании извести и гидроксоалюмината натрия, которые

обеспечивают не только умягчение воды, но и ее полную очистку от ионов меди.

6. Установлено, что эффективность очистки воды от соединений урана методом флокуляции в значительной степени определяется реакцией среды ($\text{pH} \geq 8,0$) и расходом коагулянтов (до 20 мг/дм^3). Повышение молекулярной массы флокулянта, его гидрофобности способствует увеличению степени очистки воды от урана. Наиболее эффективными коагулянтами при очистке нейтральных сточных вод от урана являются гидроксоалюминат натрия и сульфат железа при дозах $> 5 \text{ мг/дм}^3$,

7. Показано, что при очистке воды от соединений урана методом флотации эффективность очистки при дозах катионных флокулянтов $> 5 \text{ мг/дм}^3$ не зависит от концентрации, а определяется типом флокулянта и pH раствора. Лучшие результаты получены при $\text{pH} = 8,0$. Эффективность очистки возрастает при использовании фосфорсодержащих флокулянтов.

8. Определены условия эффективной очистки шахтных вод от сульфатов и соединений урана при их умягчении. Установлено, что использование алюминиевых коагулянтов и извести в количествах достаточных для связывания сульфатов в сульфогидроксоалюминат кальция обеспечивает снижение содержания сульфатов до $200\text{--}400 \text{ мг/дм}^3$ при снижении содержания урана до концентраций, меньших ПДК в поверхностных водоемах.

9. Разработана малоотходная технология синтеза нового высокоэффективного ингибитора коррозии и накипеобразования – натриевой соли диметиленсульфонат фосфиновой кислоты при использовании доступного сырья гипофосфита натрия, параформа и сульфита натрия. Технология предусматривает рециркуляцию раствора сульфита натрия, что позволяет реализовать малоотходное производство ингибитора.

10. Разработана технология реагентного умягчения шахтных и оборотных вод, основанная на получении и использовании гидроксоалюмината натрия, которая обеспечивает эффективное умягчение воды с одновременным извлечением из нее ионов меди, сульфат-ионов и соединений урана.

11. Проведена технико-экономическая оценка технологии использования гидроксоалюмината натрия в процессах водоподготовки химически очищенной воды электростанций. Показано, что данная технология обеспечивает снижение себестоимости очистки воды на 1,41 грн/м³.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Рудковская Е.В. Стабилизационная обработка воды для экологически безопасных систем водопотребления в энергетике / Е.В. Рудковская, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості. – 2010. – 2 (34) – С. 120–127.
2. Рудковская Е.В. Оценка эффективности ингибиторов коррозии металлов / Е.В. Рудковская, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості. – 2010. – 3 (35) – С. 154–162.
3. Рудковская Е.В. Оценка эффективности стабилизаторов накипеобразования для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения / Е.В. Рудковская, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Восточно–Европейский журнал передовых технологий.– 2011. – Том 5, № 6 (53) – С. 47–51.
4. Рудковская Е.В. Разработка стабилизаторов накипеобразования для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения / Е.В. Рудковская, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості. – 2011. – 4 (40) – С 55–61.
5. Омельчук Ю.А. Очистка шахтных вод от урана коагуляцией / Ю.А. Омельчук, Е.В. Рудковская, Н.Д. Гомеля // Энерготехнологии и ресурсосбережение: науч.–техн. журн. – 2011. – № 5. – С. 36–40.
6. Рудковская Е.В. Очистка шахтных вод от урана с помощью катионных флокулянтов / Е.В. Рудковская, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Вода и водоочистные технологии: научно–технические вести. – 2011. – № 4 (2). – С. 64–72.

7. Рудковская Е.В. Очистка шахтных вод от урана методом флотации / Е.В. Рудковская, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // «Научный вестник Национального технического университета Украины» «Киевский политехнический институт», серия «Химическая инженерия, экология и ресурсосбережение». – 2011. – № 1 (7). – С. 84–87.

8. Рудковская Е.В. Оценка эффективности нового ингибитора для защиты водооборотных систем охлаждения от накипеобразования и коррозии / Е.В. Рудковская, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Восточно–Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 2/8 (62) – С. 45–48.

9. Рудковская Е.В. Синтез и оценка эффективности сульфонатов как стабилизаторов накипеобразования и ингибиторов коррозии металлов для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения / Е.В. Рудковская, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Научно–практический и учебно–методический журнал «Безопасность жизнедеятельности» – 2013. – № 6. – С. 23–29.

10. Патент на корисну модель № 82022 U Україна, ⁽⁵¹⁾МПК С23F 11/08 (2006.01), С07F9/09 (2006.01). Спосіб отримання інгібітора накипоутворення та корозії металів у водному середовищі / Гомеля М.Д., Рудковська О.В., Омельчук Ю.А., Радовенчик В.М. – заявники та власники патенту Гомеля М.Д., Рудковська О.В., Омельчук Ю.А., Радовенчик В.М. – № 201300223; заявл. 04.01.2013; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 13. безопасних систем водопотреблення в енергетиці : матеріали Х Міжнар. наук.-техн. конф. [«Прогресивна техніка і технологія»], (Севастополь, 22–25 червня 2009 р.) / Севаст. нац. ун-т ядерної енергії та пром-ті. – К. : НТУУ «КПІ», 2009. – 104 с.

11. Очистка шахтных вод от содержания урана методом флотации : матеріали Всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених та студентів [«Екологічна безпека держави»], (Київ, 27–28 квітня 2010 р.) / МОН, Київ. Націон. авіаційний університет. – К. : Київ. нац. авіац. ун-т «НАУ-друк», 2010. – 296 с.

12. Очистка шахтных вод от содержания урана методом коагуляции и флокуляции : материалы VI всеукр. наук.-практ. конф. [«Інноваційний потенціал української науки – XXI сторіччя»], (Запоріжжя, 1-15 квітня 2010 р.) / Південноукраїнський гуманітарний альянс. – З.: Південноукр. гуманітарний альянс, 2010. – 159 с.

13. Очистка шахтных вод от остаточного содержания урана методами коагуляции, флокуляции и флотации : материалы II Міжнар. наук. конф. студентів та молодих учених [«Екологія. Довкілля. Молодь»], (Полтава, 3–4 червня 2010 р.) / МОН, Полтав. нац. техн. ун-т ім. Ю. Кондратюка. – П. : ПолтНТУ, 2010. – 103 с.

14. Разработка стабилизаторов накипеобразования для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения : материалы Всеукр. наук.-практ. конф. [«Інноваційний потенціал української науки – XXI сторіччя»], (Запоріжжя, 31 жовтня – 9 листопада 2011 р.) / Південноукраїнський гуманітарний альянс. – З.: Південноукр. гуманітарний альянс, 2011. – 152 с.

15. Оценка эффективности стабилизаторов накипеобразования для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения : материалы IV регіон. наук. конф. студентів, магістрів, аспірантів та молодих вчених [«Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування»], (Харків, 8–9 грудня 2011 р.) / МОН, Харків. Націон. ун-т ім. В.Н. Каразіна. – Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2011. – 161 с.

16. Акользин П.А. Предупреждение коррозии оборудования технического водо- и теплоснабжения / Павел Алексеевич Акользин – Москва: Металлургия, 1988. – 40 с.

17. Кузнецов Ю.И. ИФХАН–54 – новый ингибитор кислотной коррозии сталей / Ю.И. Кузнецов, В.А. Исаев, М.В. Рылкина, М.Е. Гарманов // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 165–169.

18. Антропов Л.И. Ингибиторы коррозии металлов / Антропов Л.И., Макушин Е.Н., Панасенко В.Ф.. – Киев: Техника, 1981.– 181с.
19. Гомеля М.Д. Розробка інгібіторів відкладення сульфату кальцію для систем охолодження / М.Д. Гомеля, Ю.В. Носачова // Збірник наукових статей міжнародної науково-практичної конференції "Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення" – Харків – 2005. – Т. 2.– С. 13–18.
20. Тесля Б.М. Оксидиэтилендифосфоновая кислота как ингибитор коррозии в охлаждающих оборотных водах / Б.М. Тесля, В.В. Бурлов, Е.Ю. Ермолина // Защита металлов. –1987. – Т XXIII, № 5.–С. 889–891.
21. Кузнецов Ю.И. Влияние солей жесткости на защиту стали оксидиэтилендифосфонатом цинка / Ю.И. Кузнецов, Е.А. Трунов, И.В. Старобинская // Защита металлов.– 1998. – Т. XXIV, № 3.– С. 389–394.
22. Пат.2078058 Российская Федерация, МПК⁶ С 02 F 5/14. Способ получения состава для растворения накипи / Бикчантаева Н.В., Монахова Н.В., Алешкина И.В., Колтышева Т.Н., Виноградов Е.А., Смирнов В.В.,; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт по нефтепромысловому химии. – №95106167/25; заявл. 20.04.95; опубл. 27.04.97.
23. Пат. 2181702 Российская Федерация, МПК⁶ С02F5/14. Состав для предотвращения неорганических солеотложений, включающих соединения железа / Бикчантаева Н.В., Алешкина И.В., Харитонов Л.И., Хлебников В.Н., Габдрахманов Р.А., Колтышева Т.Н., Монахова Н.В.,; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский институт по нефтепромысловому химии" .– №2001111154/12; заявл.26.04.01; опубл.27.04.02.
24. Пат. 2255054 Российская Федерация, МПК⁶ С02F5/14. Состав для ингибирования коррозии и отложений в водооборотных системах / Гаврилов Н.Б.,; заявитель и патентообладатель Гаврилов Наум Беньяминович. – №2004119397/15; заявл.29.06.04; опубл.29.09.04.
25. Пат. 2152576 Российская Федерация, МПК⁶ F 28 G9/00 B08B3/08. Состав для очистки поверхности трубопроводов и теплообменного

оборудования и предотвращения на ней отложений / Гулянец С.Т., Савельев В.С., Смирнова О.И., Тагильцев С.А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Тобольский нефтехимкомбинат». – № 2044659397/15; заявл.20.04.99; опубл.10.07.00.

26. Белинский П.А. Влияние катионов железа на ингибирование коррозии стали в 2 М H_2SO_4 четвертичными аммониевыми солями / П.А. Белинский, Я.Г. Авдеев, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 1. – С. 20–28.

27. Башкинский Е.В. Применение комплексонов для стабилизации воды / Е.В. Башкинский, В.А. Дегтярев, В.Б. Куропятник // Охрана водоемов и атмосферы от вредных выбросов предприятий черной металлургии: Тем. сб. науч. тр. / А. И. Толочко, др. – М. : Металлургия, 1987. – С. 9–11.

28. Кашковский Р.В. Влияние структуры летучих ингибиторов и условий агрессивной среды на сероводородную коррозию стального оборудования и трубопроводов / Р.В. Кашковский, Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 1. – С. 28–34.

29. Шпанько С.П. Синтез и исследование новых органических ингибиторов коррозии железа / С.П. Шпанько, В.П. Григорьев, В.А. Анисимова, Е.В. Плеханова, И.Е. Толпыгин // Научно-технический, производственный и учебно-методический журнал. – 2012. – № 9. – С. 34–39.

30. Кязимов А.М. Коррозия стали в оборотной воде / А.М. Кязимов, Р.К. Велиева, С.Ч. Вердичев // Защита металлов. – 1983. – Т. XIX, № 3. – С. 434–436.

31. Пат.2206034 Российская Федерация, МПК⁷ C1 F28G9/00, B08B3/08, C23F14/02, C23G1/06. Состав для химической очистки поверхностей изделий от накипно-коррозионных отложений / Кузмак А.Е., Кожеуров А.В., Александрова И.Д.; заявители и патентообладатели Кузмак Александр Евсеевич, Кожеуров Александр Владимирович, Александрова Ирина Дмитриевна – № 2002123283/12; заявл. 30.08.02; опубл. 10.06.03.

32. Пат.6585933США, МПК⁷ С 23 F 11/10. Methods and composition for inhibition corrosion in aqueous systems / Ehrhardt, William C. Cheng, Longchun Stasney, Dawn Whitaker, Kim A.; заявитель и патентообладатель BetzDearborn, Inc. (Trevose, PA) – №09/303596; заявл.03.05.99; опубл.01.07.03.

33. Пат.6592781США, МПК⁷ С 23 F 11/16, С 09 К 15/06. Thiazolidines and use thereof for corrosion inhibition / Alnik Bernardus Antonius Maria Oude, Outwal Benjamin T.; заявитель и патентообладатель Baker Hughes Incorporated (Houston, TX) – №10/157458; заявл.29.05.02; опубл.15.07.03

34. Капралова В.И. Перспективы применения неорганических полимерных фосфатов как ингибиторов коррозии систем тепловодоснабжения / В.И. Капралова, Л.И. Абралова, Д.З. Серазетдинов // Известия АН КазССР. сер. химия– 1991. – № 2. – С.3–7.

35. Капралова В.И. Влияние структуры фосфат – иона на коррозионную стойкость стали в нейтральных водных средах / В.И. Капралова, Н.Ф. Гайсин, П.Г. Сокол и др.// Известия АН КазССР. сер. химия. – 1991. – № 2. – С. 20–23.

36. Шатров А.С. Ингибирование систем оборотного водоснабжения / А.С. Шатров, Н.И. Подобаев, Э.И. Жданова // Тяжелое машиностроение.– 1991. – № 5. – С. 28–30.

37. Пат. 2328453 Российская Федерация, МПК С02F5/14 С23F11/167 С02F103/04. Способ предотвращения солеотложений и коррозии в системах водоснабжения и отопления / Дрикер Борис Нутович, Сикорский Иван Павлович, Цирульникова Нина Владимировна, Тарантаев Александр Борисович; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Уральский государственный лесотехнический университет (ГОУ ВПО УГЛТУ). – №2006134150/15; заявл.25.09.06; опубл.29.09.06.

38. Вигдорович В.И. Защитная эффективность малорастворимого ингибитора ИФХАНМФ / В.И. Вигдорович, Н.В. Сафронова, В.Д. Прохоренков и др. // Защита металлов.– 1991. – Т. 27, № 3.– С. 496–499.

39. Путиков А.Н. Разработка консервационного материала с использованием отхода / А.Н. Путиков, С.М. Кудрова, Л.Р.Кудрявцева, В.Н. Юрковец // Защита металлов.– 1989. – Т. 25, № 5.– С. 826–828.

40. Байрамов Г.И. Синтез новых производных дифенилкарбазида и их исследование в качестве ингибиторов коррозии / Г.И. Байрамов // Коррозия: материалы, защита.– 2010. – № 9. – С. 28–32.

41. Ингибиторы коррозии металлов на основе продуктов и отходов коксохимии // Прогрессивные природоохранные технологии, разработанные Академией наук УССР : [Сб. аннот.] / АН УССР, Нац. ком. УССР по прогр. ЮНЕСКО "Человек и биосфера"; [Отв. ред. В. В. Волошин]. Киев: Знание УССР, 1990. – С. 10–11.

42. Гомеля Н.Д. N–[тетраэтил–(бис–цинк)–тетрагидрофосфат]–аммоний хлорид – ингибитор коррозии стали в воде / Н.Д. Гомеля // Химия и технология воды.– 1998. –Т. 20, № 5. – С. 493–498.

43. Пат. 2133229 С1 Российская Федерация, МПК⁶ C02F5/14. Способ предотвращения солеотложений и биообрастаний в системах водоснабжения / Дриккер Б.Н., Галкин Ю.А., Ваньков А.Л., Савицкий М.А.; заявитель Уральская государственная лесотехническая академия, патентообладатель Закрытое акционерное общество "ХИМПРОЦЕСС". – № 98106327/25; заявл.06.04.98; опубл.20.07.99.

44. Пономарева Л.В. Ингибитор комплексного действия для систем обратного водоснабжения / Л.В. Пономарева, Л.А. Лучинина, А.В. Соснова, Л.А. Мамина, Л.А. Коваленко, В.М. Выдрин // Химия и технология воды.– 1987. –Т. 9, № 4. – С. 312–313.

45. Пат. 2115631 Российская Федерация: МПК⁶ C 02 F 5/14. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии / Ковальчук А.П.; Иванова

Н.А.; заявитель и патентообладатель ООО «Экоэнерго». – №97113167/25; заявл. 30.07.97; опубл.20.07.98.

46. Пат. 4797224 США, МКИ⁴ С 02 F 5/14. Branched alkyl acrylamide types of polymer-zinc corrosion inhibitor / Crucil Guy A., Blaser Laura J.; заявитель и патентообладатель Nalco Chemical Co., – №92008; заявл.02.09.87; опубл. 10.01.89.

47. Пат.5282976 США, МКИ⁵ С 02 F 5/14. Termopolimer useful as a scale inhibitor / Yeung Dominic W; заявитель и патентообладатель Rhone Poulenc Inc. – №918714; заявл.21.07.92; опубл. 01.02.94.

48. Rajendran Susai. Corrosion inhibition by ATMP-molybdate-Zn²⁺ systems in low chloride media / Susai Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy // Anti-Corros. Meth. and Mater. – 1998. – 45, № 1. – P. 25 – 30.

49. Пат.5589106 США, МКИ⁶ С 23 F 11/08. Carbon steel corrosion inhibitors / Dennis P. Bakalik, Donald A. Johnson, Frank F. Lu, Sang-Hea Shim, Bo Yang; заявитель и патентообладатель Nalco Chemical Co. – №388546; заявл. 14.02.95; опубл. 31.12.96.

50. Kuznetsov Yuriy I. Organic inhibitors of corrosion of metals / Yu.I.Kuznetsov // Plenum Press. – New York and London: 1996.–149 p.

51. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов / Ю.И. Кузнецов // Защита металлов.– 2002. – Т .38, № 2. – С. 122–131.

52. Дятлова Н.М., Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов – Москва: Химия, 1988. – 544 с.

53. Ковальчук А.П. О стабилизационной обработке воды в системе оборотного водоснабжения комплексом ДПФ–1Н / А.П. Ковальчук, В.А. Скипина // Энергетик.– 1990 – № 6.– С. 28.

54. Kuznetsov Yuriy I. Organic inhibitors of corrosion of metals / Yu.I. Kuznetsov // Plenum Press: New York and London. – 1996. – P. 225–246.

55. Кузнецов Ю.И. ИФХАН–36 – эффективный ингибитор коррозии металлов в водных средах / Ю.И. Кузнецов, В.А. Исаев, И.В. Старобинская, Т.И. Бардашева // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, № 6. – С. 965–969.
56. Балабан-Ирменин Ю.В. Ингибиторы коррозии для малых систем теплоснабжения / Ю.В. Балабан-Ирменин, Н.Г. Фокина // Коррозия: материалы, защита.– 2007. – № 7. – С. 28–32.
57. Rajendran Susai. Sinergistic effect of 2-chloroethyl phosphonic acid and Zn^{2+} / Susai Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy // Anti- Corros. Meth. And Mater. – 2000. – 47, № 5. – P. 294–297.
58. Kuznetsov Yuriy I. Organic inhibitors of corrosion of metals / Yu.I. Kuznetsov // Plenum Press: New York and London. – 1996. – P. 201–209.
59. Машанов А.В. Обработка воды в системе теплоснабжения фосфонатами / А.В Машанов., Я.М. Щелоков, Р.Д. Зускович, Г.Ш. Раменский, В.А. Игнатов // Энергетик. – 1990. – № 4. –С. 14–15.
60. Кузнецов Ю.И. О защите стали оксиэтилендифосфонатами при повышенных температурах / Ю.И. Кузнецов, В.А. Исаев, Н.В. Нестерова // Журнал прикладной химии.– 1990. –63 , № 11 . –С. 2441–2445.
61. Техничко-экономические аспекты совершенствования технологии обработки водооборотных циклов неорганическими фосфатами : материалы 2 Всес. Школа-семинар [«Современные методы исследования и предупреждения коррозии и эрозии разрушений»], (Ижевск 6 – 11 окт.,1991года) / Удм.гос.ун-т.–И.: Удм.гос.ун-т., 1991. – С.124-125.
62. Феденко А.Н. Применение полифосфата натрия в химической водоподготовке / А.Н. Феденко // Новости теплоснабж.– 2002. – № 11. – С. 29–30.
63. Зинченко Г.В. Об особенностях ингибирования коррозии стали в горячей воде смесями оксиэтилендифосфонатов с нитритом натрия / Г.В. Зинченко, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 8. – С. 25–30.

64. Кузнецов Ю.И. О влиянии окислителя на ингибирующее действие оксиэтилендифосфоновой кислоты / Ю.И. Кузнецов, В.А. Исаев // Защита мет. – 1991. – Т. 27, №5. – С. 753 – 759.

65. Кузнецов Ю.И. Роль природы лиганда в ингибировании коррозии металлов фосфонатами / Ю.И. Кузнецов, А.Ф. Раскольников // Защита металлов.– 1992. – Т. 28, № 5. – С. 707–724.

66. Реагентная обработка оборотной воды Дрогобычского нефтеперерабатывающего завода / [В.Ф. Сороченко, В.В. Назаренко, Я.Б. Козликовский и др.].– Киев: Политехн.ин-т., 1989. – 12 с.

67. Пат.6207079 США, МКИ⁷ С 09 К 3/00. Scale and/or corrosion inhibiting composition / Кмес Paval, Emirich Dwight E.,; заявитель и патентообладатель Ashland Inc. – №09/238850; заявл. 28.01.99; опубл. 27.03.01.

68. Заявка 2780722 Франция, МПК⁷ С 02F 5/10. Composition inhibitrice d'entartrage et de corrosion de circuits d'eau – №9807918; Заявл. 23.08.98; Опубл. 23.06.98.

69. Гомеля М.Д. Зниження корозійної агресивності води при її пом'якшенні / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, Т.С. Тищенко // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 1999. – № 1. – С. 156–160.

70. Гомеля М.Д. Вплив іонів кальцію, магнію та алюмінію на корозію сталі у воді / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, О.В. Смола // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 2. – С. 18–21.

71. Защита от коррозии теплообменной аппаратуры коксохимических и металлургических заводов : материалы всесоюз. научн.-техн. семинара [«Изучение передового опыта борьбы с коррозией металла и продление срока службы конструкций зданий, сооружений и оборудования на предприятиях черной металлургии»] / Днепропетровск. –Д., 1980. С.5–6.

72. Sekine I. Effect of 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic Acid on the Corrosion of SS 41 Steel in 0,3% Sodium Chloride Solution / I. Sekine, Y. Hirakawa // Corrosion. – 1986 – v. 42, № 5. – p. 272.

73. Кузнецов Ю.И. О пассивации железа в водных растворах 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната цинка / Ю.И. Кузнецов, Г.В. Зинченко, Л.П. Казанский, Н.П. Андреева, Ю.Б. Макарычев // Коррозия: материалы, защита. – 2006. – № 9. – С.19–26.

74. Кузнецов Ю.И. Влияние сульфита натрия на защитные свойства цинк-фосфонатного ингибитора / Ю.И. Кузнецов, А.Ф. Раскольников // Защита металлов. 1993.– Т. 29, № 1.– С.73.

75. Пат.2219289 Российская Федерация, МПК⁷ С 23 F 11/18. Способ защиты стали от коррозии в нейтральных водных средах / Бондаренко С.Н., Лябин М.П., Москвичев С.М., Тужиков О.И.; заявитель и патентообладатель Волгогр.ГТУ. – №2002108280/02; заявл. 01.04.02; опубл. 20.12.03.

76. Пат.58231 Украина, МПК⁷ С 23 F 11/00. Інгібітор корозії мало вуглецевих сталей для замкнених охолоджувальних водних систем / Нестеренко С.А., Донченко М.І., Срібна О.Г.; заявитель и патентообладатель Нац.техн.ун-т.України "Київ.політехн.ін-т.". – №2002108681; заявл. 31.10.02; опубл. 15.07.03.

77. Шабалин А.Ф. Эксплуатация промышленных водопроводов/ А.Ф. Шабалин. – М.: Металлургия, 1972. – 504 с.

78. Вигдорович В.И. Природа ингибирования коррозии стали в высокоминерализованных водных средах нерастворимыми органическими соединениями / В.И. Вигдорович, Е.Д. Таныгина, А.Ю. Таныгин // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 4. – С. 27–31.

79. Пат. 2219288 Российская Федерация: МПК⁷ С 23 F 11/167. Ингибитор коррозии для водных сред / Николаев Е.В., Рубанов В.Е., Кузьмин А.А., Белокуров В.А., Бичкурин И.И., Тукаев И.К., Зенков М.К.;

патентообладатель Николаев Евгений Валентинович – №2000127917/02; заявл. 08.11.00; опубл. 20.12.03.

80. Laboratory scale modeling of localized corrosion in a coordinated phosphate program at severe operating conditions / McDonald A.C., Kotwica D.J., Pruett S.B., Tracy V.L.//Int.Water Conf.:Offic.Proc.52th Annu.Meet., Pittsburg, Pa,Oct.22–24.–1990.-Pittsburg(Pa).–1991.–P.147–157.

81. Гонтарь Н.И. Коррозия металлов. Защитное действие ингибиторных композиций / Н.И. Гонтарь, Н.Д. Гомеля, А.В. Роменский // Хім. пром-сть України. – 2007. – № 5. – С.30–34.

82. Гомеля М.Д. Інгібітори корозії для закритих систем вода – сталь / М.Д. Гомеля, Т.А. Незвиська, Ю.А. Омельчук // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження.– 2008. – № 2 (2). – С. 64–68.

83. Кузнецов Ю.И. Ингибирование коррозии стали в горячей воде смесью ОЭДФЦ с окислителями / Ю.И. Кузнецов, Г.В. Зинченко // Коррозия: матер., защита. – 2003, № 3. – С. 26–29.

84. СКМ–1 – ингибитор коррозии стали для систем водоснабжения : материалы Всес. Совещ. [«Физ.-хим. Основы действия ингибиторов коррозии металлов»], (Москва, 16-19 окт., 1989 года) / Всес. Совещ. – Всес. Совещ.–М. : Всес. Совещ.1989.–95 с.

85. Полуэктов П.Т. Новые ингибиторы коррозии для систем обратного водоснабжения предприятий нефтехимической и химической промышленности / П.Т. Полуэктов, Е.И. Кривошеева, Н.А. Матвеева // Производство и использование эластимеров. – 1996. – № 7.– С. 7–8.

86. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод / Г.И. Николадзе. – М.: Высшая школа, 1987. – 479 с.

87. Абрамов Н.Н. Водоснабжение / Н.Н.Абрамов: учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1974. – 480 с.

88. Панченко В.В. Исследование процессов известково-натриевого умягчения природных вод / В.В. Панченко, Б.Н. Ходырев, Б.С. Федосеев // Энергетик. – 1992. – № 11. – С. 23–26.
89. Пилипенко А.Т. Методы предотвращения накипеобразования при опреснении соленых вод / А.Т. Пилипенко, Н.Т. Вахник, В.И. Максин и др. // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13. – № 11. – С. 996–1013.
90. Салахов М.С. Тетрагидрофталевые кислоты, их амиды и имидамы — новые ингибиторы накипеобразования / М.С. Салахов, Р.Г. Агаджанов, В.С. Ушаев и др. // Журнал прикладной химии. – 1997. – № 5. – С. 873–875.
91. Гомеля М.Д. Вивчення ефективності коагулянтів та флокулянтів у процесах пом'якшення води / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 6. – С. 60–64.
92. Обработка воды природным щелочным коагулянтом : материалы 17 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии [«Материалы и нанотехнологии»], (Казань, 21–26 сент. 2003 года) / Тез. Докл., 2003. – с. 381.
93. А. с. 1627524 СССР, МКИ⁵ С 02 F 5/06. Состав для умягчения воды в системе водоснабжения / А.А. Каландия, И.А. Арабулин, Г.Ш. Васадзе и др., Грузинский политехн. ин-т. – №4410864/26; заявлено 04.03.88; опубл. 15.02.91, Бюл. №16.
94. Фоминых А.М. Умягчение воды фильтрованием с утилизацией отходов котельных установок / А.М. Фоминых, Е.Л. Войтов, О.В. Быковский, В.А. Фоминых // Изв. вузов. Стр-во.– 1995. – № 11. – С. 130–134.
95. Шаблій Т.А.. Реагентное умягчение воды с использованием алюминийсодержащих коагулянтов / Т.А. Шаблій, Е.В. Голтвяницкая, В.С. Камаев, Н.Д. Гомеля // Вода и водоочистные технологии. – 2011. – № 2 (4). – С. 120–124.
96. А. с. 1477693 СССР, МКИ⁴ С 02 F 5/08. Способ умягчения воды / Синицин В.В., Каковский И.А., Гофенберг И.В. и др., Н.-и. и проект. ин-т обог. и мех. обраб. полез. ископаемых Уралмеханобр и н-и проект. ин-т медн.

пром-ти Унипромедов. – №4250925/23-25; заявлено 27.05.87; опубл. 07.05.89, Бюл №17.

97. Шаблій Т.О. Розроблення нових реагентів для глибокого пом'якшення води високої жорсткості для теплообмінних водоциркуляційних систем / Т.О. Шаблій, О.В. Голтвяницька, М.Д. Гомеля // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження.– 2012. – № 1.– С. 130–136.

98. Шаблій Т.О. Розробка катіонних флокулянтів для інтенсифікації процесів освітлення води / Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля // Вост.-Европ. журн. передових технологій.– 2012. – № 4/6. – С. 48–52.

99. Гомеля Н.Д. Глубокое умягчение воды гидроксоалюминатом натрия для замкнутых систем водопользования / Н.Д. Гомеля, Е.Н. Панов, Т.А. Шаблий // Экология и пром-сть.– 2009. – № 1.– С. 15–19.

100. Голтвяницкая Е.В. Влияние алюминий содержащих коагулянтов на эффективность реагентного умягчения высокоминерализованных вод Донбасса / Е.В. Голтвяницкая, Т.А. Шаблий, Н.Д. Гомеля // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2011. – № 23. – С. 17–20.

101. Заявка 1522339 ЕПВ, МПК⁷ В 01 D 61/16, C02 F1/44. Method and apparatus for removing at least one constituent from a solution / Verdoes Dirk, Van der Meer Johannes, Goetheer Earl Lawrence Vincent, Nederlandse Organisatie voor toegepast-natuurwetenschappelijk Onderzoek TNO. –№ 03078202.3; заявл. 10.10.2003; опубл. 13.04.2005.

102. Терновцев В.Е. Очистка промышленных сточных вод / В.Е. Терновцев, В.М. Пухачев.– К.: Будівельник, 1986. – 120 с.

103. Гомеля М.Д. Вивчення ефективності коагулянтів та флокулянтів у процесах пом'якшення води / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 6. – С. 60–64.

104. Гомеля Н.Д. Влияния катионных флокулянтов на процессы реагентного умягчения воды / Н.Д. Гомеля, Т.А. Шаблий // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2008. – № 1 (1). – С. 71–78.

105. Гомеля Н.Д. Влияние флокулянтов на процессы реагентного умягчения воды для замкнутых систем водоснабжения / Н.Д. Гомеля, Т.Б. Шилович, Т.А. Шаблий // Экология и пром-сть. – 2008. – № 4. – С. 54–60.

106. Terashima Y. Removal of dissolvend heavy metals by chemical coagulation, magnetic seeding and high gradient magnetic filtration / Y. Terashima, H.Ozaki, M. Sekine // Water Res. – 1986. – V. 20, № 5. – P. 537–545.

107. Шевченко Т.В. Использование флокулянтов на основе ПАА для очистки воды от тяжелых металлов / Т.В. Шевченко, Ю.В.Тарасова, Е.В.Ульрих, М.А.Яковченко // Сб. науч. работ. Кемер. технол. ин-т тяж. пром-сти, 2003. – № 6. – С. 110–111.

108. Гомеля М.Д. Умягчение воды отработанными щелочными растворами травления алюминия / М.Д.Гомеля, Т.О.Шаблий, Ю.В. Находько // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – №4. – С. 43–46.

109. Амосова Э.Г. Интенсификация осаждения взвеси при реагентном умягчении воды алунином и флокулянтом / Э.Г.Амосова, П.К. Долгополов, Э.Л. Глекель // Осветление и стабилизация воды. – М., 1988. – С. 75–81.

110. Заявка 1321433 ЕПВ, МПК7 C02 F1/42, B 01 J 49/00. Water softener /Fontana Giuseppe, Stocchiero Franco A.T.I APPLICAZIONI TECNOLOGIEAD INIEZIONE S. P. A. – № 02028556.5; заявл. 20 12.2002; опубл. 25.06.2003.

111. Пат. 70457 Україна: МПК7 C02F1/52, B01D21/00. Способ и устройство для умягчения воды. Осветлитель для умягчения воды / Косцов Є.М., Чапля М.О., Муха В.І., Музикіна З.С., Гуданець В.І., Скобелкін Г.І., Єрак В.М., Васильєв І.М.; патентообладатель Закр. акціонер. товариство «Енергосталь». – № 2003098687; заявл. 24.09.2003; опубл. 15.10.2004.

112. Максін В.І. Осаждение гидроксидов и гидрокарбонатов железа, никеля и меди из сточных вод и технологических растворов /

В.И. Максин, Е.А. Валуйская // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, № 1. – С. 12–25.

113. Богуславская Л.А. Способ утилизации медьсодержащих стоков / Л.А. Богуславская, А.И. Зельцова // Экол. пр-ва. – 2005. – № 7. – С. 30–32.

114. Пат. 6852237 США, МПК7 С 02 F1/68. С.22 В7/02. Method for improved recovery of metals / Green Frederick H.; заявитель и патентообладатель Discovery Resources. Inc. – №10/694542; заявл. 27.09.2003; опубл. 08.02.2005.

115. Matlock, Matfew M. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage / Matfew M. Matlock, Brock S.Howerton, David A. Atwood // Water Res. – 2002. – V. 36 № 19. – P. 4757–4764.

116. Семенов В.В. Очистка гальваносточков с использованием отходов производства / В.В. Семенов, С.И. Варламова, Е.С. Климов // Экол. и промышленность России. – 2005.– Сент. – С. 32–34.

117. Заявка 2705958 Франция, МКИ5 С 02 F 1/62, С 22 В 3/26. Procédé pour le traitement des effluents généraux par les procédés de traitement des métaux, en particulier les procédés de nickelage / Bivar Claudine, Razet Jean-Claude (Франция); ELE Atochem (S.A.). - №9306711; заявл. 04.06.93; опубл. 09.12.94.

118. Dianolu yu jingshi / Chen Yang, Zhong Guo-ging, Zhang Yong-giang, Wang Gang – Plat. and Finish – 2004. 26. – № 5. – С. 36–38.

119. Елифанов Ю.В. Возможности очистки сточных вод гальванических производств методом соосаждения / Ю.В. Елифанов, Е.С. Мацкевич, А.К. Мельничук // Труды межресп. конф. «Экологические проблемы в области гальванотехники». – Киев: Укр. иссл. внедрен. корпорация «Техинформ». – 1991. – С. 56–57.

120. Максимова, Л.Р. Очистка разбавленных растворов от цветных металлов / Л.Р. Максимова, А.П. Штин, В.Л. Волков // Ин-т химии тверд. тела УрО АН РФ. – Екатеринбург, 1992. – 22 с.

121. Liu Jiang-she. Zhongnan daxue xuebao. Ziran kexue ban/ Jiang-she Liu, Hai-bo Xia, Zhao-hur Wang// I. Cent. S. Univ. Sci. and Technol. – 2004.–V 35. № 6. – С. 941–944.

122. Пат. 5344566 США, МКИ⁵ В 01 D 61/02, 61/04. Deleoding wastewater reduction process / Clancey William F.; заявитель и патентообладатель Clancey William F. – № 852564; заявл. 17.03.92; опубл. 06.09.94.

123. Пат 6896815 США, МПК7 С 02 F 1/48. Methods for removing heavy metals from water using Chemical precipitation and field separation methods / Cort L.Steven; патентообладатель M2 Water Treatment, Inc. – № 10/152024; заявл. 22.05.2002; опубл. 24.05.2005; НПК 210/695.

124. Заявка 4312290 ФРГ, МКИ⁵ С 02 F 1/62. Fall und Floekungsmittel / Glaum Holger, Leonhardt Wolfgang, Meier Karl (ФРГ). – № 4312290.6; заявл. 15.04.93; опубл. 20.10.94.

125. Паплайтис В.Л. Интенсификация очистки сточных вод электрохимического никелирования коагулянтами и флокулянтами / В.Л. Паплайтис, В.Ю. Якубаускаене // Тр. АН ЛитССР Б. – 1989. – №1. – С. 3–11.

126. Hunter, M. The fale to heavy metals in pilot-plant scale upflow sludge-blanket clarifiers / M.Hunter, T.Stephenson, J.N. Lester // J. Inst. Water Environ. Manag. – 1987. – V. 1, № 1. – P. 77–88.

127. Дариенко А.Е. Очистка хромосодержащих сточных вод коагулянт-флокулянт / А.Е. Дариенко, В.В. Кислых, Ю.А. Филоненко // Вестн. ЛГТУ – ЛЭГИ. – 2004. – № 1. – С. 66–68.

128. Шевченко Т.В. Использование флокулянтов на основе ПАА для очистки воды от тяжелых металлов/ Т.В.Шевченко, Ю.В.Тарасова, Е.В. Ульрих, М.А. Яковченко // Сб. науч. работ. Кемер. технол. институт тяж. промышленности, 2003. – № 6. – С.110–111.

129. Семенов В.В. Совместное обезвреживание жидких и твердых отходов гальванических производств методом ферритизации / В.В.Семенов,

С.И.Варламова, Е.С. Климов // Изв. вузов Сев.-Кавк. Регион. Техн. н. – 2005. – Прил. № 3. – С. 55–57.

130. Спиридонов Б.А. Методы обезвреживания экологически опасных растворов, содержащих соединения хрома (VI) / Б.А.Спиридонов, Д.В. Яковлев // Системы жизнеобеспечения и управления в чрезвычайных ситуациях: Межвузовский сборник научных трудов. Воронеж. гос. тех. ун-т. Воронеж: Изд-во ВГТУ – 2004. –№ 4.– С.171–174.

131. 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.

132. Кагановский Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды: В.2т. / Л.А. Кагановский, М.А. Шевченко. – К.: Наукова думка, 1980. – Т.1. – 680 с.

133. Аналитическая химия урана: монография; под ред Д.И. Рябчикова, М.М. Сенявина. – Москва: Издательство АН СССР, 1962. – 432 с.

134. Брановицкая С.В. Вычислительная математика в химии и химической технологии / С.В.Брановицкая, Р.Б.Медведев, Ю.Я.Фиалков. – К.: «Вища школа», 1986. – 216 с.

135. Гомеля Н.Д. Умягчение воды отработанными щелочными растворами травления алюминия / Н.Д. Гомеля, Т.О. Шаблий, Ю.В. Находько // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 4. – С. 43–46.

136. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер.с англ. / Под. Ред. А.М. Сухотина. / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревн. – Л. : Химия, 1989. – 456 с.

137. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / [А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Кліменко, І.М. Астрелін та ін.]– К.: Лібра, 2000. – 552 с.

138. Макаренко И.Н. Применение гидроксоалюмината натрия при кондиционировании воды для систем охлаждения в промышленности и энергетике / И.Н. Макаренко, Т.А. Шаблій, Т.В. Крысенко // Химия и технология воды. – 2009.–Т. № 31, № 5.– С. 542–551.

139. Шаблій Т.О. Реагентне пом'якшення води з використанням алюміній містких коагулянтів / Шаблій О.В. Голтвяницька, В.С. Камаєв, М.Д. Гомеля // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2011. – № 2 (4). – С. 36–41.

140. Шаблій Т.А. Оценка влияния магнезита на эффективность реагентного умягчения воды /Т.А. Шаблій, Е.В. Голтвяницкая, Н.Д. Гомеля // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 3. – С. 49–54.

141. Крисенко Т.В. Вилучення іонів міді з води в присутності іонів жорсткості / Т.В. Крисенко, І.М.Гомеля, О.В.Глушко // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 6. – С.81–84.

142. Коваленко Г.Д. Основы радиационной экологии // Г.Д. Коваленко, В.С. Волошин. – Мариуполь: Рената, 2009. – 297 с.

143. Добыча и переработка урановых руд в Украине: Монография // Под ред. А.П. Чернова. – Киев: АДЕФ –Украина, 2001. – 338 с.

144. Матлак Е.С. Снижение загрязнения шахтных вод в подземных условиях // Е.С. Матлак, В.Б. Малеев – Киев: Техника, 1991. – 134 с.

145. Монгайт И.Л. Очистка шахтных вод // И.Л. Монгайт. - М.: Недра, 1978. – 455 с.

146. Закутецкий О.И. Сорбция U (VI) из водных растворов углеродными сорбентами / О.И. Закутецкий, Т.С. Псарева, В.В. Стрелко, Н.Т. Картель // Радиохимия. – 2007. – Т. 49, № 1. – С. 61–64.

147. Removal of U (VI) from contaminated water by complexing –supported ultrafiltration/L. Yurlova, A. Kryvoruchko, I. Atamanenko, B. Kornilovich // Proceeding of the Membrane ScienTechnology Conference of the Visegrad

Countries with Wider International Participation PERMEA 2003, – Bratislava (Slovakia), 2003.– p. 51.

148. Пат.47734 Україна, МПК C02F 1/56. Спосіб отримання катіонних флокулянтів / Гомеля Н.Д., Антоненко Л.П., Баранова Д.А., Шишиц С.М. – № 200907682, заявл.21.07.09, опубл.25.02.10, Бюл №4.

149. Ott G. «The Global Energy context – Chances and Challenge for the 21st century» / G. Ott // Международный симпозиум МАГАТЭ по урановому производственному циклу и защите окружающей среды. – Вена.– 2000. – С. 7–14.

150. Underhill D.H. «Analysis of uranium supply to 2050» / D.H. Underhill // Международный симпозиум МАГАТЭ по урановому производственному циклу и защите окружающей среды. – Вена.– 2000. – С.15–40.

151. Cobb J. The Potential Role of Nuclear Energy in Greenhouse Gas Abatement Strategies/ J. Cobb, E. Cornish // Международный симпозиум МАГАТЭ по урановому производственному циклу и защите окружающей среды. – Вена.– 2000. – С. 45-53.

152. Псарева Т.С. Сорбция урана фосфатами и фосфорсиликатами титана/ Т.С. Псарева, О.Н. Закутецкий, В.В. Стрелко // Доповіді НАН України. – 2003. – № 12. – С. 130–135.

153. Kryvoruchko A.P. Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water / A.P. Kryvoruchko, L.Yu. Yurova, Y.D. Atamanenko, B.Yu. Kornilovich // Desalination. – 2004. –V. 162. – p.229–236.

154. Шаблій Т.О. Очищення мінералізованих стічних вод від сульфатів та їх пом'якшення / Т.О. Шаблій, В.В. Рисухін, М.Д. Гомеля // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 2011. – № 43. – С. 31–38.

155. Рисухін В.В. Переробка концентратів, що утворюються при нанофільтраційному очищенні вод з підвищеною мінералізацією / В.В. Рисухін // Восточно-европейский журнал передовых технологий.– 2011. – № 5/3 (53). – С. 51–55.

156. Рисухін В.В. Вилучення сульфатів із концентратів, що утворюються при нанофільтраційній демінералізації води / В.В. Рисухін, Т.О. Шаблій, В.С. Камаєв, М.Д. Гомеля // Экология и промышленность. – 2011. – № 4. – С. 83–88.

157. Рисухін В.В. Очищення від сульфатів вод з підвищеною мінералізацією та жорсткістю / В.В. Рисухін, Т.О. Шаблій, В.С. Камаєв, М.Д. Гомеля // Екологічна безпека. – 2011. – № 2. – С. 70–75.

Приложение А
Погрешности измерений экспериментальных величин

Таблица А.1 – Погрешности измерений экспериментальных величин

Номер табл. (рис.)	Исследуемая величина	Единицы измерения	Ошибка результатов измерения ΔX	Относительная ошибка $E_x, \%$
1	2	3	4	5
Таблица 3.1	жесткость	мг-экв/дм ³	0,06	1,2
Таблица 3.2	жесткость	мг-экв/дм ³	0,07	1,3
Таблица 3.3	жесткость	мг-экв/дм ³	0,10	2,3
	концентрация Ca ²⁺	мг-экв/дм ³	0,15	3,0
	концентрация Mg ²⁺	мг-экв/дм ³	0,17	3,4
Таблица 3.4	жесткость	мг-экв/дм ³	0,09	2,2
	концентрация Ca ²⁺	мг-экв/дм ³	0,17	3,2
	концентрация Mg ²⁺	мг-экв/дм ³	0,19	3,5
Таблица 3.5	жесткость	мг-экв/дм ³	0,07	1,4
Таблица 3.6	жесткость	мг-экв/дм ³	0,06	1,2
Таблица 3.7	жесткость	мг-экв/дм ³	0,08	1,6
	концентрация Ca ²⁺	мг-экв/дм ³	0,09	1,8
	концентрация Mg ²⁺	мг-экв/дм ³	0,01	2,3
Таблица 3.8	жесткость	мг-экв/дм ³	0,11	2,4
	концентрация Ca ²⁺	мг-экв/дм ³	0,10	2,3
	концентрация Mg ²⁺	мг-экв/дм ³	0,10	2,3
Таблица 3.9	жесткость	мг-экв/дм ³	0,07	1,5
	концентрация Ca ²⁺	мг-экв/дм ³	0,08	1,6
Таблица 3.10	жесткость	мг-экв/дм ³	0,08	1,6
	концентрация Ca ²⁺	мг-экв/дм ³	0,09	1,8
	концентрация Mg ²⁺	мг-экв/дм ³	0,01	2,3
Таблица 4.1	рН	единиц	0,01	0,9
	жесткость	мг-экв/дм ³	0,10	2,4
	щелочность	мг-экв/дм ³	0,06	1,9
Таблица 4.2	рН	единиц	0,02	0,3
	жесткость	мг-экв/дм ³	0,12	2,5
	щелочность	мг-экв/дм ³	0,07	2,0
Рисунок 4.1	жесткость	мг-экв/дм ³	0,07	1,4
	щелочность	мг-экв/дм ³	0,05	1,6
Рисунок 4.2	рН	единиц	0,02	0,3
	концентрация Cl ⁻	мг/дм ³	1,20	10,5
Таблица 4.3	рН	единиц	0,06	4,4
	жесткость	мг-экв/дм ³	0,06	1,9

Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4	5
Таблица 4.3	щелочность концентрация Cu^{2+}	мг-экв/дм ³	0,05	1,6
		мг/дм ³	0,07	1,7
Таблица 4.4	концентрация урана	мг/дм ³	0,10	2,4
Таблица 4.5	концентрация урана	мг/дм ³	0,12	2,6
Таблица 4.6	концентрация урана	мг/дм ³	0,10	2,4
Таблица 4.7	концентрация урана рН	мг/дм ³	0,11	2,5
		единиц	0,06	4,4
Таблица 4.8	концентрация урана	мг/дм ³	0,12	2,6
Таблица 4.9	концентрация урана рН	мг/дм ³	0,13	2,7
		единиц	0,06	4,4
Таблица 4.10	концентрация урана	мг/дм ³	0,10	2,4
Таблица 4.11	концентрация урана	мг/дм ³	0,12	2,6
Таблица 4.12	концентрация урана	мг/дм ³	0,11	2,5
Таблица 4.13	концентрация урана жесткость концентрация SO_4^{2-} концентрация Ca^{2+} $\text{Щ}_{\text{общ}}$	мг/дм ³	0,09	2,2
		мг-экв/дм ³	0,06	1,9
		мг-экв/дм ³	0,77	4,6
		мг-экв/дм ³	0,05	1,3
		мг-экв/дм ³	0,22	5,6
Таблица 4.14	концентрация урана жесткость щелочность	мг/дм ³	0,12	2,6
		мг-экв/дм ³	0,10	2,3
		мг-экв/дм ³	0,23	5,7
Рисунок 4.9	концентрация урана жесткость концентрация SO_4^{2-} щелочность	мг/дм ³	0,10	2,4
		мг-экв/дм ³	0,06	1,9
		мг-экв/дм ³	0,72	5,0
		мг-экв/дм ³	0,03	2,0
Рисунок 4.10	концентрация урана жесткость концентрация SO_4^{2-}	мг/дм ³	0,11	2,5
		мг-экв/дм ³	0,09	2,0
		мг-экв/дм ³	0,78	4,61

Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4	5
Рисунок 4.11	концентрация урана	мг/дм ³	0,10	2,4
	жесткость	мг-экв/дм ³	0,06	1,9
	концентрация SO_4^{2-}	мг-экв/дм ³	0,23	4,6
	щелочность	мг-экв/дм ³	0,03	2,0
Таблица 4.15	концентрация урана	мг/дм ³	0,10	2,4
	жесткость	мг-экв/дм ³	0,06	1,9
	щелочность	мг-экв/дм ³	0,03	2,0
	рН	единиц	0,05	4,2
	концентрация SO_4^{2-}	мг/дм ³	0,53	4,7
	концентрация Cl^-	мг/дм ³	0,56	5,2
Таблица 4.16	концентрация урана	мг/дм ³	0,10	2,4
	жесткость	мг-экв/дм ³	0,06	1,9
	щелочность	мг-экв/дм ³	0,05	2,2
Таблица 4.16	рН	единиц	0,06	4,4
	концентрация SO_4^{2-}	мг/дм ³	1,73	4,7
Таблица 4.16	концентрация Cl^-	мг/дм ³	0,51	6,1
Рисунок 4.13	концентрация урана	мг/дм ³	0,10	2,4
	жесткость	мг-экв/дм ³	0,10	2,3
	концентрация SO_4^{2-}	мг-экв/дм ³	1,73	4,7
	концентрация Cl^-	мг-экв/дм ³	0,75	5,1
	щелочность	мг-экв/дм ³	0,29	4,1

Приложение Б

Формульные представления графических зависимостей и достоверность аппроксимации

Таблица Б.2 – Формульные представления графических зависимостей и достоверность аппроксимации

Рис	Кривая	Вид эмпирической формулы	Величина достоверности аппроксимации, R^2
1	2	3	4
3.1	1	$y = 0,585x^4 + 7,0671x^3 - 45,844x^2 + 152,74x - 112,64$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 0,0389x^4 + 0,9739x^3 - 10,704x^2 + 56,311x - 46,669$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 0,0827x^4 + 1,5697x^3 - 15,185x^2 + 73,84x - 60,22$	$R^2 = 0,90$
	4	$y = 0,0332x^4 + 0,033x^3 - 4,0784x^2 + 32,544x - 28,549$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,0237x^4 + 0,3498x^3 - 8,1587x^2 + 55,356x - 47,532$	$R^2 = 0,89$
3.2	1	$y = 11,985x^3 - 71,849x^2 + 214,25x - 151,73$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 0,7576x^4 + 8,4171x^3 - 49,507x^2 + 149,67x - 106,33$	$R^2 = 0,90$
	3	$y = 0,1x^4 + 8,2737x^3 - 50,747x^2 + 157,7x - 113,43$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,6127x^4 + 6,992x^3 - 42,24x^2 + 129,61x - 92,513$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,8803x^4 + 9,9762x^3 - 59,666x^2 + 178,88x - 126,82$	$R^2 = 0,89$
3.3	1	$y = 1,0611x^4 + 11,919x^3 - 70,286x^2 + 204,78x - 143,2$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 13,378x^3 - 77,947x^2 + 223,16x - 155,43$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 1,885x^3 - 13,12x^2 + 49,879x - 38,819$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,3309x^4 + 3,8071x^3 - 23,871x^2 + 82,987x - 62,536$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,0172x^4 + 0,6928x^3 - 8,0327x^2 + 43,202x - 36,682$	$R^2 = 0,90$
	6	$y = 1,4732x^4 + 16,313x^3 - 94,464x^2 + 267,86x - 186,24$	$R^2 = 0,89$
3.4	1	$y = 1,4696x^4 + 16,246x^3 - 93,398x^2 + 260,93x - 179,41$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 16,342x^3 - 94,383x^2 + 264,64x - 182,32$	$R^2 = 0,89$

Продолжение таблицы Б.2

1	2	3	4
3.4	3	$y = 0,9837x^4 + 10,987x^3 - 64,147x^2 + 184,2x - 128,27$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 1,2835x^4 + 14,194x^3 - 81,841x^2 + 231,27x - 159,72$	$R^2 = 0,90$
	5	$y = 1,0665x^4 + 11,937x^3 - 69,862x^2 + 201,37x - 140,44$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 1,6026x^4 + 17,761x^3 - 102,44x^2 + 286,5x - 197,12$	$R^2 = 0,89$
3.5	1	$y = 4 \cdot 10^{-5} x^5 - 0,0005x^4 + 0,0026x^3 - 0,0056x^2 - 0,0071x + 0,0472$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 0,0128x^3 + 0,047x^2 - 0,09x + 0,0908$	$R^2 = 0,90$
	3	$y = 0,0014x^4 + 0,0091x^3 - 0,0326x^2 + 0,0556x + 0,0058$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,001x^3 + 0,0003x^2 - 0,0032x + 0,0403$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,003x^4 + 0,018x^3 - 0,0524x^2 + 0,0585x + 0,0155$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 0,0012x^3 + 0,0064x^2 - 0,0164x + 0,0477$	$R^2 = 0,90$
3.6	1	$y = 1,2577x^4 - 7,2209x^3 + 15,346x^2 + 19,457x - 28,773$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 2,4935x^4 + 19,275x^3 - 82,14x^2 + 184,34x - 119,15$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 1,3197x^4 + 8,4577x^3 - 25,857x^2 + 35,195x - 16,568$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,8935x^4 + 2,6797x^3 - 0,8709x^2 + 8,8049x - 9,7302$	$R^2 = 0,90$
	5	$y = 0,8935x^4 + 2,6797x^3 - 0,8709x^2 + 8,8049x - 9,7302$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 0,2417x^4 + 3,2539x^3 - 17,533x^2 + 44,583x - 30,017$	$R^2 = 0,89$
3.7	1	$y = 0,0461x^3 + 0,1609x^2 - 0,2998x + 0,3238$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 0,0143x^3 + 0,0415x^2 - 0,0823x + 0,1982$	$R^2 = 0,90$
	3	$y = 0,0402x^3 + 0,1783x^2 - 0,4102x + 0,4128$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,1249x^2 - 0,2636x + 0,3132$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,0402x^3 + 0,1783x^2 - 0,4102x + 0,4128$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 0,0011 x^5 + 0,0145x^4 - 0,1025x^3 + 0,3926x^2 - 0,7724x + 0,6142$	$R^2 = 0,89$
3.8	1	$y = 0,1025x^3 + 0,3926x^2 - 0,7724x + 0,6142$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 9,8303x^3 - 28,542x^2 + 56,591x - 36,314$	$R^2 = 0,90$
	3	$y = 3,4074x^4 + 27,624x^3 - 122,61x^2 + 282,1x - 183,94$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 23,314x^3 - 85,876x^2 + 181,29x - 115,39$	$R^2 = 0,89$

Продолжение таблицы Б.2

1	2	3	4
3.8	5	$y = 1,0734x^4 + 9,148x^3 - 41,937x^2 + 100,37x - 66,552$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 9,977x^4 + 70,515x^3 - 270,03x^2 + 531,23x - 322,39$	$R^2 = 0,90$
3.9	1	$y = 0,0006x^3 + 0,0025x^2 - 0,0059x + 0,0101$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 0,0007x^3 + 0,0035x^2 - 0,01x + 0,0133$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 0,0001x^3 - 0,0008x^2 + 0,0018x + 0,0051$	$R^2 = 0,90$
	4	$y = 0,0002x^3 + 0,0008x^2 - 0,002x + 0,0075$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,0002x^3 + 0,0017x^2 - 0,006x + 0,0107$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 0,002x^3 + 0,0089x^2 - 0,02x + 0,0191$	$R^2 = 0,89$
3.10	1	$y = 1,1911x^4 + 9,491x^3 - 41,035x^2 + 95,683x - 62,874$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 10,564x^3 - 56,114x^2 + 160,69x - 114,09$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 0,0806x^4 - 1,8344x^3 + 12,829x^2 - 28,972x + 17,965$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,2662x^4 + 2,5744x^3 - 12,834x^2 + 31,907x - 21,349$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,2662x^4 + 2,5744x^3 - 12,834x^2 + 31,907x - 21,349$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 3,8582x^4 + 32,175x^3 - 143,39x^2 + 322,52x - 207,48$	$R^2 = 0,90$
3.11	1	$y = 0,0045x^2 - 0,0070x + 0,0472$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 0,0128x^3 + 0,047x^2 - 0,09x + 0,0908$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 0,0091x^3 - 0,0326x^2 + 0,0556x + 0,0058$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,001x^3 + 0,0003x^2 - 0,0032x + 0,0403$	$R^2 = 0,90$
	5	$y = 0,018x^3 - 0,0514x^2 + 0,0585x + 0,0155$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 0,0064x^2 - 0,0164x + 0,0477$	$R^2 = 0,89$
3.12	1	$y = 1,0711x^4 + 9,211x^3 - 35,035x^2 + 95,683x - 57,874$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = -0,0021x^6 + 0,0242x^5 - 1,0744x^4 + 10,364x^3 - 56,174x^2 + 158,69x - 112,09$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 0,0506x^4 - 1,6344x^3 + 12,457x^2 - 28,412x + 17,575$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,2672x^4 + 2,5754x^3 - 12,864x^2 + 31,807x - 21,249$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,2612x^4 + 2,5744x^3 - 12,834x^2 + 31,907x - 21,349$	$R^2 = 0,90$
	6	$y = 3,8582x^4 + 32,175x^3 - 142,49x^2 + 312,52x - 237,48$	$R^2 = 0,89$
3.13	1	$y = 0,0053x^2 - 0,024x + 0,068$	$R^2 = 0,89$

Продолжение таблицы Б.2

1	2	3	4
3.13	2	$y = 0,0181x^2 - 0,0534x + 0,0862$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 0,0007x^2 - 0,0049x + 0,0511$	$R^2 = 0,90$
	4	$y = 0,0007x^2 - 0,0049x + 0,0511$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,0014x^2 - 0,0148x + 0,0779$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 5 \cdot 10^{-5}x^4 - 0,0007x^3 + 0,0058x^2 - 0,0255x + 0,0852$	$R^2 = 0,89$
3.14	1	$y = 0,0552x^4 + 1,1379x^3 - 10,916x^2 + 49,474x - 40,132$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = -0,0004x^6 + 0,0253x^5 - 0,5646x^4 + 6,3332x^3 - 37,313x^2 + 110,07x - 77,703$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 0,0016x^5 + 0,018x^4 + 0,0242x^3 - 1,5872x^2 + 10,549x - 9,0867$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,4603x^4 + 4,9503x^3 - 28,08x^2 + 81,17x - 56,609$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,1097x^3 - 2,2086x^2 + 22,923x - 20,542$	$R^2 = 0,90$
	6	$y = 1,1193x^3 - 8,9771x^2 + 39,427x - 31,909$	$R^2 = 0,89$
3.15	1	$y = 0,0184x^2 - 0,0678x + 0,7757$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 0,1849x^2 - 0,5828x + 1,1142$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 0,0162x^3 + 0,1002x^2 - 0,3252x + 0,8345$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,0251x^2 - 0,1669x + 0,7434$	$R^2 = 0,90$
	5	$y = 0,0035x^2 - 0,1013x + 0,8474$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 0,1337x^2 - 0,4287x + 1,0635$	$R^2 = 0,89$
3.16	1	$y = 0,9452x^3 + 2,6541x^2 + 9,8038x - 12,092$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 4,3115x^3 - 26,721x^2 + 84,213x - 61,011$	$R^2 = 0,90$
	3	$y = 0,2383x^4 + 2,7184x^3 - 16,764x^2 + 54,418x - 39,647$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,1847x^3 - 4,198x^2 + 27,936x - 24,389$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,2406x^3 - 0,4664x^2 + 13,51x - 13,058$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 0,2527x^4 + 2,8997x^3 - 17,844x^2 + 57,201x - 41,892$	$R^2 = 0,89$
4.1	1	$y = 0,2527x^4 + 2,8997x^3 - 17,844x^2 + 57,201x - 41,892$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 0,0015x^3 + 0,0092x^2 - 0,0135x + 3,4075$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 0,0065x^3 - 0,035x^2 + 0,1062x + 3,1104$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 5 \cdot 10^{-5}x^5 - 0,0012x^4 + 0,0155x^3 - 0,0835x^2 + 0,0269x + 1,1511$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,025x^3 - 0,154x^2 + 0,2693x + 1,6008$	$R^2 = 0,90$
	6	$y = 0,0496x^2 - 0,2035x + 2,361$	$R^2 = 0,89$
	7	$y = 0,1423x^3 + 0,8596x^2 - 2,0827x + 54,084$	$R^2 = 0,89$

Продолжение таблицы Б.2

1	2	3	4
4.1	8	$y = 0,2017 x^3 - 1,339x^2 + 3,3523x + 52,951$	$R^2 = 0,89$
4.2	1	$y = 0,2017 x^3 - 1,339x^2 + 3,3523x + 52,951$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 0,047x^2 + 0,0994x + 9,9521$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 0,0091 x^3 - 0,0422x^2 - 0,0079x + 10,554$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,0162 x^3 - 0,0921x^2 + 0,1204x + 8,7657$	$R^2 = 0,90$
	5	$y = 0,0863x^2 - 0,3902x + 9,7151$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 0,1967 x^3 - 1,5728x^2 + 7,8772x + 161,$	$R^2 = 0,89$
4.3	1	$y = 19,139x^4 + 95,25 x^3 - 259,78x^2 + 381,78x - 200$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 22,222x^4 + 144,58 x^3 - 502,72x^2 + 858,67x - 480$	$R^2 = 0,90$
	3	$y = 19,208x^4 + 110,08 x^3 - 351,73x^2 + 597,15x - 338$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 8,9306x^4 + 49,375 x^3 - 147,04x^2 + 224,8x - 119$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 17,764x^4 + 90,458 x^3 - 254,66x^2 + 392,25x - 212$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 9,653x^4 - 20,146 x^3 + 9,0028x^2 + 93,867x - 88$	$R^2 = 0,90$
	7	$y = 6,5x^4 + 138,23 x^3 - 422,44x^2 + 666,92x - 360$	$R^2 = 0,89$
	8	$y = 3,9028x^4 - 5,2083 x^3 - 48,931x^2 + 205,78x - 155$	$R^2 = 0,89$
4.4	1	$y = 9,0556x^4 + 43,625 x^3 - 108,41x^2 + 128,93x - 56$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 28,41x^4 + 151,73 x^3 - 447,48x^2 + 695,5x - 374$	$R^2 = 0,90$
	3	$y = 14,326x^4 + 76,354 x^3 - 238,61x^2 + 417,2x - 242$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 2,8125x^4 - 0,3125 x^3 - 65,333x^2 + 248,25x - 185$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 24,66x^4 + 140,85 x^3 - 446,76x^2 + 749,38x - 421$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 7,8958x^4 - 20,313 x^3 - 11,95x^2 + 139,42x - 114$	$R^2 = 0,90$
4.5	1	$y = 6,9583x^4 + 47,25 x^3 - 177,53x^2 + 355,72x - 219$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 19,66x^4 + 102,06 x^3 - 287,76x^2 + 433,5x - 230$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 14,66x^4 + 82,354 x^3 - 257,79x^2 + 432,78x - 244$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 33,924x^4 + 192,15 x^3 - 591,96x^2 + 926,75x - 496$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 2,3917 x^5 - 25,167x^4 + 136,96 x^3 - 411,24x^2 + 659,15x - 362$	$R^2 = 0,90$

Продолжение таблицы Б.2

1	2	3	4
4.6	1	$y = 1,6458x^4 + 10,854x^3 - 38,35x^2 + 69,017x - 40$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 2,2167x^5 - 22,861x^4 + 121x^3 - 349,55x^2 + 538,28x - 289$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 1,6042x^5 - 16,646x^4 + 89,896x^3 - 269,29x^2 + 432,5x - 238$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 1,6042x^5 - 16,646x^4 + 89,896x^3 - 269,29x^2 + 432,5x - 238$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 31,424x^4 - 148,73x^3 + 347,44x^2 - 330,02x + 103$	$R^2 = 0,90$
	6	$y = 22,66x^4 + 129,94x^3 - 412,26x^2 + 693x - 390$	$R^2 = 0,89$
4.7	1	$y = 2,1389x^4 + 12,958x^3 - 40,856x^2 + 65,867x - 36$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 9,7778x^4 - 41,333x^3 + 70,178x^2 + 11,4x - 49$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 9,9653x^4 + 65,646x^3 - 235,01x^2 + 434,58x - 256$	$R^2 = 0,90$
	4	$y = 37,868x^4 + 200,81x^3 - 578,99x^2 + 872,52x - 460$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = -37,868x^4 + 200,81x^3 - 578,99x^2 + 872,52x - 460$	$R^2 = 0,89$
	6	$y = 0,0444x^6 - 1,0583x^5 + 9,4028x^4 - 36,125x^3 + 39,553x^2 + 91,183x - 103$	$R^2 = 0,89$
4.8	1	$y = 20,497x^4 + 123,57x^3 - 410,94x^2 + 715,06x - 408,9$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 7,0625x^4 + 59,854x^3 - 253,93x^2 + 527,78x - 327$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 21,613x^4 + 116,32x^3 - 338,91x^2 + 509,72x - 267,5$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 18,472x^4 + 112,92x^3 - 381,47x^2 + 675,5x - 390$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 8,1458x^4 + 53,938x^3 - 199,33x^2 + 393,92x - 241$	$R^2 = 0,90$
4.9	1	$y = 0,0609x^4 + 0,3762x^3 - 1,1871x^2 + 1,6307x + 0,065$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 2,8066x^3 - 8,4654x^2 + 13,788x - 2,375$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 3,0788x^3 + 7,6732x^2 - 9,0392x + 13,741$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,0051x^3 + 0,0265x^2 - 0,0664x + 0,0695$	$R^2 = 0,90$
4.10	1	$y = 0,0009x^6 - 0,0282x^5 + 0,3501x^4 - 2,1536x^3 + 6,7737x^2 - 9,3003x + 99,755$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 1,4338x^4 + 6,9689x^3 - 16,254x^2 + 19,035x + 36,827$	$R^2 = 0,89$

Продолжение таблицы Б.2

1	2	3	4
4.10	3	$y = 0,0129x^4 + 0,1735 x^3 - 0,9084x^2 + 2,1086x + 98,079$	$R^2 = 0,89$
4.11	1	$y = 0,075 x^3 + 0,4958x^2 - 1,425x + 1,5$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 0,3375 x^3 - 1,1958x^2 + 2,4083x + 8,5$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 0,4408 x^3 + 1,8517x^2 - 3,9017x + 9,5$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 0,0038 x^3 - 0,013x^2 + 0,0162x + 0,0105$	$R^2 = 0,89$
4.12	1	$y = 0,0038 x^3 - 0,013x^2 + 0,0162x + 0,0105$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 0,11 x^3 + 0,3758x^2 - 0,4793x + 99,82$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = -0,0002 x^5 - 0,02x^4 + 0,3942 x^3 - 2,68x^2 + 7,806x + 91,72$	$R^2 = 0,89$
4.13	1	$y = 0,4745x^4 + 1,6794 x^3 - 2,5826x^2 + 0,6095x + 7,96$	$R^2 = 0,89$
	2	$y = 0,5083 x^3 - 2,4353x^2 + 4,3483x + 8$	$R^2 = 0,88$
	3	$y = 0,0078x^4 + 0,0355x^3 - 0,0781x^2 + 0,0577x + 0,068$	$R^2 = 0,89$
	4	$y = 2,3042x^4 + 10,183 x^3 - 23,734x^2 + 26,805x - 5,4$	$R^2 = 0,89$
	5	$y = 0,7201x^4 - 3,8729 x^3 + 11,277x^2 - 16,758x + 10,3$	$R^2 = 0,89$
4.14	1	$y = 0,4521 x^5 + 3,6229x^4 - 13,565 x^3 + 23,556x^2 - 12,383x + 53,1$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 0,0363 x^5 + 0,441x^4 - 2,3438 x^3 + 5,4081x^2 - 1,87x + 86,2$	$R^2 = 0,89$
	3	$y = 1,1479x^5 + 10,29x^4 - 46,394 x^3 + 110,36x^2 - 126,66x + 122,2$	$R^2 = 0,89$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

**АКТ ОПЫТНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ПО ОЦЕНКЕ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СУЛЬФАТОВ**



МІНІСТЕРСТВО ПАЛИВА ТА ЕНЕРГЕТИКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО "СХІДНИЙ ГІРНИЧО-
ЗБАГАЧУВАЛЬНИЙ КОМБІНАТ"

ЄДРПОУ 14309787, вул.Горького, 2, м.Жовті Води, Дніпропетровська обл., 52210;
тел.(05652)9-59-14, факс (05652) 5-53-09 – приймальня, E-mail:vostgok@email.dp.ua



УТВЕРЖДАЮ:

Головний інженер ГП «ВостГОК»
В.Н. Пухальский
11 2012 г.

А К Т №

г. Желтые Воды

опытно-производственных испытаний по оценке эффективности реагентной
очистки сточных вод от сульфатов

Мы, нижеподписавшиеся представители Севастопольского университета ядерной энергии и промышленности (СНУЯЭиП) – Рудковская Е.В., к.х.н., доц. Омельчук Ю.А., представитель Национального технического университета «Киевский политехнический институт» (НТУУ «КПИ») – д.т.н., проф. Гомеля Н.Д., Трус И.Н., Грабитченко В.Н. и представители ГП «ВостГОК» – директор ГМЗ Пильчик А.В., начальник ЦНИЛ д.ф., член-корреспондент МАНСБ Письменный Б.В., инженер-технолог II категории Третьяков А.В. составили настоящий акт в том, что с 15.11.2012 г. по 16.11.2012 г. на базе ЦНИЛ ГП «ВостГОК» были проведены испытания по оценке эффективности технологии реагентной очистки сточных вод от сульфатов.

Для очистки использовали сточные воды шахты Ингульская которая имела следующие характеристики $J_{\text{обш}}=18,3\text{мг-экв/дм}^3$; $[\text{Ca}^{2+}]=10,75\text{мг-экв/дм}^3$; $[\text{Mg}^{2+}]=7,56\text{мг-экв/дм}^3$; $[\text{Cl}]=336\text{мг/дм}^3$; $[\text{SO}_4^{2-}]=644,64\text{мг/дм}^3$; $[\text{U}]=0,568\text{мг/дм}^3$; $\text{Щ}=6,24\text{ мг-экв/дм}^3$, $\text{pH}=7,4$.

В качестве реагентов для очистки воды использовали известь, гидроксоалюминат натрия и 2/3 гидроксохлорид алюминия.

В пробы воды, объемом 200см^3 при перемешивании добавляли рассчитанные количества извести и алюминиевых коагулянтов. После смешения воды с реактивами пробы выдерживали при температуре 30°C в течении 2,5 часов. Осветленную воду дочищали фильтрованием на фильтре синяя лента. В очищенной воде определяли остаточное содержание сульфатов, хлоридов, остаточную жесткость, щелочность воды и остаточное содержание урана.

Полученные результаты свели в таблицу.

Таблица

Зависимость эффективности очистки воды от сульфатов при ее умягчении от дозы извести, гидроксоалюмината натрия и гидроскохлорида алюминия

Доза CaO, мг-экв/дм ³	pH	Доза NaAl(OH) ₄ , ммоль/дм ³	Доза Al(OH) ₂ Cl, ммоль/дм ³	[U], мг/дм ³	[SO ₄ ²⁻], мг/дм ³	[Cl], мг/дм ³	Ж, мг-экв/дм ³	Щ, мг-экв/дм ³	Z, %
40	11,90	1,49	3,00	0,076	448,45	369,2	5,0	1,6	72,70
40	12,05	-	4,49	0,076	410,30	411,8	4,8	0,4	73,77
45	12,05	1,49	3,00	0,076	496,26	369,2	5,5	0,8	69,94
45	12,20	1,64	3,30	0,040	441,56	369,2	5,7	0,6	68,85
50	12,20	1,49	3,00	0,058	472,82	383,4	5,9	0,4	67,80
55	12,05	1,49	3,00	0,058	441,56	397,6	6,2	1,0	66,12

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- установлено, что комбинированное использование извести и алюминиевых коагулянтов позволяет снизить содержание сульфатов до концентрации 410,30 мг/дм³ при остаточной жесткости 4,8 мг-экв/дм³;
- показано, что остаточная жесткость и щелочность воды снижается при увеличении дозы гидроскохлорида алюминия при некотором увеличении остаточного содержания хлоридов;
- изучено влияние извести и алюминиевых коагулянтов на процессы умягчения и деминерализации воды и показано, что эффективность процессов зависит от жесткости, гидрокарбонатной щелочности воды и содержания сульфатов, а также от основности алюминиевых коагулянтов.

От ГП «ВостГОК»:

От НТУУ «КПИ»:

От СНУЯЭиП:

Директор ГМЗ
Пильчик А.В.

Гомеля Н.Д.

Рудковская Е.В.

Начальник ЦНИЛ д.ф.,
член-корреспондент МАНСБ
Ильменный Б.В.

Трус И.Н.

Омельчук Ю.А.

Инженер-технолог
II категории
Третьяков А.В.

Грабитченко В.Н.

Приложение Д

Математико–статистическая обработка стабилизационной обработки воды с помощью ингибиторов отложений осадков с учетом коэффициента упаривания воды

Как было показано выше, разработанные ингибиторы накипеобразования и коррозии металлов, являются эффективными при различных коэффициентах упаривания воды. Используя уравнение полного факторного эксперимента, получили уравнение регрессии, которое позволяет установить связь между дозой ингибитора, коэффициентом упаривания воды и устойчивостью воды к накипеобразованию. В основу расчета был взят полный факторный план (ПФП) типа 2^2 . План-матрица ПФП 2^2 и результаты эксперимента приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1 – План-матрица ПФП 2^2 и результаты исследования по стабилизационной обработке воды

№п/п	Кодовые значения факторов		Натуральные значения факторов		Значения параметра оценки
	X_1	X_2	Доза НДМСФК (I), мг/дм ³	K_u	$J_{и}$, мг-экв/дм ³
1	+1	+1	10	2,5	16,0
2	-1	-1	1	1,5	10,8
3	-1	+1	1	2,5	11,6
4	+1	-1	10	1,5	11,3

В результате соответствующих расчетов после проверки воспроизводимости результатов экспериментов, оценке значимости

полученных коэффициентов и проверке уравнения регрессии на адекватность неизвестная зависимость приняла следующий вид:

$$Y=12,425+1,225 \cdot X_1+1,375 \cdot X_2+0,975 \cdot X_1 \cdot X_2$$

После замены в полученном уравнении кодовых значений натуральными, получаем следующее уравнение регрессии в натуральном виде:

$$X_1 = \frac{C_{\text{НДМСФК}} - 5,5}{4,5}; \quad X_2 = \frac{K_y - 2,0}{0,5};$$

$$Y=17,191 - 0,594 \cdot C_{\text{НДМСФК}} + 0,370 \cdot K_y + 0,433 \cdot C_{\text{НДМСФК}} \cdot K_y$$

Полученная зависимость представлена на рисунке Д.1 в виде поверхности, на которой лежат решения приведенного уравнения.

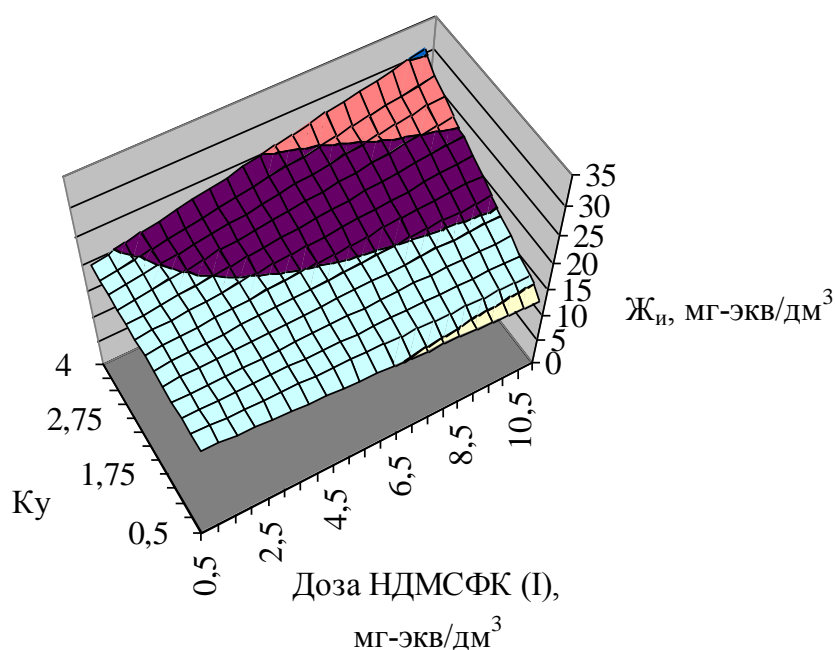


Рисунок Д.1 – Графическое отображение результатов ПФП типа 2² при стабилизационной обработке воды в зависимости от Ky и дозы ингибитора НДМСФК (I)

Как видно из рисунка, устойчивость воды к накипеобразованию увеличивается с повышением дозы ингибитора и повышением K_y . Используя данное уравнение регрессии, достаточно легко рассчитать остаточную жесткость в пробе с ингибитором при любых дозах ингибитора и K_y .

Как показывает анализ представленного графика, экспериментальные точки, которые используют при расчете уравнения регрессии, находятся на построенных поверхностях решений, это свидетельствует об адекватности использованного уравнения.

Приложение Е

Математико–статистическая обработка процессов умягчения воды гидроксоалюминатом натрия и известью

Как было показано выше, использование комбинации гидроксоалюмината натрия и извести существенно понижает уровень жесткости в анализируемой пробе воды. Используя уравнение полного факторного эксперимента, получили уравнение регрессии, которое позволяет установить связь между дозами гидроксоалюмината натрия, извести и остаточной жесткостью воды. В основу расчета был взят полный факторный план (ПФП) типа 2^2 . План-матрица ПФП 2^2 и результаты эксперимента приведены в таблице Е.1.

Таблица Е.1 – План-матрица ПФП 2^2 и результаты исследования по стабилизационной обработке воды

№п/п	Кодовые значения факторов		Натуральные значения факторов		Значения параметра оценки
	X_1	X_2	Доза $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, ммоль/дм ³	Доза СаО, мг–экв/дм ³	$J_{\text{ост}}$, мг–экв/дм ³
1	+1	+1	2,0	7,60	0,6
2	-1	-1	0,0	6,08	3,6
3	-1	+1	0,0	7,60	3,2
4	+1	-1	2,0	6,08	1,0

В результате соответствующих расчетов после проверки воспроизводимости результатов экспериментов, оценке значимости полученных коэффициентов и проверке уравнения регрессии на адекватность неизвестная зависимость приняла следующий вид:

$$Y=2,025-1,300 \cdot X_1-0,200 \cdot X_2$$

После замены в полученном уравнении кодовых значений натуральными, получаем следующее уравнение регрессии в натуральном виде:

$$X_1 = \frac{C_{\text{Na[Al(OH)}_4]} - 1}{1}; X_2 = \frac{C_{\text{CaO}} - 6,84}{0,76};$$

$$Y=5,125-1,300 C_{\text{Na[Al(OH)}_4]} -0,263 C_{\text{CaO}}$$

Полученная зависимость представлена на рисунке Е.1 в виде поверхности, на которой лежат решения приведенного уравнения.

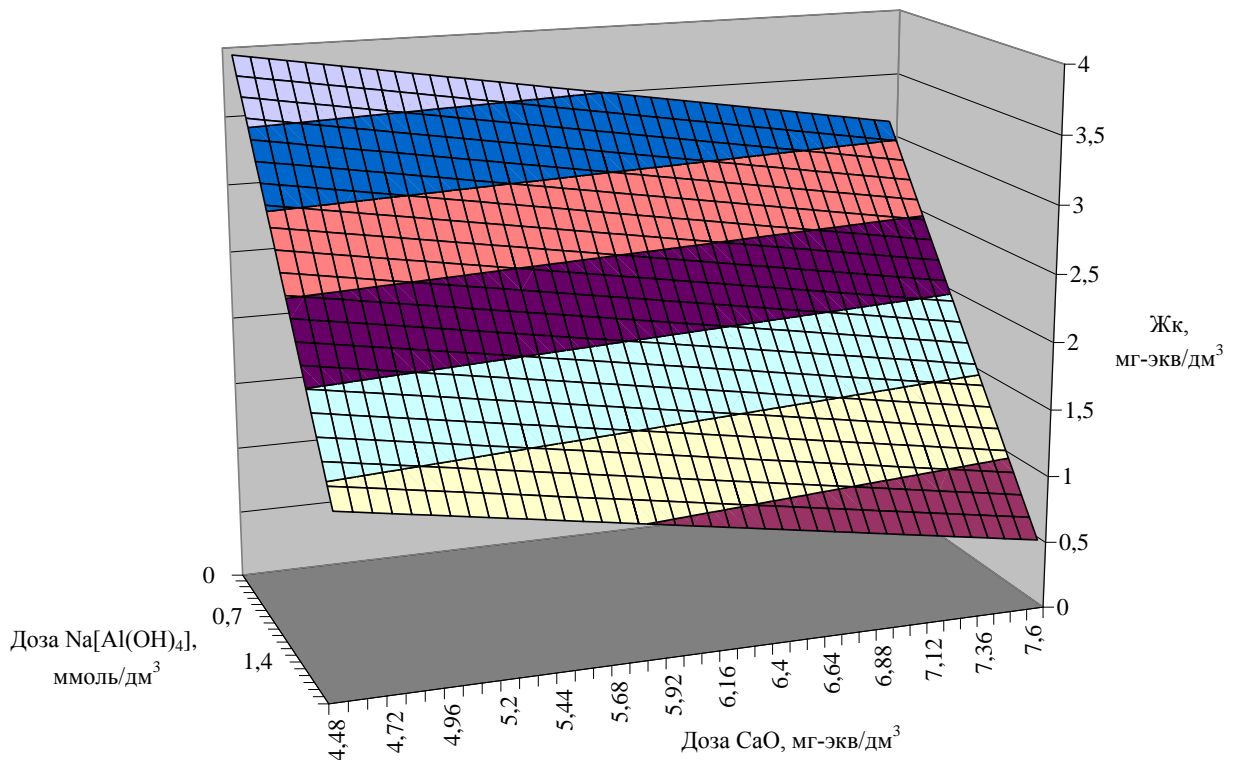


Рисунок Е.1 – Графическое отображение результатов ПФП типа 2^2 при умягчения воды гидроксоалюминатом натрия и известью

Как видно из рисунка, минимальная остаточная жесткость воды наблюдается при максимальных дозах гидроксоалюмината натрия и извести.

Используя данное уравнение регрессии, достаточно легко рассчитать остаточную жесткость при повышении расхода реагентов.

Как показывает анализ представленного графика, экспериментальные точки, которые используют при расчете уравнения регрессии, находятся на построенных поверхностях решений, это свидетельствует об адекватности использованного уравнения.