

ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Кабачник М. И., Дятлова Н. М.

Одной из важнейших экологических проблем является проблема воды. Потребляя воду различных природных источников в громадных количествах, человечество частично ее рассеивает — испаряет, но большую часть возвращает в природу в жидком, но загрязненном виде. В СССР суммарные водные ресурсы составляют в среднем 4500 км^3 в год ($\frac{4}{5}$ приходится на поверхностные воды и $\frac{1}{5}$ на подземные). Считается, что без ущерба для водного баланса страны можно использовать на промышленные, сельскохозяйственные нужды и благоустройство немногим больше 110 км^3 воды в год. Вместе с тем, только промышленное потребление воды в СССР исчисляется многими десятками кубических километров (по разным данным от 40 до 60 км^3). Примерно столько же воды потребляет народонаселение в процессе жизнеобеспечения. Производство 1 т никеля требует в среднем 800—850 т воды. На отбелку 1 т хлопка нужно 280 т воды, на 1 т каустической соды — 250—300 т и т. д. Конечно, даже у родственных предприятий эти расходы сильно различаются. И все же они очень велики. Аналогичное положение наблюдается и в других промышленно развитых странах. Поэтому экономия воды, борьба с истощением водных ресурсов планеты и загрязнением воды в настоящее время становится одной из важнейших задач человечества.

Один из аспектов решения этой проблемы заключается в переводе промышленных предприятий и отопительных систем на оборотное водоснабжение. Тенденции такого рода характерны для многих отраслей промышленности, но, пожалуй, в наибольшей степени они свойственны черной металлургии — крупному потребителю воды.

Водное хозяйство металлургических предприятий в течение двух-трех последних десятилетий быстрыми темпами развивается по пути создания систем оборотного водоснабжения. В настоящее время на предприятиях Министерства черной металлургии СССР создано более 1000 систем оборотного водоснабжения; при этом доля оборотного водоснабжения в общем водопотреблении отрасли превысила 85%.

Перевод водного хозяйства любого производства на оборотные схемы приводит к постепенному ухудшению качества воды в системах. В результате многократного использования ограниченных объемов воды (при необходимости подпитки) в них происходит накопление солей и образование плотных солевых отложений на оборудовании.

Образование отложений солей в оборотных системах водного хозяйства в настоящее время приобрело массовый характер. Предприятия ежегодно несут дополнительные затраты и потери в сумме нескольких сотен миллионов рублей. В качестве палиативного выхода используется отведение части оборотной воды в водоемы с целью снижения в ней содержания мало растворимых солей и, таким образом, снижения скорости образования отложений. При этом необходима подпитка системы свежей водой, что приводит к частичному возвращению к системам открытого водоснабжения.

С переводом предприятий на полностью бессточные схемы водоиспользования становится насущно необходимым решение вопроса стабилизации возможного выпадения осадков солей жесткости, т. е. создание ингибиторов солеотложения и коррозии.

Аналогичное положение сложилось в цветной металлургии, в химической и нефтеперерабатывающей промышленности, в системах тепловых электростанций, теплоэлектроцентрали и других отраслях. Во всех случаях организация экологически выгодного оборотного или замкнутого водоснабжения тормозится обильным образованием солеотложений, периодическое удаление которых связано с большими затратами труда и времени. Отсюда возникает задача предотвращения солеотложений, задача хоть и трудная, но вполне решаемая. Таким образом, решение крупной, можно сказать, глобальной экологической проблемы упирается в решение более частной задачи — ингибирования солеотложений.

Как известно, главной составной частью солеотложений обычно являются карбонаты (больше всего кальция), образующиеся из гидрокарбонатов временной жесткости воды. В разное время были предложены способы химического предотвращения солеотложений и отмыки оборудования, например, подкисление воды, использование ряда полимерных ингибиторов, но лучшие результаты получены при использовании полифосфатов, образующих комплексы с катионами отлагающихся солей. Однако полифосфаты эффективны только при содержании солей в воде не выше 3 мг-экв/л (а многие воды, особенно артезианские, содержат большее количество солей). Кроме того, во всех случаях эффективное действие полифосфатов сравнительно непродолжительно — пока содержание солей в циркулирующей воде не повысится (за счет подпитки и испарения) до указанного выше предела. Наконец, полифосфаты постепенно гидролизуются. Таким образом, применение полифосфатов не исключает мероприятий по удалению солеотложений. Разумеется, при этом их можно проводить реже, но все-таки достаточно часто.

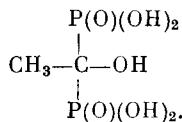
Эффективным способом борьбы с солеотложениями является связывание катионов металлов в водорастворимые комплексы с помощью комплексонов. Первоначально в качестве такого реагента была применена динатриевая соль этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (ЭДТА) (трилон Б). Предложены и некоторые другие карбоновые комплексоны. Но позже, с появлением фосфорорганических комплексонов, все они были в значительной степени вытеснены ими как более эффективными, и в настоящее время именно фосфорорганические комплексоны широко используются для ингибирования солеобразований в системах оборотного и замкнутого водоснабжения.

Эффективность действия фосфорорганических комплексонов основывается не только на способности образовывать прочные водорастворимые комплексы с большинством катионов, содержащихся в воде, но и, что особенно важно, на их способности оказывать ингибирующее действие в субстехиометрических количествах, когда комплексона требуется существенно меньше того количества, которое необходимо для стехиометрического образования прочных комплексов. Исследования показали, что это является следствием адсорбции комплексонов на зародышах кристаллизации соли, препятствующей росту зародышей и образованию кристаллов. Образуется пересыщенный раствор, не способный к выделению осадка.

Были испытаны многочисленные фосфорорганические комплексоны. Оказалось, что наиболее эффективны комплексоны, в молекулах которых содержится несколько (три или больше) фосфоновых группировок.

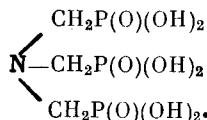
В настоящее время наша промышленность выпускает следующие фосфорорганические соединения — средства ингибирования солеотложения.

1. Оксиэтилидендиfosfonовая кислота (ОЭДФ)



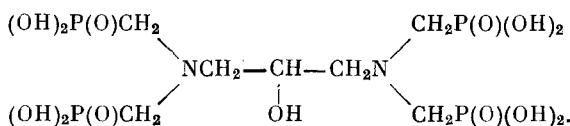
ОЭДФ получается из уксусной кислоты и трихлорида фосфора. Нами были изучены ее комплексообразующие свойства и способы промышленного получения. В качестве ингибитора солеотложения ОЭДФ может применяться, как в чистом виде, так и в различных композициях.

2. Нитрiltrиметилфосфоновая кислота (НТФ)



НТФ получается из хлорида аммония, формальдегида и трихлорида фосфора. Разработан также весьма эффективный комплексный ингибитор солеотложения и коррозии ИОМС. Этот препарат содержит около 80% НТФ, но так как в качестве азотсодержащего сырья используется хлорид аммония (отход производства полиэтиленполиаминов), содержащий примесь полиэтиленполиаминов, то, кроме НТФ, препарат содержит фосфорилированные полиэтиленполиамины, оказывающие на НТФ синергетическое действие. В качестве фосфорсодержащего сырья при этом используется фосфористая кислота (отход производства пероксида лаурила). В результате получается весьма дешевый и весьма эффективный ингибитор солеотложений — ИОМС.

3. 2-Оксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетраметилфосфоновая кислота (ДПФ)



ДПФ получается из эпихлоргидрина, аммиака, формальдегида и трихлорида фосфора. На основе ДПФ выпускается технический продукт, получаемый из сырой смеси, состоящей из 80% 1,3-диаминопропанола-2 и 20% полимерных продуктов взаимодействия аммиака с эпихлоргидрином. При фосфорилировании такой смеси получаются ДПФ и поликомплексоны. Эта смесь выпускается под названием ДПФ-1 или ФОСФАНОЛ (нейтральная форма ДПФ-1). Эффективность технического продукта оказывается выше, чем чистой ДПФ.

Каждый из предложенных ингибиторов солеотложения имеет свою «специальность» — тип солеотложений, который он предотвращает наилучшим образом. Большое значение приобрело применение рецептур, в состав которых, кроме фосфорорганических комплексонов, входят ингибиторы коррозии, поверхностно-активные вещества и другие ингредиенты.

Общее производство фосфорорганических комплексонов — ингибиторов солеотложений в настоящее время составляет несколько тысяч тонн в год (выпускается 10 торговых марок). В промышленности накоплен большой опыт применения фосфорорганических комплексонов в качестве ингибитора солеотложения, в частности, для стабилизации воды комплексонами в оборотных циклах газоочистки доменных печей. К настоящему времени комплексонная стабилизация воды применяется на металлургических комбинатах Челябинска, Новолипецка, Магнитогорска, Макеевки. Применение комплексонов позволило во много раз снизить интенсивность

образования карбонатных отложений. Часто под воздействием комплексов ранее образовавшиеся отложения, состоящие главным образом из карбоната кальция, изменяют структуру, размягчаются и постепенно вымываются из системы. Отмечено, что комбинация ИОМС и ОЭДФ дает положительный результат даже при высоких значениях карбонатной жесткости оборотной воды (35 мг-экв/л).

Предотвращение солеотложения позволило снизить расходы на выполнение ремонтных работ в десятки раз. Внедрение ингибиторов солеотложения и коррозии осуществлено более чем на 20 металлургических предприятиях.

Вторым примером является водоснабжение газоочистных сооружений ферросплавных печей. Предусмотрено водоснабжение по оборотной схеме. Охлаждение и очистка оборотной воды после газоочистки производится в шламонакопителе. В теплое время года система эксплуатируется устойчиво. При понижении температуры наружного воздуха зимой на рабочих колесах насосных агрегатов, подающих воду потребителям, начинается интенсивный рост солеотложений. Напор воды понижается и через 5—7 дней насосы приходится выключать для очистки рабочих колес. Чистка производится вручную, механическим путем. Применение 1 г/м³ ФОСФАНОЛА позволяет работать без остановок на очистку от солеотложений.

Следует упомянуть и о применении ОЭДФ на химических заводах в системах теплообменного оборудования при использовании артезианской воды с времененной жесткостью 5—7 мг-экв/л. Использование полифосфатов для предотвращения солеотложения оказалось неэффективным. Опыт работы водооборотного цикла при нагревании охлаждающей воды до 50° С и при применении ОЭДФ показал высокое стабилизирующее действие реагента и позволил отказаться от частых остановок оборудования для очистки.

Можно привести еще много примеров. Эффективные результаты получены при использовании фосфорорганических комплексонов в водооборотных системах цветной металлургии, в угольной промышленности, промышленности минеральных удобрений, в котельных установках среднего и высокого давления, в частности, более 20 ТЭЦ, ГРЭС и АЭС, в водогрейных котлах систем водяного отопления, в системах охлаждения с градирнями, гидротранспортных установках и т. д.

Обычно расход фосфорорганического комплексона в системах оборотного водоснабжения составляет примерно 1—3 г/м³. Нужно отметить, что иногда, наряду с ингибированием солеотложения, наблюдается и уменьшение коррозии металлических поверхностей. Вместе с тем обычно для достижения этого эффекта в композицию специально вводят антикоррозионные добавки.

Обычно эффект применения фосфорорганических комплексонов как ингибиторов солеотложения рассматривают с точки зрения экономических результатов, которые при этом достигаются: существенное уменьшение расходов на профилактические ремонтные работы, сокращение простоев оборудования, экономия трудовых затрат, металла, воды и т. д. При этом экономический эффект может составлять десятки и сотни миллионов рублей. Дело, однако, не только в экономии. Применение ингибиторов солеотложения позволяет очень широко использовать системы оборотного водоснабжения, и экологический эффект этого трудно переоценить: достигается экономия воды, ресурсы которой весьма ограничены, и предотвращается сброс загрязненных, минерализованных вод в окружающую среду.

Конечно, ингибированию солей в системах оборотного водоснабжения пока только положено начало. И хотя создан достаточный ассортимент фосфорсодержащих комплексонов, на основе которых разработаны ингибирующие композиции, предстоит еще очень большая работа по освоению

многочисленными производствами — потребителями воды — систем оборотного водоснабжения с применением ингибиторов солеотложений и коррозии, которая может внести крупный вклад в решение экологических проблем нашей страны.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, Москва