

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ
ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ОВЕРЧЕНКО ТЕТЯНА АНАТОЛІЇВНА

УДК 628.162:66.097.7/8

**СТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ СТАБІЛІЗАЦІЙНОЇ
ОБРОБКИ ВОДИ ДЛЯ ВОДОЦИРКУЛЯЦІЙНИХ СИСТЕМ**

21.06.01 – екологічна безпека

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

професор

Науковий керівник:
Доктор технічних наук,

М. Д. Гомеля

Київ – 2017

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	5
ВСТУП	6
Розділ 1. Сучасні підходи стабілізаційної обробки води для водооборотних систем	11
1.1 Застосування інгібіторів корозії та накипоутворення в водооборотних системах охолодження	11
1.1.1 Інгібітори корозії металів	11
1.1.2 Стабілізатори накипоутворення	21
1.2 Методи дегазації води	24
1.2.1 Дегазація води з використанням редокситів	31
Висновки до розділу 1	37
Розділ 2. Об'єкти і методи дослідження	39
2.1 Об'єкти дослідження	39
2.1.1 Водні середовища, що використовувалися при проведенні досліджень	38
2.2 Методи синтезу інгібіторів і модифікації іонітів	40
2.2.1 Синтез метилолсульфонатів	40
2.2.2 Синтез МДСН	41
2.3 Іонообмінні матеріали та модифіковані іонообмінні матеріали використані в роботі	41
2.4 Методи дослідження	44
2.4.1 Дослідження процесів стабілізації природної води	44
2.4.2 Дослідження корозійних процесів	45
2.4.3 Модифікування катіоніту сполуками заліза	47
2.4.4 Регенерація редокситів катіонного типу	48
2.4.5 Модифікування аніонітів сульфітом та бісульфітом натрію	49
2.4.6 Знекиснення води на модифікованих сорбентах	49
2.4.7 Оцінка впливу хлоридів, сульфатів та гідрокарбонатів на стан	

аніонітів в сульфідній формі	51
2.4.8 Регенерація редокситів отриманих з аніонітів	51
2.5 Методи контролю процесів	51
2.6 Прилади контролю процесів	52
2.7 Математична обробка результатів	52
Висновки до розділу 2	58
Розділ 3 Розробка нових стабілізаторів накипоутворення для водо- циркуляційних систем охолодження	59
3.1 Синтез інгібіторів накипоутворення на основі сульфонатів	61
3.2 Оцінка ефективності інгібіторів накипоутворення	62
3.3 Оцінка ефективності розроблених реагентів як інгібіторів корозії металів	80
3.4 Математично-статистична обробка стабілізаційної обробки води з допомогою інгібіторів накипоутворення з урахуванням коефіцієнту випаровування води	91
Висновки до розділу 3	93
Розділ 4 Захист теплообмінного обладнання водоциркуляційних систем від корозії з кисневою деполяризацією	94
4.1 Оцінка впливу кисню на корозійну активність водних середовищ	94
4.2 Оцінка ефективності інгібіторів-пасиваторів	107
4.3 Оцінка інгібіторів адсорбційного типу при захисті металів від корозії в мінералізованих середовищах	111
4.4. Оцінка впливу сульфату натрію на корозію металів в мінералізованих розчинах	116
4.5 Вилучення розчиненого у воді кисню з використанням модифікованих іонітів	118
4.5.1 Оцінка ефективності знекиснення води на редокситах модифікованих сполуками заліза (II)	120
4.5.2 Вилучення розчинених у воді окисників за допомогою іонітів, модифікованих сульфатами	130

Висновки до розділу 4	140
Висновки	142
Список використаної літератури	144
Додаток А	160
Додаток Б	162
Додаток В	166

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Ж	жорсткість води
Л	лужність води
Кв	коефіцієнт випаровування
СЕ	стабілізаційний ефект
ПЕ	проти накипний ефект
Z	ступінь захисту від корозії
j	коефіцієнт зниження швидкості корозії
V	швидкість корозії
Rp	поляризаційний опір
ОЕДФК	оксиетилидендифосфонова кислота
ДМФК	диметилолфосфінова кислота
НТМФК	нітритриметилфосфонова кислота
МДСН	метилендисульфонат натрію
ТПФН	триполіфосфат натрію
ГМФН	гексаметафосфат натрію
МС	метилолсульфонати
ВЄ	відновлювальна ємність

ВСТУП

Особливе місце в житті людини займає прісна вода. Із всіх видів природних ресурсів вона використовується в найбільшій кількості. Загальна кількість води, що споживає світове господарство, вже досягло приблизно 6 тис. км³ на рік.

Найбільші об'єми води використовуються сьогодні в водооборотних системах промисловості та енергетики (4,509 млрд. м³). Основна маса води на промислових підприємствах використовується в оборотних системах водоохолодження. При сприятливих умовах щодоби скидається на продувку від 5 до 8 % від загального об'єму оборотної системи. Проте часто в таких системах використовують воду без попередньої підготовки. Тому, щоб зменшити утворення накипу на поверхнях теплопередачі, часто під час продувки скидають щодоби до 30 % від загального об'єму води в системі.

Найбільш радикальною мірою для рішення проблеми охорони природних вод від забруднення є різке зниження скиду відпрацьованих вод з оборотних систем у водойми шляхом впровадження технологій комплексної хімічної обробки води для промислових систем водокористування з переходом до замкнутих безстічних водоциркуляційних систем.

Зокрема, головними заходами, за допомогою яких можна підвищити ефективність використання води в системах водокористування є впровадження більш досконалих технологій пом'якшення води, її стабілізації та зниження її корозійної агресивності.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» по напрямках «Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетної науково-дослідної роботи

«Розробка екологічно чистих інгібіторів корозії металів, накипоутворення та біобростання (біопошкодження)» (№ держреєстрації 0100U000940) та «Збереження навколишнього середовища та сталий розвиток» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетної науково-дослідної роботи «Розробка комплексної технології стабілізаційної обробки води для ресурсозберігаючих замкнутих систем водокористування» (№ держреєстрації 0104U003432).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи було створення нових реагентів, матеріалів та технологій стабілізаційної обробки води, зниження її корозійної активності для ресурсозберігаючих безстічних водоциркуляційних систем теплопостачання та охолодження в промисловості, енергетиці та комунальних господарствах.

Для досягнення поставленої мети та успішного вирішення комплексної наукової задачі розробки нових засобів та технологій для ресурсозберігаючих систем промислового водокористування були поставлені наступні задачі:

- вивчення процесів накипоутворення, визначення ефективності реагентів для стабілізації води в залежності від умов її використання, характеристик, типу та дози реагентів;
- дослідження процесів корозії металів (сталь Ст3, мідь М2, латунь Л62), визначення ефективності інгібіторів в залежності від типу та дози реагентів, а також характеристик водних середовищ;
- створення нових ефективних інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення з доступних реагентів;
- створення модифікованих матеріалів для ефективного вилучення розчиненого у воді кисню, визначення ефективності роботи створених матеріалів та розробка методів їх регенерації.

Об'єкт дослідження – екологічна безпека експлуатації водоциркуляційних теплообмінних систем та систем теплопостачання в промисловості, енергетиці та комунальних господарствах.

Предмет дослідження – процеси накипоутворення та корозії металів у воді, стабілізаційна та протикорозійна обробка води для водооборотних систем в теплоенергетиці, процеси знекиснення води при застосуванні редокситів.

Методи дослідження. Оцінку ефективності стабілізаторів накипоутворення визначали з допомогою теплоелектронагрівачів. Жорсткість визначали титриметричними методами. Оцінку корозії здійснювали методами масометрії та поляризаційного опору з допомогою індикатору поляризаційного опору P5126 та двохелектродного датчика від корозійно-індикаторної установки УК-2.

При проведенні досліджень були також використані спектрофотометричний, потенціометричний, хімічний і масометричний методи аналізу для ідентифікації реагентів, контролю фізико-хімічних процесів кондиціювання води. Для оцінки експериментальних результатів були використанні математичні методи обробки даних.

Наукова новизна одержаних результатів. При проведенні комплексних досліджень для вирішення наукової задачі по створенню нових матеріалів та процесів стабілізаційної обробки води для ресурсозберігаючих систем теплопостачання та охолодження було вперше:

- розроблено нові сульфонатні інгібітори накипоутворення та корозії металів у воді шляхом конденсації сульфіту, бісульфіту та метилолсульфонату натрію з формальдегідом, амінами та амідами;
- визначено взаємний вплив характеристик водних середовищ, температури, концентрацій поліакрилатних, поліфосфатних, фосфонатних та сульфонатних інгібіторів, коефіцієнту випаровування на стабільність води по відношенню до накипоутворення;
- визначено умови стабілізаційної обробки термічно нестабільних вод з карбонатним індексом більше 70 (мг-екв/дм³)² в залежності від характеристик води та параметрів процесу її використання;
- оцінено корозійну активність води для чорних та кольорових металів

в залежності від рівня її мінералізації, температурного режиму та умов аерації, визначено ефективність застосування інгібіторів-пасиваторів, інгібіторів адсорбційного типу, встановлено умови зниження корозійної активності води;

- визначено залежність умов модифікування іонітів, їх регенерації при створенні високоефективних сорбентів для вилучення кисню з води від характеристик води, параметрів процесів знекиснення води.

Практичне значення одержаних результатів. В роботі отримано інгібітори накипоутворення і корозії металів для водооборотних систем охолодження та теплопостачання на основі доступної, дешевої сировини. Використання даних реагентів забезпечить підвищення ефективності роботи теплообмінного обладнання, захист металічних елементів системи від корозії, зменшить скид води для продувки систем, дозволить широко впроваджувати замкнуті водоциркуляційні системи, що забезпечить підвищення рівня екологічної безпеки теплопостачання.

Використання доступних високоефективних антискалантів та інгібіторів корозії металів дозволить суттєво скоротити водоспоживання в промисловості та енергетиці без суттєвої реконструкції станцій водопідготовки та водоочищення.

Впровадження установок по знекисненню води дозволить не тільки підвищити ефективність використання води в теплоенергетиці, але і дасть можливість значно подовжити термін надійної експлуатації теплових та парових котлів, теплообмінного обладнання та трубопроводів.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи отримані та опубліковані автором самостійно [1-23]. В спільних працях автору належить наступне: [1-3] - вивчено процеси корозії металів у водних середовищах, визначено ефективність інгібіторів корозії; [4,5,9] - досліджено процеси накипоутворення у водних середовищах, визначено ефективність стабілізаторів накипоутворення; [6,7] - розроблено нові стабілізатори накипоутворення, визначено їх ефективність; [8] - досліджено

ефективності отриманих редокситів на основі модифікованих іонітів.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідалися на Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека: Проблеми і шляхи вирішення» (Алушта, АР Крим, 2005); IX Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (Київ, Україна, 2006); X Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (Київ, Україна, 2007); III Міжвузівській науково-практичній конференції (Ірпінь, Україна, 2008); XVI Міжнародній науково-практичній конференції «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов» (Харків, Україна, 2008); XII, XIII, XVII, XVIII, XIX Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2009, 2010, 2014, 2015, 2016); I Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (Львів, Україна, 2009); XIV Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів, молодих вчених «Обладнання хімічних виробництв і підприємств будівельних матеріалів» (Київ, Україна, 2014); XI Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми та енергозбереження в суднобудуванні» (Миколаїв, Україна, 2016).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 23 наукові роботи, з них 9 статей у фахових виданнях, з яких 1 стаття в науковому спеціалізованому виданні України, що включено до наукометричної бази даних Scopus, 1 стаття в іноземному науковому виданні, та 14 робіт опубліковано в збірниках матеріалів конференцій.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ ПІДХОДИ СТАБІЛІЗАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ ВОДИ ДЛЯ ВОДООБОРОТНИХ СИСТЕМ

1.1 Застосування інгібіторів корозії та накипоутворення в водооборотних системах охолодження

1.1.1 Інгібітори корозії металів

На сьогоднішній день відомо багато досліджень та публікацій по розробці ефективних стабілізаторів накипоутворення та інгібіторів корозії, але на даний момент ця проблема досить актуальна.

Метод протикорозійного захисту металів, оснований на використанні інгібіторів корозії, тобто хімічних сполук або їх композиції, які знаходячись в корозійній системі в достатній концентрації, зменшують швидкість корозії металів без значної зміни концентрації будь-якого корозійно – активного реагенту, відомий давно. Дія інгібітору завжди обумовлена зміною стану поверхні, що захищається, внаслідок адсорбції або утворення з катіонами металу важкорозчинних сполук. Вони зменшують площу активної поверхні металу або змінюють енергію корозійного процесу. Сама класифікація інгібіторів на катодні, анодні та змішані вказує на зв'язок їх захисного механізму з впливом на електрохімічну кінетику [24].

При використанні закритої циркуляційної системи водяного охолодження, проблемою є процес корозії матеріалів. Використання інгібіторів корозії різноманітних комерційних марок не забезпечують необхідної ефективності. Китайськими вченими [25] запропоновано новий інгібітор, який включає в свою основу сполуки молібдену і суміш полімерів. Пілотна установка мала ємність 50 дм³, швидкість циркуляції води 450 дм³, Т=70 °С. Встановлено, що в оптимальному варіанті з використанням нового інгібітора корозії швидкість виникнення відкладень зменшилась з 0,0021 до 0,0004 мм/рік.

Обробка охолоджуючої води хроматами є найбільш ефективною та

економічно вигідною. Тому в літературі зустрічається багато робіт, присвячених вивченню інгібуючих властивостей самих хроматів та їх сумішей з іншими добавками.

При вивченні корозії сталі та сплавів алюмінію, що використовуються в системах циркуляції води на вітамінних підприємствах, композиція з фосфату натрію та хромату натрію, яку добавляли у воду, сприяла зменшенню швидкості корозії всіх сплавів, що вивчалися. Ступінь захисту Ст 3 дорівнював 86 %, 20Х13–77 %, Д16Т–83 %, Л62–61 % .

Для запобігання корозії і утворення осадів при піролізі вуглеводнів до сировини додають суміш солей металів першої групи, солей металів другої групи, сполук алюмінію та сполук кремнію (K_2SiO_3 , силани). Відношення сполук кремнію до суміші (солі металів першої групи, солі металів другої групи, сполуки алюмінію) 0,001:1 [26].

Для уникнення корозії та накипоутворення (наприклад, в градирнях), запропоновано використовувати N - оксиди амінометану 1,1- дифосфонової кислоти і їх водорозчинні солі (наприклад, лужні і лужно-земельні метали, NH_4^+ , Al^{3+} , Zn^{2+}) в концентраціях до 10^{-2} %. Можуть використовуватись N-оксид морфолінметан або N,N – диметиламінометан 1,1-дифосфонової кислоти та їх водорозчинні солі. Дослід проводили при таких умовах: рН=9.0, температура 140 °F і тривалість дослідів 3 години [27].

Американськими вченими запропоновано в якості інгібітора накипоутворення і корозії в системах охолоджуваної води використовувати композицію, яка складається із розчинних у воді (А) потрійного сополімера $[E]_X - [CH_2 - CH (CH_2OCH_2CHONCH_2SO_3M)]_Y - [CH_2 - CR' (CZOR^2R^3)]_{Z0}$,

де $[E]_X$ – полімер ненасиченої карбонової кислоти (або її амід, солі та ефіри) або сульфонової кислоти,

M– катіон, Z = H₂ або O, R' = H або C₁ – C₄ - алкіл,

$R^2 = (CH_2 - CH_2 - O)_n$ або $(CH_2 - (CH)_3CH - O)_n$,

n = 1 – 40,

$R^3 = H$, C₁ – C₄ – алкіл або ацетат;

$$x:y:z = (1-10) : (1-4) : (1-4)$$

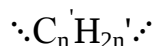
i (Б) сополімера



$$x':y' = 3:1-6:1,$$

молекулярна маса А 1000–100000, масові співвідношення А:Б≈1:1. Композиція вводиться у воду в концентрації до 0,01 %. Температура повинна бути 70 °С, рН 8,2, а час виконання досліду 18 годин.

Запропоновано в якості інгібітору корозії металів у водних середовищах сульфамідокарбонові кислоти або їх солі формули:



де n – 1–12, n' = 1–15; i = 2–20; k=1 – 5; z=1–5, М=Н, метали, амоній або заміщений амоній, який синтезований реакцією сульфамінів з ангідридами кислот [28].

Російськими вченими запатентовано склад для інгібування солевідкладень, корозії і відмивки обладнання систем оборотного водопостачання [29], який включає: 5–12 оксиетилідендифосфонову кислоту; 5–12 лігносульфонат Na; 8–16 оксид алкілдиметиламіну (диспергатор шламу); решта вода. Винахід дозволяє ефективно проводити очищення та промивку теплообмінного обладнання і надалі попереджувати утворення сольових і неоксидних відкладень на поверхні теплопередачі, і тим самим збільшити ефективність роботи обладнання водоспоживання.

Запропоновано також інгібітор, який включає в себе такі складові: (а) анодну сіль силікату; (б) стабілізатор солі силікату; (в) катодний інгібітор корозії і воду [30]. Даний інгібітор був випробуваний для чорних і кольорових металів (Fe, Al, Cu, Zn, а також м'якої і нержавіючої сталі) з силікатами у відкритій охолоджуючій системі без фосфору і важких металів. Дослід проводився 25 днів при рН 6,5 – 8,5 і температурі 90–100 °F. Концентрація інгібітора находилась в межах від 0,1 до 500 мг/дм³, але оптимальною виявилась концентрація від 100 до 200 мг/л. Швидкість

корозії була 2–2,8 фут/секунду.

З метою захисту чорних і кольорових металів від корозії і відкладень (солевідкладень, біовідкладень) в водооборотних системах запропоновано склад, який містить інгібітор хімічної корозії (оксид алкілдиметиламіну) (I), а також алкілдиметилбензил – амонійхлорид (II) і пропіленгліколь (III) при слідуючому співвідношенні реагентів (мас. %): I– 1– 26; II–1–6; III–1–30; решта вода. Склад може використовуватись в різних галузях промисловості, в тому числі і в харчовій [31].

Сєверодонецьким заводом реагентів і водоочисного устаткування запропонована композиція [32], яка зберігається і транспортується у вигляді таблеток або гранул інгібітору корозії металів і відкладень солей на теплообмінних поверхнях у водних системах охолодження, теплопостачання, вологої обробки газів і т. д. Вона містить 5– 40 % фосфатного інгібітору корозії (переважно із числа поліфосфатів натрія); 5– 40 % фосфонатного інгібітору корозії (наприклад, оксиетилендифосфонова кислота) і 0–5 % неіонового ПАР. Решту композиції складає гігроскопічна неорганічна сіль (сульфат, карбонат, ортофосфат) лужного або лужно-земельного металу. В інших варіантах можна замінити фосфатний і фосфонатний інгібітор композиції на 5–40 % водорозчинного полімера з молекулярною масою 3000–20000 (наприклад, поліетиленову або поліакрилову кислоту). Інгібітор вводять в водну систему в кількості 60 г на 1 м³ води.

Французькими вченими запропонована схема для інгібування накипоутворення і корозії у водному контурі [33], композиція містить (мг/дм³):

10–200 дикарбонової кислоти або її солі загальної формули



(Z' або Z² = H, Na або K, NH₄ або алкіл C₁ – C₄, 5 ≤ n ≤ 12);

1–50 жирного аміну із загальною формулою:



де R – насичений чи ненасичений вуглеводневий радикал $C_{12} - C_{20}$,

$2 \leq m \leq 8$ і $0 \leq n \leq 7$,

і ПАР, наприклад, безводний четвертинний амонієвої основи.

Ефективність антикорозійної дії, запропонованої композиції досягає 96 %.

Вчені розробили концепцію [34], згідно якої ефективність фосфонатних комплексонів як інгібіторів корозії металів в системах водного охолодження може істотно зростати в присутності окисників, відновлення яких на поверхні металу супроводжується підлужненням розчину, що сприяє осадженню на поверхні металу гідроксиду комплексо-утворюючого катіону. Проведені гравіметричні і електрохімічні дослідження впливу різних окисників (нітрату, нітробензоату та інших) на ефективність інгібуючої дії оксиетилендифосфонової кислоти та її комплексу з цинком у водному нейтральному середовищі. Показано, що при 80 °C навіть малі дози нітробензоату істотно збільшують ефективність досліджених інгібіторів.

Російськими авторами розроблена система комплексної обробки промислових вод металургійних, машинобудівних і хімічних виробництв, яка передбачає стабілізацію зворотних вод після очищення з допомогою фосфоровмісних комплексонів (оксиетилендифосфорова, тетраметилфосфорова, гліцинбісметилфосфорова кислоти, а також амонійно-натрієві солі нітрилотрищавлевої кислоти) [35]. За рахунок переведення цими комплексонами оксидів металів в розчиненні сполуки виключається присутність завислих речовин і відкладень на стінках трубопроводів та технологічного обладнання. Крім того, вказані комплекси інгібують процеси корозії металів, що дозволяє багаторазово використовувати зворотню воду після її очищення і стабілізації її комплексонами.

Китайські вчені представили результати інгібуючої дії гетерополівольфрамів і гетерополімолібдатів зі структурою Кеггіна [36]:

$Na_3PW_{12}O_{40}$, $Na_3PMo_{12}O_{40}$, $Na_3SiW_{12}O_{40}$, $Na_3SiMo_{12}O_{40}$, $K_3SiMo_{12}O_{40}$,

$K_3SiMo_{12}O_{40}$, $K_4SiMo_{12}O_{40}$, $K_4SiMo_{12}O_{40}$ на корозію металів в охолоджуваній воді. Ефективність інгібування досягає 93 % при кімнатній температурі і 91 % при 50 °C.

Американські вчені запропонували в якості інгібіторів корозії металів в середовищах з різними значеннями рН, в тому числі в якості плівковоутворюючих стійких до біоцидів – окислювачів, включаючих хлор, інгібіторів корозії металів в системах водоохолодження функціоаналізовані полімери (з молекулярною масою 400–20000), які містять в якості бокових груп відомі своєю інгібуючою здатністю гетероцикли (наприклад, із числа азолів) [37]. Прикладом запропонованих інгібіторів можуть служити, серед багатьох інших, продукти полімеризації янтарної, малеїнової і інших кислот з (акриловою кислотою).

В роботі [38] запропоновано використовувати фосфорорганічну сполуку – тетрабутилфосфоній бромід в якості інгібітору корозії в водооборотних системах охолодження. Розроблений новий метод синтезу даних сполук оснований на алкілуванні PCl_3 бромистим бутилом в присутності магнію в інертному розчині. Дана речовина є ефективним інгібітором корозії при використанні в дозах 1–100 мг/дм³ (ступінь захисту від 37 до 97 %), має бактерицидні властивості. Проведені біотестування показали, що вона не проявляє високотоксичної дії до гідробіонтів.

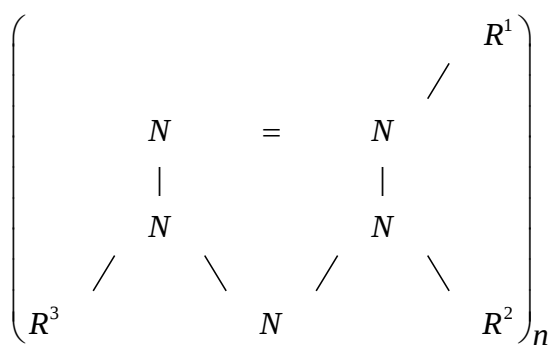
Китайськими вченими запропоновано використовувати аліфатичну монокарбонову кислоту C_8 , себацинову кислоту або їх солі в якості інгібітору корозії металів у водному середовищі для систем охолодження. Такі речовини вводять в охолоджувальне середовище в кількості від 50 до 4000 мг/дм³ [39].

На 17 Менделєєвському з'їзді по загальній і прикладній хімії в Казані в 2003 році були представлені матеріали про інгібуючу дію модифікованих силікополіфосфатів в нейтральних водних середовищах [40]. Одним із прикладів було дослідження інгібуючої дії силікофосфатів кальцію, кальцію-натрію, цинку-натрію, марганцю та інших на корозію сталі (Ст3) у

водах різного сольового складу. Показано, що вони забезпечують більший захисний ефект в порівнянні з вихідними поліамідними фосфатами натрію і безкремнієвими фосфатами того ж складу. В області концентрацій по P_2O_5 50–75 мг/дм³ ступінь захисної дії наближається до 99,8 %, що є наслідком синергічного ефекту, обумовленого наявністю в структурі інгібітора фосфатних і силікатних фрагментів.

Для замкнутих рециркуляційних систем водоохолодження (або для інших систем з малими поновленнями води) було запропоновано композицію інгібітора корозії низько вуглеводневої сталі, яка містить іони цинку, фосфати і бромати при співвідношенні їх концентрацій 2:5:1 при концентрації броматів 10–20 мг/дм³ [41].

Американськими вченими запропоновано спосіб інгібування корозії металів, особливо сталей, в промислових водних системах (наприклад, в системі охолодження), який заключається в обробці води четвертинними солями азолію:

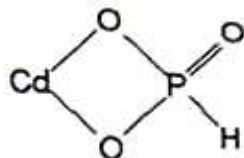


де R^1 – різні органічні і неорганічні заміщувачі;

$n = 1$ або 2 [42].

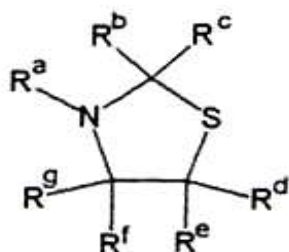
Вченими [43] представлено результати досліджень властивостей синтезованих із вуглеводневої сировини сульфонатних ПАР. Продукт виявив в промислових тестах (експозиція в 15:1 суміші 3 % - го NaCl – октан і в 1:1 суміші 0,04 % - ої CH_3COOH –октан) ступінь захисту більше 99 %.

Російськими вченими запатентовано спосіб захисту сталі від корозії в нейтральних водних середовищах з допомогою фосфорвмісного інгібітору, який відрізняється тим, що в якості інгібітору використовують фосфіт кадмію:



Інгібітор вводять в кількості 100 –150 мг/дм³ [44].

Американськими вченими запропоновано в якості інгібітора корозії металевих поверхонь використовувати тіазолідіни загальною формулою:



де R¹—нормальні або розгалужені C₁–C₅ алкіли із загальним числом атомів С не більше 20, які синтезовані реакцією дигідротіазолу з сумішшю мурашиної кислоти та альдегіду [45].

Проведено порівняльні випробування з ОЕДФК і НТФК (нітрілтриметилфосфонова кислота), маточного розчину від виробництва НТФ (ІСБМ), діамінопропанолу фосфорнокислого (ДПФ) і тетранатрієвої солі 2-оксипропілену-1,3 діамін NNN'N'-тетраметилфосфонової кислоти (ДПФ-1Н) у модельній воді при температурі 25, 40, 90 ± 5 °С протягом 240 годин у статичних і динамічних умовах. Показано, що ОЕДФК (3–5 мг/дм³) і ДПФ-1Н (5-10 мг/дм³) забезпечують захист від корозії Ст3, Ст10, сталі 40Х, кольорових металів і сплавів (мідь, алюміній, Л68) на рівні 86–92 %. Ефективність запобігання солевідкладенням і корозії металів в окремих середовищах зростає в ряді ДПФ<ІСБМ<ОЕДФК<ДПФ-1Н [46].

При підвищених температурах в системах водяного охолодження спостерігається корозія з утворенням оксидів заліза. Відомі інгібітори

корозії містять значну кількість сполук фосфору, які при попаданні до джерел водопостачання стимулюють процес евтрифікації. Китайські вчені пропонують [47] синтезовану речовину, яка містить гіпофосфористу кислоту, пероксид водню, малеїновий ангідрид. Синтез проводився при $T=65-95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Виготовлений препарат містив фосфору менше ніж 4 %. Ефективність інгібування корозії із застосуванням нового інгібітору склав 68,6–92,8 %.

В промисловості теплообмінників все більше застосовують алюмінієві труби [48] і плоскі профілі. В порівнянні із звичайними матеріалами вони мають меншу масу, більш високу ККД, не піддаються корозії. Деякі фірми розробили спеціальні алюмінієві сплави з покращеними властивостями. Труби і профілі можуть мати різноманітні перерізи і бути розміщеними в середині системи ребер для створення потоків робочих середовищ.

В 2000 році було використано цинковий комплекс ОЕДФК на ТЕЦ-2 м. Ростов з метою зниження швидкості внутрішньої корозії до допустимих значень і поступової відмивки раніше утворених відкладень з поверхонь магістральних, розгалужених і будинкових систем опалення [49]. Перша концентрація цинкового комплексу ОЕДФК в системі водної мережі теплопостачання складала $0,15\text{ мг/дм}^3$. В 2001 році вона була плавно збільшена в 7 разів і з жовтня досягнула 2 мг/дм^3 , в 2002 році концентрація підтримувалась в межах $2,5-2,7\text{ мг/дм}^3$. Середня швидкість корозії в прямому трубопроводі зменшилась в 2,07 рази, а в зворотному трубопроводі – в 1,5 рази. В результаті проведення цього процесу спостерігалась часткова відмивка всередині систем від раніше утворених відкладень, зафіксовано зменшення числа аварійних ситуацій, зменшено вміст металу в водній мережі, зменшилась швидкість корозії в 3,1–3,2 рази і стала нижче допустимої $0,068-0,080\text{ мм/рік}$.

Російськими вченими розроблено і запропоновано композицію для видалення накипу з поверхні труб, теплообмінників і технологічних апаратів. [50]. Він складається із піросульфату натрію або калію, соляної

кислоти, ПАР поліфенольних сполук.

Китайськими вченими розглянута ТЕЦ в системі охолодження води з контуром рециркуляції. В системі використовувалась річкова вода з високим рівнем мінералізації: загальний солевміст досягав 1020 мг/дм^3 , вміст Ca^{2+} , Mg^{2+} і Cl^- 65,3, 50, і 243 мг/дм^3 відповідно. Середня витрата води була близько 60 тисяч $\text{м}^3/\text{добу}$ [51]. В результаті застосування такої води на стінах труб, теплообмінників відбувалося відкладення солей жорсткості, а метал піддавався корозії. З метою інгібування даних процесів застосовували 5 видів промислових препаратів, при цьому швидкість утворення відкладень становила від 0,01938 до 0,05721 мм/рік. Один із цих препаратів був модифікований з використанням фосфонової і карбонової кислот реагент. При цьому в одному із варіанті модифікації швидкість утворення відкладень зменшилась до 0,00197–0,003178, в другому – до 0,000912 – 0,0002831 мм/рік.

Проведено дослідження в пароводяних трактах і контурах охолодження ТЕЦ поверхневих і об'ємних властивостей водних розчинів хеламіну і кублену, аналіз їх поведінки на границі розділу фаз і в об'ємі розчинів. Оскільки взаємодія цих речовин з іншими рідинами і твердими поверхнями визначається їх фізико-хімічними властивостями, то запропоновано використовувати хеламін та кублен для попередження накипоутворення і інгібування корозії теплотехнічного обладнання ТЕЦ [52].

Запатентовано склад інгібітора корозії в паровій фазі для захисту стінок резервуарів в системі парових котлів в період, коли енергоблок зупинений на ремонт і технічне обслуговування. Інгібітор корозії містить (%): 83 бензоату, 5 бензоату моноетаноламонію, 2 бензотриазолу, 10 бензоалу циклогексиламонію. Цей склад знаходиться в водорозчинному контейнері, який розміщується в резервуарі та заливається водою [53].

Вивчена ефективність композиції на основі пірофосфатної кислоти в процесах інгібування відкладень солей жорсткості та корозії в системах

водяного опалення. Визначено вміст і концентрації композиції, які забезпечують високий ступінь захисту теплообмінного обладнання при разовому додаванні інгібітора в систему. Показано, що основною причиною зменшення ефективності інгібування в реальних умовах експлуатації теплообмінного обладнання є зменшення концентрації композиції в циркуляційній воді внаслідок адсорбції її компонентів на шламових відкладеннях [54].

Для сповільнення кисневої корозії в роботі [55] запропоновано дозувати в систему відкритого водопостачання гідрогель технічного вуглецю, зі вмістом вуглецю не більше 5 %.

1.1.2 Стабілізатори накипоутворення

Відомо, що найбільші об'єми води витрачаються в теплообмінній апаратурі для відведення надмірного тепла. В умовах роботи оборотних систем багаторазове підігрівання води до 40–45 °С і охолодження її в градирнях чи бризкальних басейнах призводять до втрат оксиду карбону (IV) та відкладання на поверхнях теплообмінників і труб карбонату кальцію [56]. Аналіз умов роботи мережевих підігрівачів і результати промислових експериментів наведені в роботі [57]. Показано, що висадження карбонату кальцію відбувається, в основному, на поверхні теплообміну, а також у водогоні тепломережі. За допомогою розрахунків термодинамічних критеріїв оцінено вплив на накипоутворення вмісту кальцію, лужності та значення рН.

В теплообмінній апаратурі як альтернатива пом'якшенню води все більше застосовують фосфонові сполуки (фосфонати). Для розширення області ефективного використання фосфонатів російськими вченими [58] створена композиція ККФ, яка придатна для попередження одночасно і накипоутворення, і корозії в теплообмінних системах. Композиція ККФ створена на основі вітчизняних реагентів, яка є багатокomпонентною і складається з фосфонових кислот, її фосфонових і синергетичних добавок

органічних і неорганічних речовин. Проведені авторами експериментально-промислові дослідження ККФ в замкнених теплообмінних системах з котлами малої потужності НР –18, НР –20 і температурним режимом 70–95 °С, при додаванні жорсткої ($J=23$ мг-екв/кг) недеаерованої води. В усіх випадках отримані позитивні результати. ККФ не тільки ефективно пригнічує карбонатне, сульфатне, силікатне та залізоокисне накипоутворення, але і одночасно інгібує і процеси корозії.

В [59] запропоновано антинакипін СК-110, який дозволяє замінити іонний обмін для систем нагріву і гарячої водоподачі, запобігти скиду солей та утворення відкладень в системах. Його також можна використовувати для систем охолодження, де відкладення не утворюються, а шлам видаляють у відстійниках. СК-110 композиція на основі органічних фосфонатів, полімерів та спеціальних добавок, рН реагенту 2-4, температура загущення 10 °С. СК-110 забезпечує надійну роботу водонагрівних котлів з нагрівом до 120 °С, а сітьових нагрівачів до 140 °С.

Авторами [60] описаний спосіб реагентної обробки води сумішшю диметилдіаліл амоній хлориду (ВПК-402) з ТПФNa в співвідношенні 1:3,5. Оптимальна доза інгібуючого складу 0,9-1,0 мг/дм³ по ТПФNa. Протинакипний ефект складає 95–98 %. Приведено схему приготування і дозування суміші. Обробку води в умовах коксохімічного виробництва проводили 2 рази на добу. Термін обробки – 1 година.

За допомогою спеціально розробленої методики авторами [61] було проведено оцінку 2 органічних інгібіторів накипоутворення слідуєчого складу: фосфонокрбонтова кислота та полімерна добавка на основі акрилатів та азолу (1), фосфонату та фосфонокрбонтової кислоти з полімерною добавкою на основі сульфамінових сополімерів з азолом (2). При $t=30$ °С обидва інгібітори повністю пригнічували процес накипоутворення, але з підвищенням температури ефективність інгібування знижувалась, особливо для інгібітору (1). При використанні інгібітору (2) процес накипоутворення починався лише при $t\geq 70$ °С. Приведено

результати практичного використання складу інгібітора (2) на експериментальній установці концерну Bayer АСТ і показано перспективу його використання.

В роботі [62] показано, що на поверхні труб теплообмінних апаратів та бойлерів відкладаються різноманітні мінеральні солі – CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} калію, кальцію, магнію та інш. Пропонується реагентна суміш, інгібуюча процеси відкладання. В її склад входять сполуки на базі N-вінілформаміда або N-вінілацетатаміда з молекулярною масою від 2000 до більш, ніж 1000000, а також ТПФNa, гексаметафосфат Na, нітротриметиленфосфорна кислота та інші.

Проблему відкладання мінеральних солей на поверхні теплообмінних апаратів розглядали автори [63]. З метою інгібування процесів обростання запропоновано в циркуляційну воду додавати суміш фосфонатів: 1-гідроксиетилен-1,1-дифосфонову кислоту і диетилентриамінпентан етиленфосфонову кислоту. Вказано, що суміш цих реагентів має синергитичну дію. Типова концентрація суміші 25 мг/дм³.

Можливість використання інгібітора накипоутворення, отриманого на основі взаємодії відходів виробництва поліетиленполіамінів з формальдегідом і фосфористою кислотою, розглянуто в роботі [64]. Авторами зазначено, що даний інгібітор має високий вміст основної речовини, і дозволяє проводити ефективний захист від осадження сполук.

В роботі [65] в якості інгібітора використовували суміш оксиетилендифосфонової кислоти диетиленгліколя і амоніймісткої смоли.

Авторами [66] запропоновано в якості інгібітора використовувати продукт взаємодії гексилендіаміну з фосфорною кислотою і сечовиною в присутності гліцерину. Отриманий інгібітор дає захист від осадковідкладень 83–99 % у нейтральній воді з загальним солевмістом 200 мг/дм³.

Використання в якості інгібітора корозії сталі метилфосфіту магнію наведено в роботі [67]. Показано, що в результаті використання даного інгібітора ефективність захисту сталі склала 89–99 %. Інгібітор є також

стабілізатором розчинів щодо відкладень осадів.

1.2 Методи дегазації води

Вода в мережах гарячого водопостачання може подаватися на великі відстані та повинна відповідати підвищеним вимогам якості. Зокрема це стосується відсутності розчинених газів, особливо кисню, так як вони при певних умовах виділяються із води. При цьому в горизонтальних трубах утворюються газові пробки, що перешкоджають потоку рідини, розчинений кисень при підвищених температурах викликає прискорену корозію матеріалів [68].

Найчастіше в процесі водопідготовки потрібне видалення вуглекислоти, кисню і сірководню. Усі три гази відносяться до корозійноагресивних, що зумовлюють або посилюють процеси корозії металів. Це у свою чергу вимагає їх видалення. Вуглекислота, крім того, проявляє агресивну дію по відношенні до бетону. Комплекс заходів, пов'язаних з видаленням з води розчинених газів, називається дегазацією води [69]. Їх можна поділити на хімічні, біохімічні, фізичні і фізико-хімічні. Хімічні основані на введенні у воду реагентів, які при взаємодії з розчиненими газами переводять їх у хімічно зв'язаний стан. Біохімічний метод оснований на здатності мікроорганізмів засвоювати розчинені у воді гази. Найбільшого поширення одержали фізичні методи, які ґрунтуються на зовнішніх впливах: зміна температури, зовнішнього тиску, а також певний вид коливань. Іноді використовують комбіновані установки, що здійснюють одночасно дегазацію, декарбонізацію води і т.д. [70].

Найважливішим фактором корозії заліза у воді є розчинений кисень. Крім того, у зворотних трубопроводах конденсату нагрівальних систем вільний двоокис вуглецю також має першорядне значення.

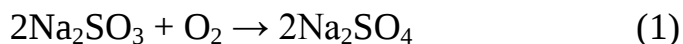
Ступінь видалення вільного кисню, для попередження серйозної корозії, залежить від робочої температури і, меншою мірою, від кількості води, що проходить через систему.

У системах холодної води бажано, щоб вміст кисню не перевищував $0,2 \text{ мг/дм}^3$. Коли потрібно досягти меншого вмісту, що не можливо при одноступінчастій деаерації, застосовують додаткову хімічну обробку води, що виходить із деаератора.

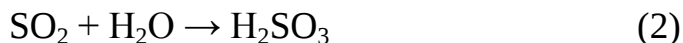
Автором [71] описане електрохімічне знекиснення в апаратах із залізо-алюмінієвими електродами. Анодами є перфоровані алюмінієві пластини, а катодами – залізні пластини. На електродах підтримується постійний струм 8–12 В. На анодах протікає електрохімічний процес окислення алюмінію, що зв'язує кисень. Послідовне з'єднання апаратів дозволяє отримати високий ступінь знекиснення.

Експлуатують апарат шляхом підтримання електричних параметрів, що вимагаються, і видалення $\text{Al}(\text{OH})_3$, що утворюється. Основним недоліком вказаного методу є витрата дорогого алюмінію.

Хімічна дегазація полягає в тому, що у воду вводять речовини, які зв'язують розчинений кисень. Це може бути діоксид сірки, сірчистокислий натрій (Na_2SO_3) або гідразин. При використанні сульфіту натрію він окислюється розчиненим киснем до сульфату відповідно до рівняння реакції:



При використанні сірчистого газу, утворюється сірчиста кислота, яка киснем, розчиненим у воді, окислюється до сірчаної кислоти:



Гідразин дозволяє практично повністю знекиснити воду. При цьому відбувається зв'язування кисню з виділенням інертного азоту:

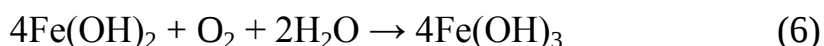


Цей спосіб є найбільш ефективним. Недолік – висока вартість гідразину, що призводить до значних економічних затрат. Тому він застосовується, в основному, для остаточного видалення кисню з води після фізичних методів.

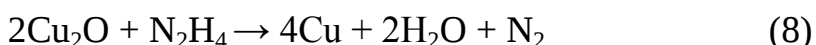
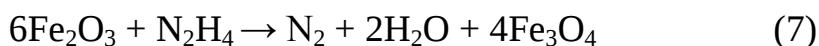
У літературі [72] описано установку для видалення корозійно агресивних газів з води, за допомогою гідразину, для підтримання водно-хімічного режиму теплоносія другого контуру АЕС, де відбуваються важливі фізико-хімічні процеси, від яких залежить надійність та безпечність роботи.

Так як збільшення вмісту в контурній воді небажаних домішок призведе до підвищення швидкості корозії, руйнування конструкційних матеріалів обладнання і як наслідок, може призводити до аварій і дорогих позапланових ремонтів, то для хімічного знекиснення теплоносія запропоновано вводити гідразин гідрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Взаємодія його з киснем описується рівнянням 4.

Також гідразин відновлює сполуки тривалентного заліза до двовалентного, а кисень витрачається на подальше їх окиснення:

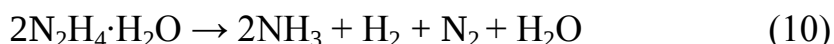


Вводячи гідразин у живильну воду реагент взаємодіє із оксидами металів, які присутні у пароводяній системі. При цьому відбуваються реакції:



та реакція 5.

При температурному розкладанні надлишкового гідразингідрату в теплоносії утворюється водень та аміак, відповідно до рівняння реакції:



Висока концентрація аміаку (більше 1000 мкг/дм^3) у конденсаті призводить до активізації корозійного руйнування латуні трубної системи, особливо при наявності кисню. Надлишок аміаку видаляють із контура на катіонних фільтрах змішаної дії та при видуванні із деаератора до атмосфери [73]. За необхідності, якщо рН продувної води менше 8,3 одиниць, для

створення лужного середовища в зоні накопичення шламу проводять залуження живильної води гідрооксидом літію до нормованих величин [74].

У роботі [75] також досліджено гідразин і його модифікації. Наведено ефективність використання модифікованого гідразину (Гідразин Scavox (R) II і (Гідразин Scavox Plus(R)) для вилучення розчиненого кисню і запобігання корозійним процесам.

Для видалення кисню, нітратів і нітритів авторами [76] пропонується використання фільтрів із спеціальним сірковмісним завантаженням, на яке заселяють культуру непатогенних (безпечних для людини) сіркоокислюючих бактерій. Мікроорганізми використовують завантаження як субстрат для живлення, а кисень, нітрати й нітрити – як окиснювачі для субстрату. Вода, пропущена через фільтр, містить на виході менше 20 мкг/дм³ розчиненого кисню.

Фізичні методи дегазації води можуть здійснюватись двома способами [77]. Відповідно до першого, вода контактує з повітрям при парціальному тиску, близькому до нуля. У другому – створюються умови, за яких знижується розчинність газу у воді. Оскільки тиск вуглекислоти є близьким до нуля, то при аерації відбувається її дегазації.

При знекисненні води зазвичай застосовують другий спосіб, тому що при високому парціальному тиску видалити кисень аерацією неможливо. Для знекиснення воду кип'ятять, за цих умов розчинність усіх газів знижується. Вода доводиться до кипіння в термічних аераторах, або зниженням парціального тиску, за якого вода кипить при даній температурі у вакуумних дегазаторах.

Вилучення з води розчинених газів у процесі водопідготовки здійснюється на дегазаторах різного типу, які за конструктивною будовою, способом руху води, повітря і умов дегазації, поділяють на:

- 1) плівкові дегазатори, що являють собою колони, завантажені насадкою (кільцями Рашига та ін.), по якій вода стікає тонкою плівкою.

Вона служить для створення більшої поверхні контакту води і повітря, що подається вентилятором назустріч потоку води.

2) барботажні дегазатори, в яких через шар води, що повільно рухається, продувається стиснуте повітря. При цьому створюється більша поверхня контакту води та повітря. Вони поділяються на односекційні та двосекційні, залежно від залишкової концентрації кисню у воді. При застосуванні двосекційного дегазатора, рідина послідовно проходить через секції, а повітря, через повітророзподільну плиту розподіляється на два потоки, однакові за об'ємом. За допомогою дірчастих стаканів відбувається розбрискування води.

3) вакуумні дегазатори, у яких за допомогою спеціальних пристроїв (вакуумнасосів або водоструменевих ежекторів) створюється тиск, при якому вода кипить за даної температури. Вони поділяються на дегазатори з підігрівом та без підігріву води. Для глибокої дегазації використовують перший тип.

4) термічні дегазатори є більш поширеними у використанні. Їхня робота основана на контакті води та пари. Збільшення температури води призводить до дифузії молекул газу з подальшим їх видаленням. Одночасно термічні дегазатори поділяються на вакуумні, атмосферного тиску, підвищеного тиску. Вакуумні розраховані на тиск 0,0075–0,05 МПа, атмосферні – 0,12 МПа, підвищеного тиску – 0,6–0,8 МПа [78].

Ряд експериментів проводили з використанням полімерних мембран, з нанесенням на їх зовнішню поверхню металічного паладію. Так, принцип видалення кисню у роботі [79] полягає в наступному: Pd-утримуючі гідрофобні поліпропіленові пористі мембрани омиваються із зовнішньої сторони водою; водень подається у середину волокон, дифундує через пори до зовнішньої поверхні мембран і взаємодіє з розчиненим у воді киснем на паладієвому каталізаторі з утворенням води.

Також досліджено можливість використання полімерних мембран для видалення розчиненого кисню у двох варіантах [80]. У першому – вода,

що містить кисень, зазнавала дегазації в мембранному модулі. У другому — використовувався мембранний реактор, який, крім мембрани, містить каталізатор, і об'єм води продувався азотом. У результаті на поверхні каталізатора (паладія) за участю кисню відбувалося утворення води.

Створена експериментальна установка з одноволоконним каталітичним мембранним контактором/реактором [81, 82]. Мембранний каталізатор є пористою поліпропіленовою, гідрофобною, порожнисто-волоконною мембраною, з нанесеним на зовнішню поверхню паладієм. Для вивчення мембран модифікованих паладієм, з метою визначення поверхневої пористості зразків, застосовувалися методи оптичної та електронної мікроскопії з подальшим комп'ютерним аналізом графічних даних. Концентрація розчиненого кисню у системі із трьох послідовно з'єднаних одноволоконних реакторів знижується з 8 мг/дм^3 до 90 мкг/дм^3 за 7 годин (час одного робочого дня) при кімнатній температурі.

У роботі [83] пропонують для знекиснення використовувати газоподібний водень для насичення води та подальшим відновленням його на каталізаторі. Насичення проводиться у катодній камері діафрагмового електролізера, яка завантажена дисперсним електропровідним матеріалом і працює в проточному режимі. Камера аноду діафрагмового електролізера працює у непроточному режимі. При цьому на нерозчинному аноді відбувається утворення водневих іонів, які по мірі накопичення мігрують через діафрагму в катодну камеру і нейтралізують гідроксильні іони, що утворюються на катоді і активованому вугіллі внаслідок розряду молекул води. У результаті цього процесу величина активної реакції (pH) оброблюваної води в катодній камері не змінюється, що додатково сприяє інтенсифікації процесу знекиснення.

Перед проведенням знекиснення необхідна попередня підготовка води, яка включає в себе видалення солей жорсткості до нормованих концентрацій. Після чого вона подається в катодну камеру діафрагмового електролізера, яка відділена від анодної камери пористою діафрагмою. Вода

через діафрагму заповнює анодну камеру, де встановлений нерозчинний анод.

Проходячи катодну камеру, яка заповнена дисперсним електропровідним матеріалом, зокрема активованим вугіллям, пом'якшена вода насичується газоподібним воднем, який утворюється під дією постійного електричного струму, внаслідок розряду молекул води на поверхні катода та активованого вугілля. Утворений водень частково відновлює кисень. Далі вода виводиться із катодної камери і направляється через шар каталітичного матеріалу. Як такий можна використовувати піролізит, оксиди марганцю, кольорові та благородні метали тощо, на поверхні якого відбувається повне відновлення кисню воднем, з утворенням молекул води. Одночасно в катодній камері, у результаті розряду молекул води також утворюються гідроксильні іони, які можуть підлужувати воду, що знижує ефективність знекиснення води.

Водень утворюється безпосередньо на розчиненій поверхні дисперсного катода. Це сприяє інтенсивному насиченню води дрібними бульбашками водню і в подальшому ефективній взаємодії водню з киснем на каталізаторі. Функціонування анодної камери діафрагмового електролізера, в якій встановлено нерозчинний анод, у непроточному режимі дозволяє унеможливити зміну величини рН оброблюваної води у проточній катодній камері і забезпечує стабільність процесу знекиснення та необхідну якість обробленої води.

Проведені дослідження авторами [84] показали, що запропонований метод може бути застосований для знекиснення води і конденсатів з температурою нижче 400 °С. При повному насиченні каталізатора воднем для остаточного зв'язування кисню у воді, достатні витрати водню, близькі до стехіометричних. Метод має здатність певний час зберігати низькі концентрації кисню у фільтраті після припинення подачі водню. Для проведення процесу непотрібні складні установки, він може реалізовуватися із застосуванням фільтрів для іонообмінної демінералізації води.

Спосіб [85] включає дистиляцію рідини й наступне її розміщення в герметичній камері з утворенням вільного об'єму. При цьому чергують процеси вакуумування до тиску 0,13 Па, витримки рідини під вакуумом, заповнення вільного об'єму камери гелієм під тиском $5 \cdot (10^5 - 10^6)$ Па, витримки рідини при заданому тиску. Процес припиняють після попереднього наповнення вільного об'єму камери гелієм. Спосіб спрямований на підвищення ступеню дегазації й оптимізацію процесу.

Видалення газу методом, що описаний авторами [86], полягає в тому, що масі рідини надають обертовий рух, впливаючи на неї акустичним полем у тангенціальному або тангенційно-повздовжньому напрямку щодо осі обертання об'єму рідини. За допомогою цього здійснюють поділ газової й рідкої фази. Дегазація здійснюється в обладнанні, що містить спеціальну камеру, патрубки підведення газорідинної суміші й відводу рідини. При цьому камера обладнана акустичними випромінювачами. Також дегазаційна камера обладнана додатковим акустичним випромінювачем, активна поверхня якого встановлена в повздовжньому напрямку, щодо осі дегазаційної камери.

1.2.1 Дегазація води з використанням редокситів

Одним із преспективних напрямків стабілізаційної обробки води для її використання в промисловості і енергетиці, зокрема для вилучення розчинених у воді корозійно-агресивних газів, є застосування редокситів. Їх використання дасть можливість більш ефективно проводити процес очищення, знизити економічні витрати на експлуатацію водопідготовчого обладнання шляхом заміни існуючого, до якого відносяться деаератори термічного і вакуумного типу, на редокс-фільтри.

Унікальність редокситів проявляється в широкій варіації окисно-відновного потенціалу за рахунок полімерного носія та іоногенних груп, високої редокс-ємності, що забезпечується значною кількістю функціональних груп, розвиненою внутрішньою реакційною поверхнею пор

і фіксацією редокс-груп полімерним ланцюгом [87–89]. Ці властивості дозволяють проводити окиснення і відновлення речовин найбільш розумним способом, варіюючи величину редокс-потенціалу, введенням різних замісників у полімерний ланцюг. При цьому можна змінити повноту редокс -перетворення [90]. Збільшення кількості редокс-центрів у полімері дає можливість підвищити концентрацію твердого реагенту і, отже, його поглинаючу здатність. При збільшенні внутрішнього об'єму пор, підвищується вміст розчину в них і тим самим полегшується транспорт реагенту, тобто зростає швидкість окисно-відновного процесу в цілому.

Головна перевага твердих редокситів перед розчинними редокс-агентами полягає в тому, що в ході реакції редоксити не змінюють свого стану гелю і не вносять у розчин небажані продукти. Більше того, на що особливо необхідно звернути увагу, під дією редокситу речовина у розчині окиснюється або відновлюється, а сполучений з ним відновник або окисник і продукт його перетворення не переходять у розчин і, отже, не викликають небажаних змін у хімічному складі розчину. Нарешті, важливий аспект – багаторазовість використання редокситу. Ці матеріали можуть бути регенеровані, тобто їх можна перевести у відновлену або окисну форму. Проводять таку операцію хімічно або електрохімічно. У першому випадку впливають на редоксит сильним окисником або відновником, у другому – електричним струмом катодного або анодного напрямку [91].

Здатність редокситів до реакцій окиснення і відновлення відкриває широкі перспективи їх використання у різних галузях промисловості, для проведення окисно-відновних процесів, і в першу чергу знекиснення водних і неводних розчинів, інертних газів. Немає необхідності вказувати на великі втрати, що виникають у результаті кисневої корозії [92] і доводити важливість одержання знекисненої води для енергетичних систем. Але традиційні хімічні, електрохімічні і фізичні методи знекиснення води далеко недосконалі через неповне видалення розчиненого кисню або при внесені домішок. Редоксити ж у відновленій формі при їхній взаємодії з

водою, що містить молекулярний кисень, здатні видаляти його до будь-якої заданої глибини очистки. Наприклад, воду з вихідним вмістом розчиненого кисню $7-9 \text{ мг/дм}^3$, рівноважним повітряній атмосфері, неважко довести до норми, що відповідає вимогам до води, яка використовується в електронній, атомній і інших важливих галузях промисловості ($0,005 \text{ мг/дм}^3$). Технічно процес зводиться до простого фільтрування рідини через колонку, заповнену зернистим редокситом у відновленій формі. Щоб досягти необхідної глибини очищення від кисню достатньо підібрати матеріал редокситу, зернистість, висоту колонки та швидкість пропускання. Проведення при цьому електричного струму через колонку дає можливість вести одночасно, й безупинно обидва процеси: видалення кисню і електрохімічну регенерацію редокситу [93–96].

У роботах [97–100] наведено способи отримання редокситів на основі іонобмінних матеріалів з нанесенням на їх поверхню металів зі змінною валентністю. Показано перспективність їх використання в якості завантаження для вилучення розчинених у воді кисню та інших окисників. При використанні іонітів для знекиснення можливе успішне вирішення й інших проблем, наприклад, проведення найрізноманітніших окисно-відновних реакцій для одержання, очищення і видалення хімічних речовин. Показано доцільність їх застосування для синтезу неорганічних і органічних сполук, в електро- та аналітичній хімії.

Дослідження процесу регенерації редокситу після вичерпання свого потенціалу приведено в роботі [101]. Регенерацію проводили водним розчином етиленгліколю. Зазначено, що ступінь відновлення склав 96 %. В якості редокситу авторами [102] використовувалось катодно-активоване вугілля СКТ–3. Було порівняно його роботу з роботою редокситів отриманих на полімерній основі. Показано ефективність використання отриманого матеріалу в процесі вилучення кисню.

У роботі [103] редоксит, що містив мідь, регенерували стандартним хімічним способом, пропускаючи сіль міді, і електрохімічним способом, піддаючи дії електричного струму.

Для видалення з води розчиненого кисню в роботах [104, 105] використовували редоксит з нанесеною на його поверхню двохвалентною міддю. Редоксит піддавався катодній поляризації, за рахунок чого відбувалась електросорбція кисню і паралельно проводилося відновлення міді струмом.

У роботі [106] для знекиснення водно-етиленгліколевого теплоносія обґрунтовано використання редокситу ЭИ–2150 СНУ. Показано, що при підвищених температурах збільшуються ступінь використання ВС редокситу і швидкість переходу окисненої міді в теплоносії, що вимагає збільшення об'єму фільтра змішаної дії. Встановлено, що в єдиному вузлі очищення редокс- та іонообмінні фільтри забезпечують необхідні параметри корозійності теплоносія.

Відомий спосіб знекиснення та пом'якшення води паросилових установок з використанням електроіонообмінників на основі товарних катіонітів, наприклад сульфокатіонітів (сульфовугілля) з іоногено-закріпленими на них іонами перехідних металів, наприклад заліза або міді. У разі використання електроіонообмінників залізо-окисних форм товарний сульфокатіоніт спочатку обробляють сірчано-кислим залізом, а потім використовують для поглинання залишкового кисню та солей жорсткості. У разі використання сульфокатіонітів з іоногено-закріпленими на них іонами міді, товарний сульфокатіоніт спочатку обробляють розчином сульфату міді, відновлюють лужним розчином гідросульфїту натрію, а потім використовують для поглинання залишкового кисню та солей жорсткості. Після спрацювання електроіонообмінників їх здатність поглинати кисень відновлюють шляхом обробки розчином гідросульфїту натрію, а поглинуті солі жорсткості відновлюють шляхом обробки звичайними відновлювачами для катіонітів [107, 108].

Авторами [109] запропоновано спосіб хімічного знекиснення води, який включає дозування у вихідну воду реагенту, що зв'язує кисень, контакт рідини з сорбентом, що каталізує окисно-відновну реакцію. Дозування реагенту здійснюється за фактом наявності, у межах допустимих норм, залишкових величин знекиснювального реагенту та кисню у воді після знекиснення. Як сорбент використовують електро-іонообмінні іоніти, які містять закомплексовані форми металів перехідної валентності, наприклад заліза та міді, товарних катіонітів або аніонітів.

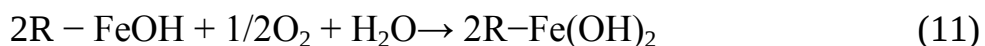
У роботі [110] розглянуто новий підхід сульфітної обробки води для вилучення кисню. Автори пропонують змінити розчинні солі перехідних металів (кобальту, міді) на твердий нерозчинний у воді каталізатор процесу окислення – сульфіт натрію.

Зернистий каталітичний фільтруючий матеріал пропонують виробляти на основі синтетичних карбоксильних катіонів слабокислотної природи, у структуру яких вводяться активні центри перехідних металів d-підгрупи, які і виконують каталітичну функцію. Вибір для технологічного процесу катіонітів карбоксильної природи пов'язаний з їх високою селективністю до іонів перехідних металів d-підгрупи (іонів заліза). Застосування сильноокислотних іонообмінних смол з функціональними сульфогрупами обмежено інтенсивним розвитком протіонного ефекту під час фільтрування води, у результаті чого відбувається процес вимивання солей заліза. Це особливо актуально для умов підвищеної залишкової жорсткості води.

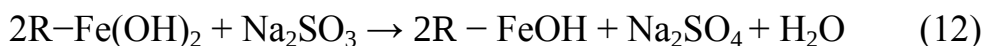
Запропонований каталітичний матеріал має здатність на своїй поверхні значно прискорювати реакції окислення сульфіту натрію, що дозволяє його дозування в еквівалентній кількості до концентрації розчинного кисню у воді.

Другим не менш важливим фактором запропонованого процесу є висока буферність застосованого фільтруючого матеріалу (редоксита) по відношенню до окислювачів, у першу чергу до розчинного у воді кисню.

Буферні властивості визначаються за якісними формами заліза, що входять до складу каталізатора, і виявляються при порушенні режиму дозування розчину сульфіту, забезпечуючи відсутність кисню і SO_3^{2-} у воді після каталітичного фільтра. При недостатній кількості відновника проявляється буферність каталізатора.



При надлишку сульфіту натрію має місце процес відновлення півтора окисного заліза до закисної форми.



У структурі полімеру окисні сполуки заліза відіграють роль редокс-центрів. Їх значна кількість визначає високу поглинаючу здатність твердого реагента. Твердий каталізатор, утворений на базі катіоніту, має здатність до іонного обміну і зменшує залишкову жорсткість води після Na -катіонування. Синтез каталітичних редокс-іонітів на практиці відбувається у дві стадії. Перша – обробка іонообмінної смоли розчином солі перехідного металу, наприклад, заліза, у присутності відновника – тіосульфату натрію. Друга – переведення активних редокс-центрів у нерозчинний стан із використанням лужного реагенту.

У роботі [111] описано процес знекиснення води з використанням аніоніту в сульфідній формі. Для дослідження автори використовували знесолену воду та конденсат. Але важливим і цікавим є питання видалення кисню з води, що містить іони жорсткості. У цьому випадку процес, перш за все, буде залежати від аніонів. Тому застосування окисно-відновного потенціалу іонообмінної смоли цього типу може бути проблематичним для систем охолодження, де використовують природну воду без часткового пом'якшення. Цей процес був досліджений авторами [112] з використанням аніоніту АВ-17-8 у Cl^- - та SO_4^{2-} -формах при пропусканні водопровідної води. На виході контролювали сульфіти, сульфати, хлориди, карбонати, гідрокарбонати та кисень.

У літературі [113] описано методи отримання фільтруючого завантаження для знекиснення води з використанням елементів змінної валентності та при змінному режимі проведення операції обробки сіллю металу з переведенням його у нерозчинний стан. При цьому автори [114] досягли зниження розчинності сполук заліза, закріплених на поверхні та у порах фільтруючого матеріалу, що надає можливість запобігти вимиванню іонів заліза з фільтруючого матеріалу, при одночасній сорбції розчиненого у воді кисню до концентрації, меншої за 50 мкг/дм^3 . Вихідна речовина містить катіонітну смолу в Na^+ -формі, та аніонну смолу в Cl^- -формі. Цю суміш обробляли розчином сульфату заліза (II) з тіосульфатом натрію та лугом для переведення металу в нерозчинний стан.

Автором [115] запропоновано нову технологію хімічного знекиснення води за допомогою монорозчину Na_2SO_3 у стехіометричній кількості, концентрацією 10–15 % з подальшою фільтрацією через Redox-каталітичний фільтр. Як фільтруюче завантаження використовують каталітичний фільтруючий матеріал – редоксит. Виробничі дослідження показали ефективність роботи даної технології.

Висновки до розділу 1

На основі проведеного аналізу наукових публікацій за останні роки було визначено основні тенденції в області водопідготовки. При огляді тенденцій використання інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення відмічено, що найбільш перспективними, які використовуються в водооборотних системах охолодження, є фосфатні, поліфосфатні та фосфонові інгібітори, їх ефективність зростає в присутності іонів цинку.

На сьогодні одним із преспективних і найменш вивчених методів є стабілізація води з використанням редокситів на основі іонообмінних матеріалів, які використовуються для зниження корозійної агресивності води шляхом її знекиснення. Їх використання дасть можливість більш

ефективно проводити процес очищення, знизити економічні витрати на експлуатацію водопідготовчого обладнання.

Таким чином, для створення замкнутих, екологічно безпечних систем водокористування в промисловості та енергетиці перспективними є застосування стабілізаційної обробки води.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

2.1.1 Водні середовища, що використовувалися при проведенні досліджень

В роботі використовувалася київська водопровідна вода, артезіанська вода, вода шахти «ім. М. Горького» м. Донецьк, вода шахти «Покровське» м. Алчевськ (табл.2.1), модельні розчини, близькі до корозійно агресивних морських вод (табл. 2.2).

Таблиця 2.1 – Характеристика водних середовищ

Показник	Шахтна вода «М.Горького»	Шахтна вода «Покровське»	Водопровідна вода м. Київ	Артезіанська вода
рН	7,89	8,3	7,6	7,5
Жорсткість, мг-екв/дм ³	14,3	39,1	7,0	4,1
Концентрація Ca ²⁺ , мг-екв/дм ³	5,50	21,0	3,0	3,7
Концентрація Mg ²⁺ , мг-екв/дм ³	8,80	18,1	1,10	1,17
Лужність, мг-екв/дм ³	16,0	4,0	4,0	5,26
Концентрація SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	780,0	316,0	75	103
Концентрація Cl ⁻ , мг/дм ³	336,8	14875	37	6,4
Концентрація Fe ²⁺ , мг/дм ³	0,09	0,15	0,26	0,20

Таблиця 2.2 – Характеристика модельних розчинів

Показник	МР-1	МР-2	МР-3	МР-4
1	2	3	4	5
рН	7,98	7,74	7,685	8,05

Продовження табл. 2.2

1	2	3	4	5
Жорсткість, мг-екв/дм ³	18,2	16	16,8	36,2
Концентрація Ca ²⁺ , мг-екв/дм ³	5,8	6,4	12	15,16
Концентрація Mg ²⁺ , мг-екв/дм ³	12,4	9,6	4,8	21,05
Лужність, мг-екв/дм ³	15,6	14,4	9,5	4,1
Концентрація SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	800	800	800	172,5
Концентрація Cl ⁻ , мг/дм ³	100	100	100	169,17

2.2 Методи синтезу інгібіторів і модифікації іонітів

2.2.1 Синтез метилолсульфонатів (МС)

Для синтезу МС використовували в якості амідів карбамід (МС-1), тіокарбамід (МС-2), гуанідінгідрохлорид (МС-3) та натрієву сіль сульфамінової кислоти (МС-4), які конденсували з формальдегідом та бісульфітом натрію. При використанні карбоміду, тіокарбаміду та гуанідінгідрохлориду молярне співвідношення аміду до формальдегіду та бісульфіту натрію 1 до 4 (надлишок бісульфіту натрію ~ 10 %). При використанні натрієвої солі сульфамінової кислоти співвідношення аміду до формальдегіду та бісульфіту було 1 до 2. 0,1 моля відповідного аміду розчиняли в 120 см³ води в тригорловому реакторі і додавали в розрахованій кількості параформ та бісульфіт натрію. Суміш при перемішуванні нагрівали до 80–90 °С. Суміш перемішували при даній температурі до повного розчинення параформу. Реакційну суміш використовували як інгібітор накипоутворення.

2.2.2 Синтез МДСН

Для синтезу МДСН використовували формальдегід та бісульфіт натрію. До розчину 0,21 молів бісульфіту натрію в 100 см³ води додали 0,1 моля параформу. Суміш нагрівали до 70–80 °С при перемішуванні до повного розчинення параформу. Розчин використовували як інгібітор накипоутворення.

2.3 Іонообмінні матеріали та модифіковані іонообмінні матеріали, використані в роботі

Процеси знекиснення води досліджувалися з використанням слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3, високоосновного аніоніту Dowex marathon WBA, високоосновного аніоніту АВ-17-8, сильнокислотного катіоніту КУ-2-8, Purolite C150 та слабокислотного катіоніту Amberlit 252H.

Матриця слабо кислотного Dowex MAC-3 – макропористий поліакрил, функціональні групи – карбоксильні. Іоніт знаходиться в Н⁺ формі. Випускається для продажу у вигляді дрібнозернистого непрозорого іоніту білого кольору (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Основні характеристики слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3

Технічні характеристики	
Іонна форма	Н ⁺ -форма
Повна обмінна ємність (Н ⁺ - формі), г-екв/дм ³	3,8
Масова доля вологи, %	44-50
Гранулометричний склад: розміри зерен, мм	0,3-1,2
масова доля робочої фракції, %	95-100
Насипна маса, г/дм ³	750
Густина, г/см ³	1,18
Максимальна температура, °С	120
Стійкість до зміни рН	5-14

Dowex marathon WBA являє собою гелевий аніоніт з високою обмінною ємністю та однорідним розподілом розмірів гранул. Матриця – стиролдівінілбензол сополімер, гель. Функціональні групи – третинний амін. Знаходиться в Cl^- -формі (табл. 2.4)

Таблиця 2.4 – Основні характеристики високоосновного аніоніту Dowex marathon WBA

Технічні характеристики	
Іонна форма	Cl^- -форма
Повна обмінна ємність (H^+ - формі), г-екв/дм ³	1,3
Масова доля вологи, %	50–60
Насипна маса, г/см ³	1,28
Густина, г/см ³	1,28
Коефіцієнт однорідності, max	1,1

Аніоніт АВ–17–8 є високоосновним аніонітом полімеризаційного типу, з гелевою структурою та четвертинними триметиламонійними групами. Випускається у вигляді зерен від жовтуватого до коричневого кольору (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Основні характеристики високоосновного аніоніту АВ–17–8

Технічні характеристики	
Іонна форма	Cl^- -форма
Динамічна обмінна ємність (для Cl^- -форми), не менше, мг-екв/дм ³	850–900
Масова доля вологи, %	35
Гранулометричний склад: розмір зерен, мм	0,315 – 1,250
Масова доля робочої фракції, %	95–100
Насипна маса, г/дм ³	0,6–0,71
Густина, г/см ³	1,06–1,19
Максимальна температура, °C	100
Стійкість до зміни рН	5–14

Сильнокислотний катіоніт КУ–2–8 з гелевою структурою, зерна від світло-жовтого до коричневого кольору. Формула: сополімер стіролу і дивініл бензолу. Характеризується високою механічною стійкістю (табл. 2.6).

Таблиця 2.6 – Основні характеристики сильнокислотного катіоніту КУ–2–8

Технічні характеристики	
Іонна форма	H ⁺ -форма
Динамічна обмінна ємність (для H ⁺ - форми), не менше, г-екв/дм ³	1,6
Масова доля вологи, %	48–58
Гранулометричний склад: розмір зерен, мм	0,315–1,250
Масова доля робочої фракції, %	95–100
Густина, г/см ³	2,8
Максимальна температура, °C	110–120
Стійкість до зміни рН	не залежить

Таблиця 2.7 – Основні характеристики слабкокислотного катіоніту Amberlit 252H

Технічні характеристики	
Іонна форма	H ⁺ -форма
Динамічна обмінна ємність (для H ⁺ форми), не менше, г-екв/дм ³	1,8
Масова доля вологи, %	47–53
Гранулометричний склад: розмір зерен, мм	0,6–0,8
Масова доля робочої фракції, %	94,5
Густина, г/см ³	1,17–1,195
Максимальна температура, °C	110–120
Стійкість до зміни рН	не залежить

Сильнокислотний катионит Amberlit 252H стирол-дивінілбензольний сополімер має високу фізичну, хімічну та термічну стійкість, відмінну кінетику йонного обміну і високу обмінну ємність.

Сильнокислотний макропористий катіоніт Purolite C150 полістирольний має відмінну фізико-механічну стабільність. Катіоніт з

високою стійкістю до стирання та осмотичного удару (табл. 2.8).

Таблиця 2.8 – Характеристика сильнокислотного катіоніту Purolite C150

Технічні характеристики	
Іонна форма	Na ⁺ -форма
Динамічна обмінна ємність (для Na ⁺ -форми), не менше, г-екв/дм ³	1,6–1,9
Масова доля вологи, %	47–53
Гранулометричний склад: розмір зерен, мм	0,4–1,25
Масова доля робочої фракції, %	99
Густина, г/см ³	1,4–1,8
Максимальна температура, °C	100–150
Стійкість до зміни рН	1–14

Модифіковані іоніти отримували шляхом обробки визначеного об'єму катіоніту/аніоніту, який розміщували в колонці, модифікуючими реагентами в заданій послідовності. При цьому підбиралися оптимальні умови модифікації.

Як модифікатори використовували сіль, що містить хімічний елемент змінної валентності – сірчаноокисле залізо ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) та розчин сульфіту натрію (Na_2SO_3). Для заліза характерне перебування у двох формах, з ступенем окислення +2 та +3, сірка переходить з +4 до +6. Осадження на поверхні іоніту Dowex MAC-3 іонів заліза, сульфіту на Dowex marathon WBA та AB-17-8, дає можливість використовувати модифіковані іоніти, як відновники, вилучати розчинений кисень та хлорит натрію з розчину відповідної концентрації.

2.4 Методи дослідження

2.4.1 Дослідження процесів стабілізації природної води

Для попередньої оцінки ефективності стабілізаторів води по відношенню до накипоутворення були проведені дослідження по

стабілізації київської водопровідної води, артезіанської води.

Процес накипоутворення вивчали при температурі 80 °С. Такі умови процесу дозволяють оцінити стабілізатори при відносно невеликому періоді нагрівання розчину – 6 годин. Об'єм розчину 100 см³.

Залишкову жорсткість води в пробах визначали за допомогою трилонометрії з індикатором еріохромом чорним Т [116].

Стабілізаційний ефект СЕ в даному випадку розраховували по зниженню жорсткості розчину в результаті нагрівання:

$$CE = \left(1 - \frac{\Delta Ji}{\Delta J}\right) \cdot 100 \% \quad (2.1)$$

де ΔJi - зниження твердості розчину обробленого інгібітором,

ΔJ - зниження твердості вихідного розчину.

Протинакипний ефект розраховували за формулою:

$$PE = \left(\frac{\Delta Ji}{\Delta J}\right) \cdot 100 \% \quad (2.2)$$

2.4.2 Дослідження корозійних процесів

Оцінку ефективності інгібіторів корозії проводили в нерухомому середовищі та при перемішуванні. Тривалість дослідів – 4 години. Швидкість корозії контролювали методом поляризаційного опору, в окремих випадках масометричним методом. Концентрація інгібіторів коливалась від 2 до 100 мг/дм³. Результати вимірювання отримували усередненням даних з 4-х паралельних дослідів.

Як корозійне середовище використовували київську водопровідну воду та артезіанську воду. Оцінку корозії методом поляризаційного опору здійснювали з допомогою індикатору поляризаційного опору Р5126 та двохелектродного датчика від корозійно-індикаторної установки УК-2 з електродами із сталі 20, які були підготовлені для роботи як описано в [117]. Датчик встановлювали в стакан, об'ємом 150 см³, і через певні

проміжки часу вимірювали поляризаційний опір R_p з допомогою індикатора P5126. Інтегруванням площі під кривою, що була побудована у координатах R_p - τ (час), та поділом отриманої сумарної площі на загальний час визначали середнє значення R_p за час досліду. Величина поляризаційного опору обернено-пропорційна швидкості корозії сталі.

Коефіцієнт зниження швидкості корозії (J) визначали відношенням середнього поляризаційного опору ($R_{p_{cp}}$) дослідженого розчину до середнього поляризаційного опору ($R_{p_{cp}}^0$) вихідного розчину:

$$j = \frac{R_{p_{cp}}}{R_{p_{cp}}^0} \quad (2.3)$$

Ступінь захисту від корозії (Z) розраховували, виходячи із коефіцієнту зниження швидкості корозії, за формулою:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot 100\% \quad (2.4)$$

де j – коефіцієнт гальмування.

Масометричний метод проводили слідуєчим чином. Циліндричні електроди ($S=6 \text{ см}^2$), що виконані із сталі 20, безпосередньо перед використанням зачищували наждачним папером, протирали фільтровальним папером, знежирювали етанолом, зважували на аналітичних вагах з точністю $\pm 0.0001 \text{ г}$. Після цього електроди опускали у розчин і залишали їх на певний час. Після завершення досліду продукти корозії металу відділяли в розчині сірчаної кислоти з уротропіном, а потім електроди промивали, висушували та знову зважували.

Швидкість корозії (V , V) за масометричним методом визначали за формулами:

$$V = \frac{(m_0 - m_1)}{S \cdot \tau}, (\text{г/м}^2 \cdot \text{год}) \quad (2.5)$$

$$V' = \frac{(m_0 - m_1)}{S \cdot \tau \cdot \rho}, (\text{мм/рік}) \quad (2.6)$$

де m_0 і m_1 – маса зразка (пластинки), що кородує, в грамах до і після корозії, відповідно;

S – площа зразка, м^2

τ – час корозії, год;

ρ – густина металу, г/см^3 .

Коефіцієнт гальмування (j) розраховували за формулою:

$$j = \frac{V_i'}{V'} \quad (2.7)$$

де V' – швидкість корозії металів у воді без інгібітору, мм/рік ;

V_i' – швидкість корозії металів у воді з інгібітором, мм/рік .

Ступінь захисту від корозії (Z , %) визначали за формулою (2.4).

2.4.3 Модифікування катіоніту сполуками заліза

Модифіковані іоніти отримували шляхом обробки визначеного об'єму катіоніту, який розміщували в колонці, модифікуючими реагентами в заданій послідовності. При цьому підбиралися оптимальні умови модифікації. Як модифікатори використовували сіль, що містить хімічний елемент змінної валентності – сірчаноокисле залізо ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Для заліза характерне перебування у двох формах, з ступенем окиснення +2 та +3. Осадження іонів заліза проводили на поверхні іоніту Dowex MAC-3. В першому досліді катіоніт Dowex MAC-3 в H^+ -формі обробляли 4 % розчином NaOH , для переведення у Na^+ -форму, промивали невеликою

кількістю дистильованої води до нейтрального середовища. Після чого пропустили 5 % розчин $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Швидкість пропускання розчину 2–3 $\text{см}^3/\text{хв.}$, об'єм іоніту – 20 см^3 .

Для модифікування 20 см^3 катіоніту Dowex MAC-3 в Na^+ -формі, розміщений у колонці, діаметром 19–30 мм, пропускали 1–2 дм^3 розчину $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, концентрацією 5 або 10 %. З витратою 1–2 $\text{см}^3/\text{хв.}$ Відбирали проби фільтрату об'ємом 200 см^3 , визначаючи залишковий вміст заліза (II).

Повну динамічну обмінну ємність розраховували за формулою:

$$\text{ПДОЄ} = \frac{\sum (C_{\text{поч.}} - C_i) \cdot V_n}{V_i}, \quad (2.8)$$

де $C_{\text{поч.}}$ – початкова концентрація іонів у розчині, мг-екв/дм^3 ;

C_i – концентрація іонів в i -й пробі після сорбції, мг-екв/дм^3 ;

V_n – об'єм проби, дм^3 ;

V_i – об'єм іонообмінного матеріалу, дм^3 .

Сильнокислотні катіоніти : КУ-2-8, Amberlite 252 Н, Purolite C150 в кислій формі переводили в Fe^{2+} -форму. Для цього через іоніт в H^+ -формі фільтрували 2–10 %-ні розчини сульфату заліза (II). Ємність по іонах заліза (II) розраховували як описано вище (формула 2.8). Для гідролізу іонів заліза через іоніти в Fe^{2+} - формі пропускали 2–4 % розчини лугу. Після промивки сорбенту до нейтрального середовища його використовували для знекиснення вод.

2.4.4 Регенерація редокситів катіонного типу

Для визначення кількості циклів регенерації редокситів через 20 см^3 катіонітів, розміщених у колонках діаметром 19–30 мм, пропускали 1 дм^3 розчину $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, концентрацією 10 %, з витратою 1– 2 $\text{см}^3/\text{хв.}$ Відбирали проби фільтрату об'ємом 200 см^3 , визначаючи залишковий вміст

заліза (II) та реакцію середовища. Повну динамічну обмінну ємність розраховували за формулою 2.8.

Потім проводили гідроліз заліза сорбованого на катіоніті, фільтруючи через колонку, заповнену катіонітом, у Fe^{2+} -формі, 200 см^3 розчин гідроксиду натрію, концентрацію 4%. На виході контролювали рН середовища. Процес фільтрування закінчували при лужній реакції середовища у фільтраті.

Іоніт використовували для знекиснення води.

2.4.5 Модифікування аніонітів сульфітом та бісульфітом натрію

Через аніоніт (Dowex marathon WBA у Cl^- формі, об'ємом 20 см^3 , або АВ-17-8 у Cl^- , SO_4^{2-} і OH^- формах), об'ємом 50 см^3 , розміщений у колонці діаметром 19–30 мм, пропускали по $150\text{--}250 \text{ см}^3$ розчинів Na_2SO_3 , концентрацією 5 %, 10 %, 15 %, або NaHSO_3 , концентрацією 1,2 г-екв/дм³. Витрата при фільтруванні 1–2 см³/хв. Відбирали проби фільтрату об'ємом 50 см^3 , визначали залишковий вміст сульфіт аніонів. Повну динамічну обмінну ємність розраховували за формулою 2.8.

2.4.6 Знекиснення води на модифікованих сорбентах

Знекиснення води та водних розчинів проводили шляхом їх фільтрування через модифікований іоніт ($V_i = 20 \text{ см}^3$ або 50 см^3), розміщений у колонці діаметром 19–30 мм (рис.2.1). Установка включала: ємність з водою, колонку діаметром 19–30 мм; шар іоніту; шар води над іонітом; колбу Вінклера (киснева колба); ємність для збирання витісненої води зі склянки Вінклера; відведення надлишку води у каналізацію; гумову пробку.

Оброблену воду пропускали через колбу Вінклера 5, аналізуючи на вміст кисню кожен дм³ пропущеної води. Витрату фіксували по рівню води в ємності 1. Крім того, періодично визначали реакцію середовища, вміст заліза або сульфіт-іонів у фільтраті.

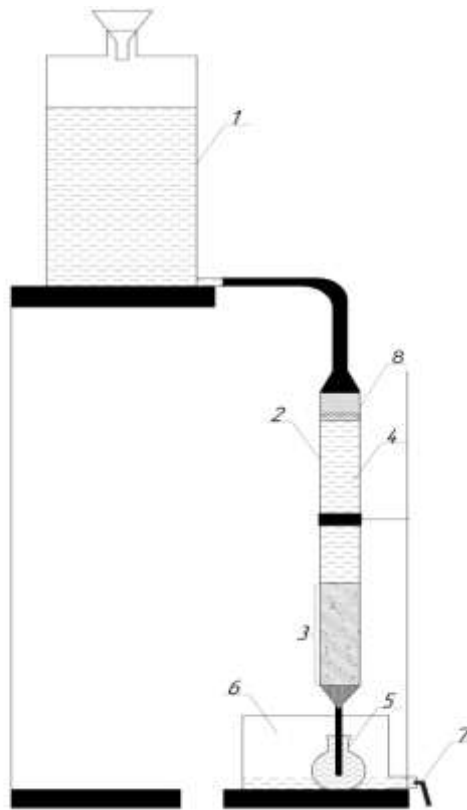


Рисунок 2.1 Експериментальна установка для знекиснення води
1–ємність з водою; 2–колонка діаметром 19–30 мм; 3–шар іоніту; 4–шар води над іонітом; 5–колба Вінклера (киснева колба); 6–ємність для збирання витісненої води зі склянки Вінклера; 7–відведення надлишку води у каналізацію; 8–гумова пробка.

Відновлювальну здатність по кисню розраховували за формулою:

$$BZ_{O_2} = \frac{\sum(C_{\text{поч}O_2} - C_{iO_2}) \cdot V_n}{V_i}, \quad (2.9)$$

де $C_{\text{поч}O_2}$ – початкова концентрація кисню у воді, мг-екв/дм³;

C_{iO_2} – концентрація кисню в i -й пробі, мг-екв/дм³;

V_n – об’єм проби, дм³;

V_i – об’єм іоніту, дм³.

2.4.7 Оцінка впливу хлоридів, сульфатів та гідрокарбонатів на стан аніонітів в сульфїтній формі

Для оцінки впливу аніонів, розчинених у воді, на стан аніонітів у сульфїтній формі через заданий об'єм аніоніту пропускали розчини хлориду, сульфату або гідрокарбонату натрію різної концентрації. При цьому у фільтраті контролювали вміст сульфїт-аніонів, хлоридів, сульфатів або гідрокарбонатів. По зміні концентрації хлоридів, сульфатів або гідрокарбонатів та по концентрації сульфїт-аніонів судили про процеси десорбції іонів SO_3^{2-} з аніоніту.

2.4.8 Регенерація редокситів отриманих з аніонітів

Для вивчення процесів регенерації сорбентів кисню на основі аніонітів використовували аніоніти в Cl^- , SO_4^{2-} та OH^- -формі. Через аніоніт у відповідній формі пропускали розчини сульфїту або бісульфїту натрію в концентраціях 5–10 %. За вихідними кривими сорбції сульфїт-аніонів визначали обмінну ємність аніоніту в залежності від вихідної форми іоніту, складу і концентрації розчину.

2.5 Методи контролю процесів

- жорсткість води визначали комплексометричним титруванням. У водному розчині трилон Б (етилендіамінтетраацетат натрію) утворює стійкі комплекси при $\text{pH}=10$ з іонами кальцію та магнію [118];
- лужність визначали титруванням проби води розчином сильної кислоти [118];
- концентрацію сульфат-іонів визначали фотоколориметричним методом за методикою [119] та методом кондуктометрії;
- визначення розчиненого у воді кисню проводили за методом Вінклера [119] та методом потенціометрії;
- концентрацію іонів заліза визначали фотокалориметрично з сульфо-саліциловою кислотою за методикою [119];

- визначення хлоридів проводили за методом Мора [119] та методом кондуктометрії;
- визначення сульфідів проводили методом йодометрії [119];
- проведення корозійних випробувань сталі, латуні та міді проводили масометричним методом та методом поляризаційного опору [117].

2.6 Прилади контролю процесів

Для вимірювання фізичних величин використовували наступні прилади:

- вимірювання рН середовища – рН–метр рН–150 MI;
- вимірювання оптичної густини розчинів КФК – З–01–«ЗОМЗ»;
- вимірювання маси речовин – ваги аналітичні електронні ANG–200С;
- вимірювання поляризаційного опору – індикатор поляризаційного опору Р5126 і двохелектродний датчик (з електродами зі сталі 20) у корозійно-індикаторній установці УК-2;
- вимірювання вмісту кисню в рідині – SX 751 pH/ORP/Cond/DO Meter

2.7 Математична обробка результатів

Математичну обробку результатів експериментів проводили по такій схемі [120].

- знаходили середнє арифметичне функції відгуку $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i$ (2.10)

- знаходили одиничне відхилення $\Delta X_i = X_i - \bar{X}$ (2.11)

- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові $\sum \Delta X_i = 0$

- вираховували квадрати відхилень $(\Delta X_i)^2$

- по формулі $S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}}$ (2.12)

- розраховували середню квадратичну помилку;
- виявляли та виключали промахи;
- знаходили середньоквадратичну помилку середнього

$$S_{\bar{X}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}} \quad (2.13)$$

- задавались значенням надійності $\alpha=0.95$
- знаходили з таблиць коефіцієнт Стюдента $t_{\alpha,n}$ для заданих n та α ;
- похибку результатів вимірювання знаходили по залежності:

$$\Delta X = E_{\alpha} = t_{\alpha,n} S_{\bar{X}} \quad (2.14)$$

- знаходили відносну похибку

$$E_x = \frac{\Delta X}{X} 100\% \quad (2.15)$$

Результати, отримані методом варіаційної статистики, представлені в додатку А.

Математичну обробку графічних даних проводили, застосовуючи апроксимаційну функцію.

Постановка задачі. В результаті експерименту було отримано дані, які показують залежність деякої величини y (жорсткість, мг/дм^3 ; ступінь захисту %), від незалежної змінної x (часу, год).

Для визначення функціональної залежності між величинами y і x , необхідно знайти аналітичне її рівняння $y=f(x)$ – емпіричну формулу.

Побудова емпіричної формули ділиться на два етапи:

- а) вибір загального виду емпіричної формули;
- б) визначення найкращих її параметрів (задача вирішується за допомогою найменших квадратів).

Вибір виду емпіричної формули. Для визначення виду емпіричної формули застосували аналітичний метод. Цей метод базується на використанні для вибору загального виду емпіричної формули деяких аналітичних критеріїв.

При цьому рахуємо, що вихідні дані x_i, y_i ($i=1,2,\dots,n$; $n \geq 3$) позитивні $x_1 < x_2 < \dots < x_n$.

Для визначення функції, яка краще всього описує експериментальні дані, здійснювали слідуєчими розрахунками.

$$X_{\text{ар}} = \frac{X_1 + X_n}{2} \quad (\text{середнє арифметичне значення } x_i \text{ та } x_n); \quad (2.16)$$

$$X_{\text{геом}} = \sqrt{X_1 \cdot X_n} \quad (\text{середнє геометричне значення } x_i \text{ та } x_n); \quad (2.17)$$

$$X_{\text{гарм}} = \frac{2X_1 \cdot X_n}{X_1 + X_n} \quad (\text{середнє значення } x_i \text{ та } x_n). \quad (2.18)$$

$$y_{\text{ар}} = \frac{y_1 + y_n}{2}; \quad y_{\text{геом}} = \sqrt{y_1 \cdot y_n}; \quad y_{\text{гарм}} = \frac{2y_1 \cdot y_n}{y_1 + y_n} \quad (2.19)$$

1. Застосування інтерполяційної формули, знаходимо $y_{\text{ар}}^*$, $y_{\text{геом}}^*$, $y_{\text{гарм}}^*$, які відповідають знайденим в попередньому пункті значенням $x_{\text{ар}}^*$, $x_{\text{геом}}^*$, $x_{\text{гарм}}^*$:

$$y_{\text{ар}}^* = y_i + \frac{y_{i+1} - y_1}{x_{i+1} - x_i} \cdot (X_{\text{ар}} - X_i) \quad (2.20)$$

де X_i, X_{i+1} – значення між якими знаходиться $X_{\text{ар}}$ ($X_i < X_{\text{ар}} < X_{i+1}$); $y_i < y_{\text{ар}}^* < y_{i+1}$ ($i=1, 2, \dots, n-1$).

$$y_{\text{геом}}^* = y_i + \frac{y_{i+1} - y_1}{x_{i+1} - x_i} (X_{\text{геом}} - X_i) \quad (2.21)$$

де X_i, X_{i+1} – значення, між якими знаходиться $X_{\text{геом}}$ ($X_i < X_{\text{геом}} < X_{i+1}$); $y_i < y_{\text{геом}}^* < y_{i+1}$ ($i=1, 2, \dots, n-1$).

$$y_{\text{гарм}}^* = y_i + \frac{y_{i+1} - y_1}{x_{i+1} - x_i} (X_{\text{гарм}} - X_i) \quad (2.22)$$

де X_i, X_{i+1} – значення, між якими знаходиться $X_{\text{гарм}}$ ($X_i < X_{\text{гарм}} < X_{i+1}$); $y_i < y_{\text{гарм}}^* < y_{i+1}$ ($i=1, 2, \dots, n-1$).

2. Знаходимо величини:

$$\varepsilon_1 = |y_{\text{ар}}^* - y_{\text{ар}}| \quad (2.23)$$

$$\varepsilon_2 = |y_{\text{ар}}^* - y_{\text{геом}}| \quad (2.24)$$

$$\varepsilon_3 = |y_{\text{ар}}^* - y_{\text{гарм}}| \quad (2.25)$$

$$\varepsilon_4 = |y_{\text{геом}}^* - y_{\text{ар}}| \quad (2.26)$$

$$\varepsilon_5 = |y_{\text{геом}}^* - y_{\text{геом}}| \quad (2.27)$$

$$\varepsilon_6 = |y_{\text{гарм}}^* - y_{\text{ар}}| \quad (2.28)$$

$$\varepsilon_7 = |y_{\text{гарм}}^* - y_{\text{гарм}}| \quad (2.29)$$

та серед них визначаємо мінімальне значення

$$\varepsilon = \min\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_7\} \quad (2.30)$$

3. Вибираємо емпіричну формулу серед функцій I-VII.

$$\text{I)} y = a \cdot x + b - \text{якщо } \varepsilon = \varepsilon_1 \quad (2.31)$$

$$\text{II)} y = a \cdot b^x - \text{якщо } \varepsilon = \varepsilon_2 \quad (2.32)$$

$$\text{III)} y = \frac{1}{ax+b} - \text{якщо } \varepsilon = \varepsilon_3 \quad (2.33)$$

$$\text{IV)} y = a \cdot \ln x + b - \text{якщо } \varepsilon = \varepsilon_4 \quad (2.34)$$

$$\text{V)} y = a \cdot x^b - \text{якщо } \varepsilon = \varepsilon_5 \quad (2.35)$$

$$\text{VI)} y = a + \frac{b}{x} - \text{якщо } \varepsilon = \varepsilon_6 \quad (2.36)$$

$$\text{VII)} y = \frac{x}{ax+b} - \text{якщо } \varepsilon = \varepsilon_7 \quad (2.37)$$

Емпіричну формулу, яка має вид (II)–(VII), проводили за допомогою методу вирівнювання до лінійного вигляду, а потім застосовували метод найменших квадратів. Метод вирівнювання заключається в зміні апроксимуючої функції таким чином, щоб перетворити її в лінійну функцію.

В нашому випадку $\varepsilon = \varepsilon_4$ і емпірична формула має вид: $y = a \cdot \ln x + b$. Для вибраної логарифмічної залежності вводимо нові змінні $Y = y$, $X = \ln x$.

Тоді отримаємо лінійну залежність виду:

$$Y = aX + b \quad (2.38)$$

Визначення параметрів емпіричної формули. Після вибору формули виникає задача визначення найкращих коефіцієнтів (параметрів), які входять у формулу.

В загальному вигляді ця задача ставиться слідуючим чином: нехай експериментальні дані приблизно описується формулою виду:

$$y = f(x, a_1, a_2, \dots, a_m) \quad (2.39)$$

де – f відома функція; $a_1, a_2, \dots, a_m$ – невідома постійна, число яких m зазвичай менше числа точок (x_i, y_i) , тобто $m < n$.

Визначаємо ці постійні методом найменших квадратів.

Якщо в емпіричну формулу (2.12) підставити вихідні дані x_i, y_i ($i=1, 2, \dots, n$), то ліва частина формули не буде дорівнювати правій. Різниця відхилення

$$\varepsilon = f(x_i, a_1, a_2, \dots, a_m) - y_i \quad (2.40)$$

являють собою проміжки по вертикалі точок (x_i, y_i) по графіку емпіричної функції 2.12, взяті зі знаком плюс (+) або зі знаком мінус (–). Відповідно методу найменших квадратів найкращими коефіцієнтами $a_1, a_2, \dots, a_m$ вважаються ті, для яких сума квадратів відхилення

$$S = (a_1, a_2, \dots, a_m) = \sum [f(x_i, a_1, a_2, \dots, a_m) - y_i]^2 \quad (2.41)$$

буде мінімальною.

Використовуючи необхідні умови екстремума функції деяких змінних, отримуємо, так звану нормальну систему для визначення коефіцієнтів a_i ($i = 1, 2, \dots, m$):

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = 0, \frac{\partial S}{\partial a_2} = 0, \dots \frac{\partial S}{\partial a_m} = 0 \quad (2.42)$$

Якщо емпірична формула має вигляд (2.11), то в силу 2.14 для даних таблиці запишемо:

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^n [ax_s + b - y_s]^2 \quad (2.43)$$

Нормальна система для визначення a і b буде мати вигляд:

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial a} = \sum_{i=1}^n [ax_s + b - y_s] \cdot x_s = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial b} = \sum_{i=1}^n [ax_s + b - y_i] \cdot 1 = 0 \end{cases} \quad (2.44)$$

Або після більш простих перетворень отримаємо:

$$\begin{cases} a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i + nb = \sum_{i=1}^n y_i \end{cases} \quad (2.45)$$

Рахуємо систему (2.46) простим відомим методом (формулами Крамера), знаходимо коефіцієнти a і b емпіричної залежності.

Середньоквадратичну помилку апроксимації визначаємо за формулою:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1}} \quad (2.46)$$

Область допустимих значень визначаємо по формулі:

$$\sigma = \delta \cdot 3 \quad (2.47)$$

Величина дисперсії складає = 95%

Висновки до розділу 2

Наведені характеристики водних середовищ, які використовували для проведення досліджень.

Описано методики синтезу нових інгібіторів накипоутворення та корозії металів шляхом конденсації сульфиту, бісульфіту та метилолсульфонату натрію з формальдегідом, амінами та амідами.

Визначені та описані основні методики оцінки стабільності води по відношенню до накипоутворення, її корозійної активності відносно металів, представлені основні методики оцінки ефективності стабілізаторів накипоутворення і інгібіторів корозії металів.

Наведені методи модифікування іонітів, їх регенерації для вилучення кисню з води.

Запропоновано методи математичної обробки результатів.

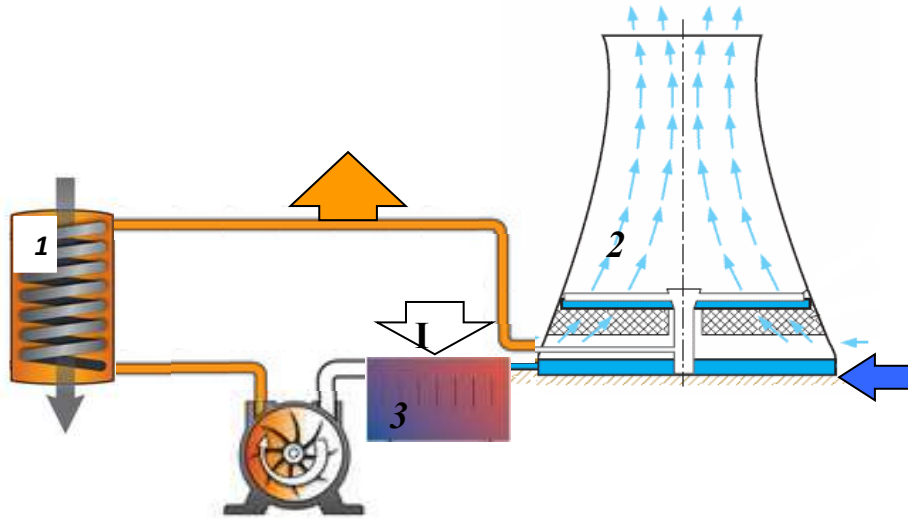
РОЗДІЛ 3

РОЗРОБКА НОВИХ СТАБІЛІЗАТОРІВ НАКИПОУТВОРЕННЯ ДЛЯ ВОДОЦИРКУЛЯЦІЙНИХ СИСТЕМ ОХОЛОДЖЕННЯ

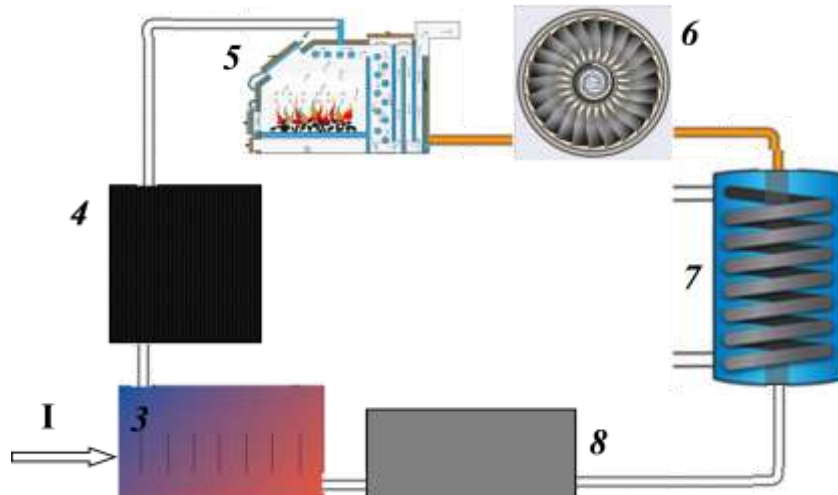
Україна належить до держав з обмеженими водними ресурсами. При цьому велика частина природної води використовується в промисловості, яка в останні роки займає перше місце як по забору води так і по скиду стічних вод. Близько 80 % води в енергетиці використовується в водоциркуляційних системах охолодження. При сучасних підходах, коли вода в системи подається без попередньої підготовки, значну частину її (від 8 до 30%) скидають у водойми для підтримання рівня вмісту солей та сольового балансу. При цьому відбувається забруднення води іонами міді та цинку, які вимиваються з мідних та латунних конденсаторів, а також теплове забруднення водойм. Тому важливим завданням є стабілізаційна обробка води, яка дозволяє перейти від відкритих до замкнутих водоциркуляційних систем охолодження, в яких вода не буде скидатися на пропуску, що забезпечує суттєве скорочення забору води для промислових потреб та до значного зменшення об'ємів промислових стічних вод, а також захисту трубопроводів від корозії і накипоутворення, ресурсозбереження та раціонального використання води, захисту природних водойм від техногенного впливу. В значній мірі об'єми використаної води в даних системах залежать від якості водопідготовки, що визначає рівень мінералізації води, її стабільність щодо накипоутворення, корозійну активність.

Крім того рівень очистки води визначається вимогами водоспоживача і зростає при переході від систем охолодження до систем тепlopостачання та до енергетичних систем (рис. 3.1).

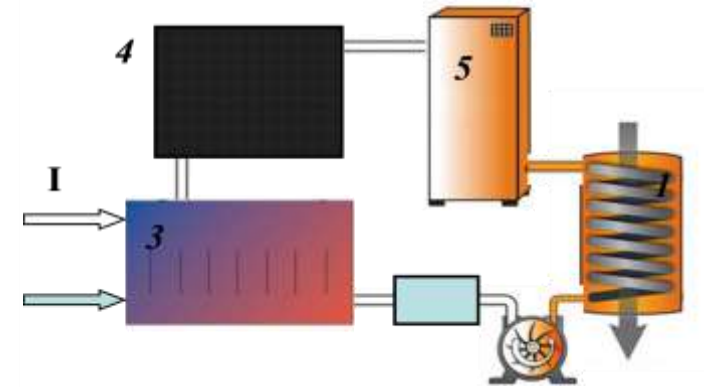
Водокруляційні системи охолодження



Енергетичні системи



Системи теплопостачання



1- теплообмінник; 2 – градирня; 3 – установка (станція) кондиціювання води; 4 – установка по знекисненню води; 5 – котел; 6 – турбіна; 7 – конденсатор; 8 – установка доочищення води;

I – подача інгібіторів корозії та осадко-відкладень.

Рисунок 3.1 – Використання інгібіторів та установок по знекисненню води в теплоенергетиці

3.1 Синтез інгібіторів накипоутворення на основі сульфонатів

Найбільш поширеними інгібіторами відкладення солей є поліфосфати та різноманітні фосфонові кислоти. Недоліком поліфосфатів є їх здатність до гідролізу при підвищених температурах, стимулювання процесів біообростання. Фосфонові кислоти є дорогими реактивами, що обумовлено високою вартістю головних компонентів їх синтезу – трихлористого фосфору або фосфористої кислоти. Висока вартість стабілізаторів є серйозною перешкодою до їх застосування, якщо врахувати, наскільки значні об'єми води використовуються в системах охолодження. Тому проблема розробки нових, більш доступних інгібіторів накипоутворення не втратила своєї актуальності, не зважаючи на те, що є велика кількість публікацій по даному питанню.

Інгібітори, які застосовуються в водооборотних системах охолодження повинні забезпечувати не лише захист металів від корозії, а й суттєво знижувати швидкість відкладення накипу на поверхні теплообмінного обладнання.

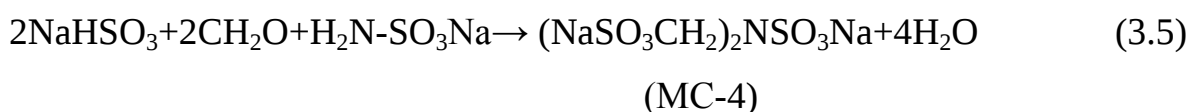
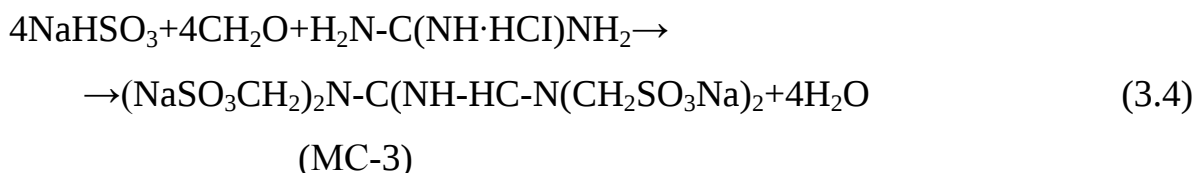
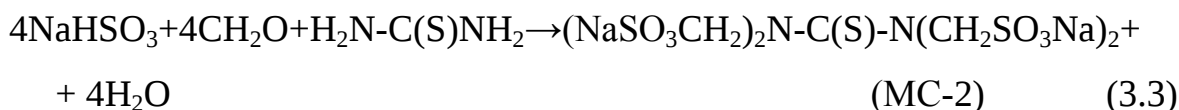
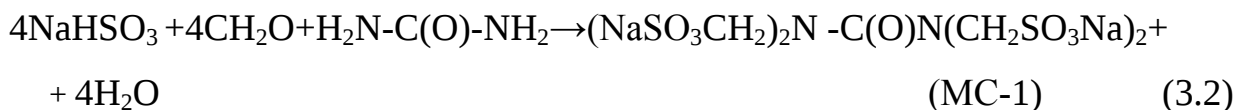
Вирішення цього завдання досягається як за рахунок пом'якшення води, так і за рахунок стабілізації накипоутворення. Другий варіант є значно дешевшим.

В роботі для порівняння використовували диметилфосфінову кислоту (ДМФК), оксиетилидендифосфонову кислоту (ОЕДФК) і нітритриметилфосфонову кислоту (НТМФК), на основі яких створені практично всі композиції, які сьогодні використовуються як інгібітори накипоутворення в енергетиці та промисловості.

Як інгібітори накипоутворення використовували синтезовані нами інгібітори метилсульфонати (МС) на основі сульфонатів МС-1, МС-2, МС-3, МС-4, метилendisульфонат натрію (МДСН). Оцінку ефективності інгібіторів здійснювали по зміні залежності жорсткості води при її нагріванні до 40–100 °С.

Для синтезу інгібіторів накипоутворення використовували реакції конденсації амідів з альдегідами і метилольними сполуками. Для синтезу МС

використовували в якості амідів карбамід (МС-1), тіокарбамід (МС-2), гуанідін гідро хлорид (МС-3) та натрієву сіль сульфамінової кислоти (МС-4), які конденсували з формальдегідом та бісульфітом натрію. Для синтезу МДСН використовували параформ і сульфїт натрію (реакція 3.1–3.6).



Всі отримані реагенти знаходилися в концентрованих розчинах. Продукти реакції з розчину не видалялися, тому їх реальна структура не підтверджена спеціальними випробовуваннями, а вибрана з урахуванням можливих напрямлень протікання реакцій.

3.2 Оцінка ефективності інгібіторів накипоутворення

Процеси водопідготовки для потреб промисловості та енергетики передбачають корекцію сольового складу води – її пом'якшення та знесолення. Найбільш простим методом попередження солевідкладення в замкнених системах водопостачання є застосування інгібіторів

накипоутворення. Такий підхід перспективний з урахуванням того, що вода в системах рідко нагрівається вище 60 °С. Для боротьби з накипоутворенням використовують інгібітори накипоутворення, які повинні забезпечувати не лише захист металів від корозії, але суттєво знизити швидкість відкладення накипу на поверхні теплообмінного обладнання.

В даній роботі були використані водні середовища описані в розділі 2 (ст. 39–40 табл. 2.1–2.2). Результати по випробуванням у водопровідній воді приведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Залежність стабілізаційного ефекту від типу та дози реагенту при нагріванні водопровідної води ($J=7,0-8,5$ мг-екв/дм³) до температури 95–100 °С протягом 6 годин

Реагент	Доза реагенту, мг/дм ³	Жп, мг-екв/дм ³	Жк, мг-екв/дм ³	ΔЖ, мг-екв/дм ³	СЕ, %
1	2	3	4	5	6
–	–	7,0	3,8	3,2	–
ОЕДФК	2	8,5	7,0	1,5	63,4
	5	8,5	7,5	1,0	75,6
	10	8,5	8,0	0,5	87,8
	15	8,5	8,4	0,1	97,5
ТПФН	2	7,1	4,5	2,6	18,7
	5	7,1	4,6	2,5	21,9
	10	7,1	5,6	1,5	53,1
	15	7,1	5,8	1,3	59,3
ГМФН	2	7,0	7,1	0	100,0
	5	7,0	6,2	0,8	60,0
	10	7,0	7,0	0	100,0
	15	7,0	6,5	0,5	75,0
НТМФК	2	7,0	3,8	0,6	81,3
	5	7,0	6,4	0,4	87,5
	10	7,0	6,6	0,3	90,6
	15	7,0	6,7	0,1	96,0
Гіпан	2	8,5	5,6	2,9	10,0
	5	8,5	6,7	1,7	45,0
	10	8,5	7,2	1,3	60,0
	15	8,5	7,2	1,3	60,0
ОЕДФК; Zn ²⁺	2,2	8,3	8,3	0	100,0

Продовження табл.3.1

1	2	3	4	5	6
	5;2	8,3	8,3	0	100,0
	10;2	8,3	8,1	0,2	93,0
	15;2	8,3	7,7	0,5	82,0

Ефективними стабілізаторами накипоутворення були фосфонові солі. Так, НТМФК забезпечувала стабілізаційний ефект на рівні 82 % вже при дозі 2 мг/дм³. При збільшенні дози до 15 мг/дм³ стабілізаційний ефект збільшувався до 96 %. При максимальній дозі інгібітору, нагріванні води до 100 °С протягом 6 годин відзначалося зниження жорсткості тільки на 0,1 мг-екв/дм³. Таку ж високу ефективність забезпечувала і ОЕДФК. Вона була використана в воді з початковою жорсткістю 8,5 мг-екв/дм³. Зниження жорсткості в холостому досліді досягало 4,1 мг-екв /дм³. При початковій дозі інгібітору 2 мг/дм³ стабілізаційний ефект досягав 63 %. При збільшенні дози до 10 мг/дм³ стабілізаційний ефект досягав 87,8 %, а при 15 мг/дм³ досягав 97 %.

Високу ефективність захисту при накипоутворенні дані реагенти забезпечували у вигляді натрієвих солей. Цікавим було використання даних інгібіторів в присутності іонів Zn^{2+} , так як останні підвищують ефективність захисту металів від корозії.

При використанні композиції, яка містила іони Zn^{2+} (при концентрації 2 мг/дм³) було досягнуто високої ефективності захисту від накипоутворення вже при низьких дозах реагенту. Трохи менш ефективними, як стабілізатори накипоутворення, були поліфосфати. ТПФН при використанні в концентраціях 2–15 мг/дм³ забезпечував стабілізаційний ефект на рівні 18–59 %. Несподівано високий результат отримали в разі використання ГМФН. Даний інгібітор забезпечував стабілізаційний ефект на рівні 60–100 %, при використанні в дозах від 2–15 мг/дм³. За ефективністю ГМФН можна порівняти з фосфоновими кислотами, такими як ОЕДФК, НТМФК. Відносно невисоку ефективність забезпечував гіпан. При дозі 15 мг/дм³ стабілізаційний ефект досягав 60 %, а при 2 мг/дм³ всього 10 %.

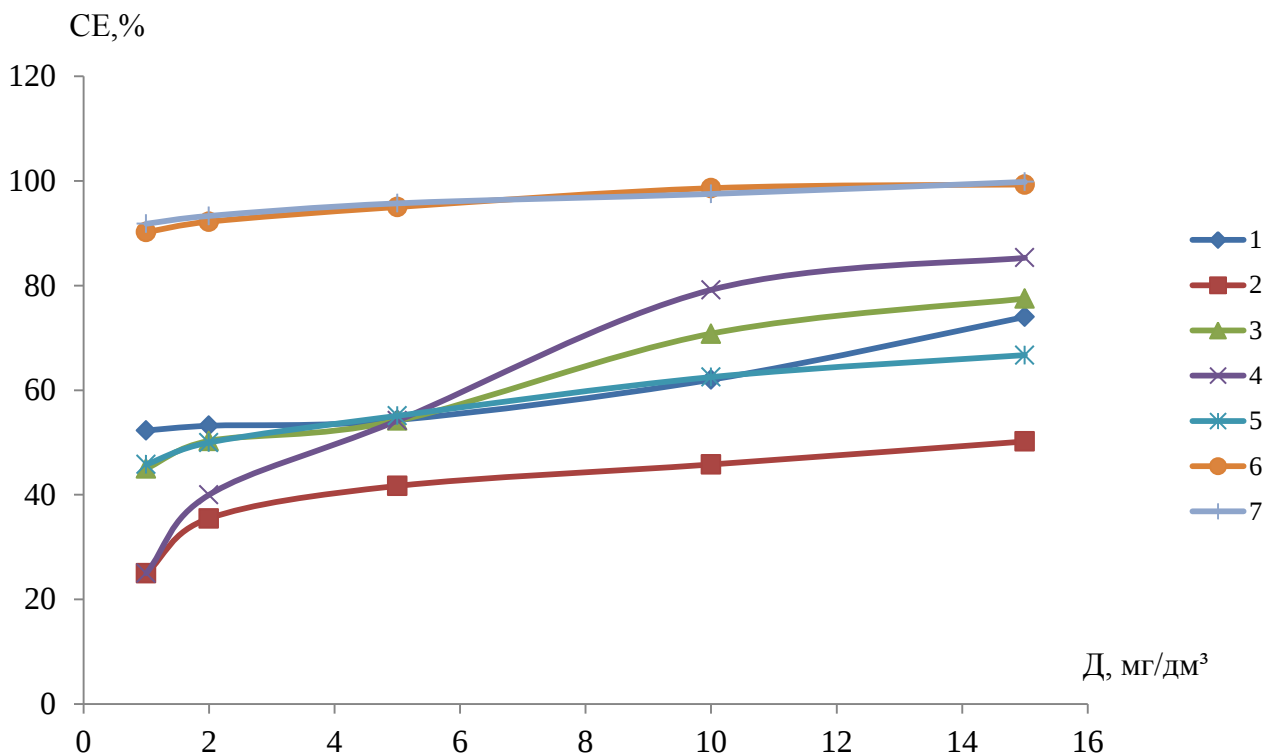


Рисунок 3.2 – Залежність стабілізаційного ефекту від типу та дози реагенту при нагріванні водопровідної води ($J=4,5$ мг-екв/дм³) при температурі 95–100 °С протягом 6 годин при використанні інгібіторів МС-1 (1), МС-2 (2), МС-3 (3), МС-4 (4), ДМФК (5), МДСН (6), ОЕДФК (7)

Відносно невисоку ефективність стабілізації водопровідної води забезпечував реагент МС-2 (рис. 3.2), основою якого є тіокарбамід. При його застосуванні залишкова жорсткість води складала 2,7–3,2 мг-екв/дм³, а стабілізаційний ефект не перевищував 52 %. Для ДМФК стабілізаційний ефект складав 65–75 %. Більш ефективними інгібіторами були МС-3 та МС-4. При дозах 10–15 мг/дм³ їх стабілізаційний ефект складав 70–89 %. Ці речовини поступалися по своїй ефективності ОЕДФК, але показували результати кращі, ніж МС-2. Найбільш ефективними із синтезованих інгібіторів були МС-1 та МДСН. Останній по ефективності не поступався відомому інгібітору ОЕДФК. Слід відмітити, що МДСН, так само як і ОЕДФК забезпечував високий рівень стабілізації води уже при мінімальних дозах.

При дослідженні артезіанської води з жорсткістю 4,1 мг-екв/дм³ при використанні даних інгібіторів за температури 95–100 °С отримали подібні результати, які приведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Залежність стабілізаційного ефекту в артезіанській воді з жорсткістю 4,1 мг-екв/дм³ від типу та дози реагенту при нагріванні до температури 95–100 °С протягом 6 годин

Реагент	Доза реагенту, мг/дм ³	Жк, мг-екв/дм ³	ΔЖ, мг-екв/дм ³	СЕ, %
1	2	3	4	5
–	–	2,10	2,00	–
МС-1	1	2,60	1,50	25,1
	2	2,60	1,50	25,1
	5	2,81	1,30	35,5
	10	2,91	1,19	40,4
	15	3,21	0,89	55,5
	20	3,78	0,32	80,4
	30	4,01	0,09	95,5
МС-2	1	2,00	2,10	-
	2	2,10	2,00	–
	5	2,30	1,80	10,1
	10	2,60	1,50	25,2
	15	2,90	1,20	
	20	3,30	0,80	60,0
	30	3,14	0,70	65,4
МС-3	1	2,504	1,60	20,0
	2	2,71	1,40	30,4
	5	2,60	1,50	25,1
	10	2,91	1,20	40,5
	15	3,11	0,70	65,2
	20	3,70	0,40	80,0
	30	3,92	0,20	90,8
МС-4	1	2,10	2,00	–
	2	2,60	1,50	25,0
	5	2,70	1,40	30,1
	10	3,00	1,10	45,2
	15	3,21	0,90	55,5
	20	3,41	0,70	65,7
	30	3,70	0,40	80,0
	2	4,03	0,07	96,7

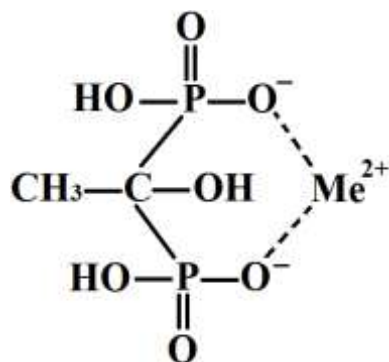
Продовження табл.3.2

1	2	3	4	5
МДСН	5	4,04	0,06	97,2
	10	4,07	0,03	99,7
	15	4,09	0,01	99,7
	20	4,07	0,03	98,4
	30	4,06	0,04	98,4
ДМФК	2	2,71	1,14	30,3
	5	3,01	1,10	45,4
	10	3,11	0,90	55,5
	15	3,51	0,60	70,5
	20	3,50	0,60	70,1
	30	3,82	0,30	85,8
ОЕДФК	2	4,01	0,10	95,3
	5	4,05	0,10	97,4
	10	4,09	0,01	99,5
	15	4,07	0,03	98,4
	20	4,07	0,02	98,7
	30	4,06	0,04	97,8

Як видно з таблиці 3.2. характер впливу інгібіторів на стабільність води практично не змінився. В цілому ефективність інгібіторів в даному випадку обумовлена структурою їх молекул.

Висока ефективність фосфонових кислот забезпечується за рахунок утворення стійких хелатних структур. Молекула ОЕДФК здатна створювати шестичленні хелатні комплекси з іонами жорсткості, які є термодинамічно вигідними і стабільними.

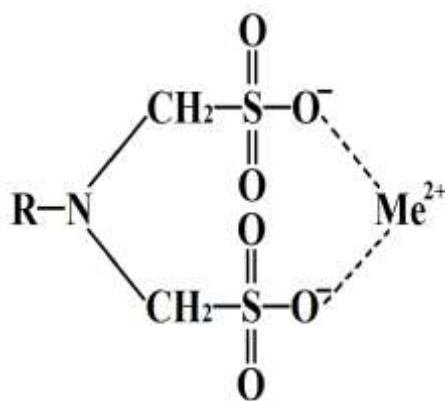
Структура комплексу ОЕДФК з іонами жорсткості має вигляд:



де: $\text{Me}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$.

Це спричиняє утворення стабільних сполук ОЕДФК із іонами жорсткості при формуванні з мікрокристалів карбонату кальцію або гідроксиду магнію. Включення в кристали розгалужених аніонів ОЕДФК порушує їх симетрію і перешкоджає їх росту. Тому дрібні мікрокристали не осідають на теплообмінну поверхню, а виносяться з зони теплообміну разом із водою. При цьому для вод із відносно невисокою жорсткістю ($4\text{--}5 \text{ мг-екв/дм}^3$) достатньою є доза інгібітору $0,5\text{--}2,0 \text{ мг/дм}^3$.

Більшість із розроблених сульфонатних інгібіторів типу МС: МС-1–МС-4 містять структурні елементи типу :

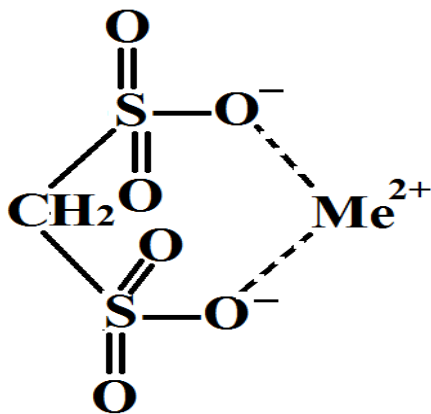


де: $\text{Me}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$; R – залишок карбаміду, тіокарбаміду, гуанідін гідрохлориду, натрієвої сілі сульфамінової кислоти.

Дані речовини , можуть утворювати восьмичленні хелатні комплекси з іонами жорсткості, які термодинамічно менш стійкі, в порівнянні із шестичленними. Саме тому ефективність даних інгібіторів накипоутворення відносно невисока.

Інша ситуація із МДСН. Його молекули, як і молекули ОЕДФК, здатні до утворення шестичленних циклів. Саме даними структурними особливостями можна пояснити високу ефективність даного інгібітору при стабілізації водопровідної та артезіанської води.

Структура МДСН:



де: $Me^{2+} - Ca^{2+}, Mg^{2+}$.

Проблема стабілізації розчинів сульфату кальцію гостро стоїть на промислових та енергетичних підприємствах Донбасу. На відміну від більшості регіонів України, де вода характеризується низькою мінералізацією з карбонатно-кальцієвою жорсткістю, річки Донбасу та Приазов'я мають високу мінералізацію, що обумовлено скидами шахтних вод, відведенням стічних вод з хімічних, металургійних та інших підприємств, природними фосфатами [121]. Збільшенню вмісту сульфату кальцію сприяє кислотна стабілізаційна обробка води, при якій природну воду обробляють сірчаною кислотою, що призводить до витіснення гідрокарбонатів з води. Даний метод ефективний при низькій мінералізації води. В разі високої мінералізації виникає проблема відкладення осадів сульфату кальцію на нагріваючих поверхнях теплообмінного обладнання. Тому доцільно використовувати інгібітори накипоутворення.

Дослідження проводили при використанні модельних розчинів сульфату кальцію (МР), які отримували змішуванням розчинів хлориду кальцію та сульфату натрію. Як інгібітори накипоутворення використовувались ОЕДФК та інгібітори, синтезовані нами, МС, МДСН. Результати приведені на рисунках 3.3–3.4.

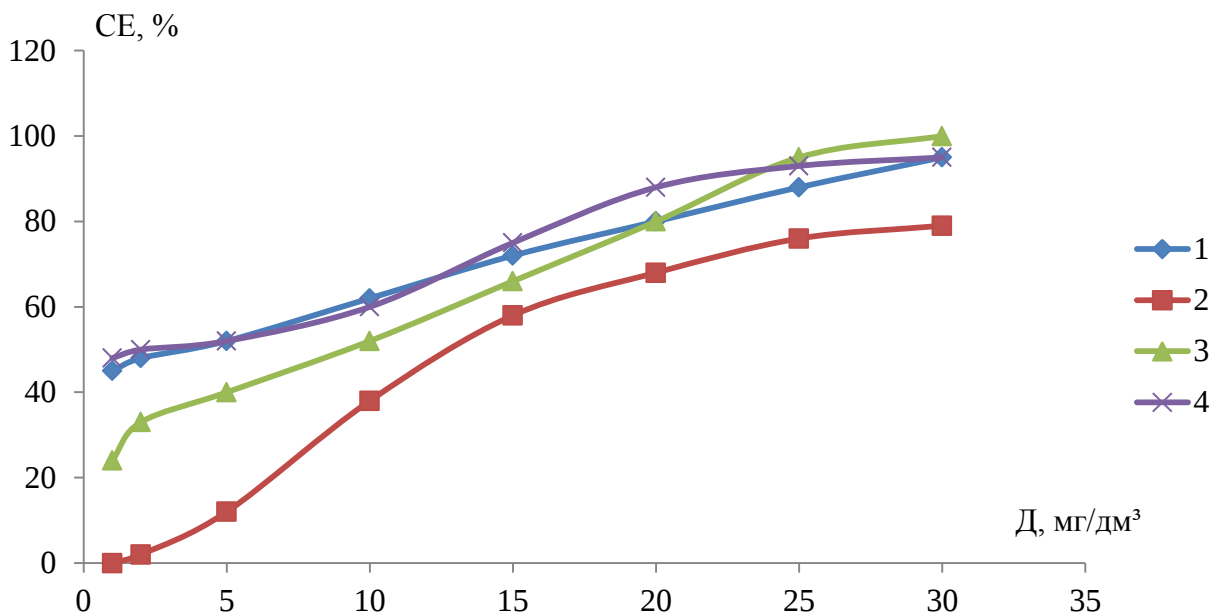


Рисунок 3.3 – Залежність стабілізаційного ефекту в модельному розчині $[\text{CaCl}_2]=200$ мг-екв/дм³; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=200$ мг-екв/дм³ від типу та дози реагенту для інгібіторів ОЕДФК (1), НТМФК (2), МДСН (3), МС-1 (4) при терміні зберігання 2 доби

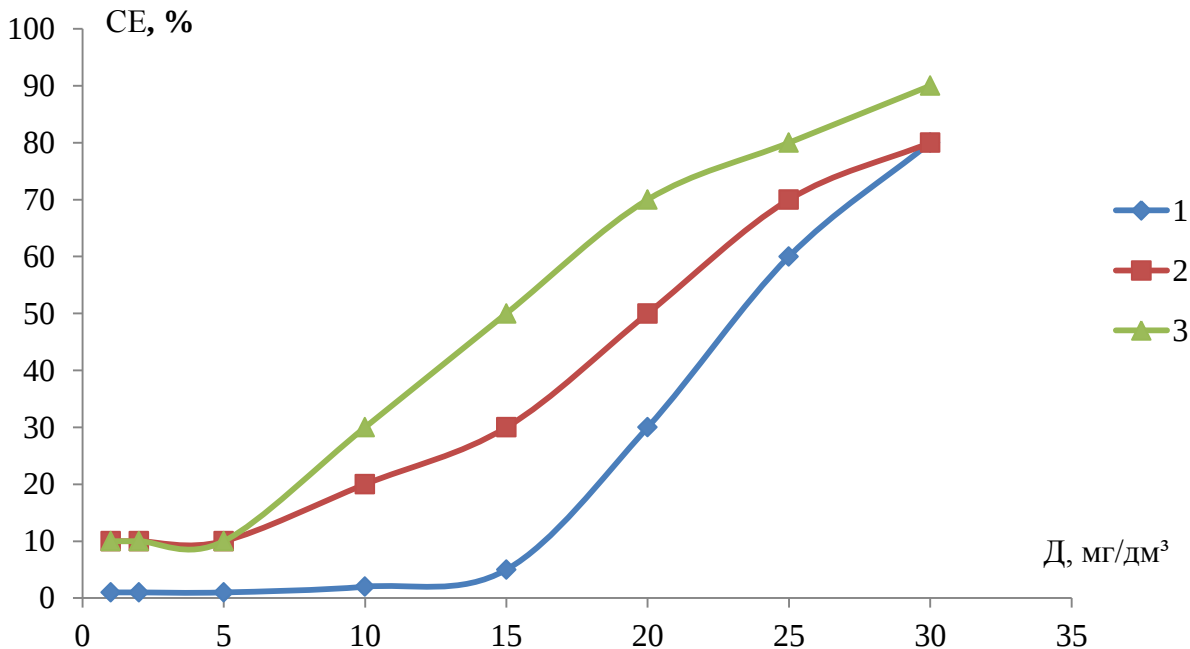


Рисунок 3.4 – Залежність стабілізаційного ефекту в модельному розчині $[\text{CaCl}_2]=200$ мг-екв/дм³; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=200$ мг-екв/дм³ від типу та дози реагенту ДМФК (1), МС-3 (2), МС-4 (3) при терміні зберігання 2 доби

Інгібітори МС-3 та МС-4, як і ДМФК забезпечували задовільну ефективність в розчинах сульфату кальцію також лише при високих дозах (рис. 3.4).

Часто для вододефіцитних промислових регіонів в системах охолодження використовують високомінералізовані води з високою жорсткістю, карбонатний індекс яких перевищує 70 (мг-екв/дм³)². Застосування стабілізаторів накипоутворення в таких середовищах, як правило, малоперспективні. Частіше для стабілізації таких вод застосовують кислотну обробку. Кислотна обробка особливо необхідна при високих значеннях лужності (лужність шахтної води обумовлена карбонатною жорсткістю або карбонатною жорсткістю і наявністю гідрокарбонатів натрію).

Оцінку ефективності інгібіторів здійснювали по зміні залежності жорсткості води при її нагріванні до температури 95–100 °С у шахтній воді, а також її модельних розчинах (МР). Результати наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Залежність стабілізаційного (СЕ) та протинакипного (ПЕ) ефектів від дози реагентів у модельному розчині Ж=16 мг-екв/дм³ МР–2 ($\tau = 5$ год, $t = 95\text{--}100$ °С)

Реагент	Доза реагенту, мг/дм ³	Ж _к , мг-екв/дм ³	ΔЖ, мг-екв/дм ³	СЕ, %	ПЕ, %
МДСН	0	11,4	6,8	-	-
	1	11,6	6,6	2,9	63,7
	2	12,0	6,2	8,8	65,9
	5	12,2	6,0	11,8	67,0
	10	13,4	4,8	29,4	73,6
ОЕДФК	1	11,6	6,6	2,9	63,7
	2	11,8	6,4	5,9	64,8
	5	13,0	5,2	23,5	71,4
	10	14,0	4,2	38,2	76,9

Як видно з таблиці, кращий із розроблених інгібіторів – МДСН та відомий інгібітор ОЕДФК забезпечували високу стабільність води лише при

дозах 10 мг/дм^3 [21]. Враховуючи високу вартість інгібіторів при такій її витраті використання їх на виробництві буде надто дорогим. Тому доцільно було визначити вплив кислотної та комбінованої обробки води на її стабільність. Як видно із табл. 3.4, уже при зниженні лужності води при обробці сірчаною кислотою на 5 мг-екв/дм^3 вода стає стабільною щодо накипоутворення.

Проте постійна обробка води сірчаною кислотою небажана, тому що це призводить до накопичення сульфатів у воді. Якщо врахувати, що вихідна їх концентрація досить висока, то в цілому така обробка призведе до інтенсифікації відкладень гіпсу із води на теплообмінному обладнанні.

Таблиця 3.4 – Вплив типу і дози реагенту на стабільність води шахти ім. М.Горького ($J=14,3 \text{ мг-екв/дм}^3$) до осадковідкладення при $t = 95\text{--}100^\circ\text{C}$ протягом 6 годин

Реагент	Доза, мг/дм^3 (мг-екв/дм^3)	J_k , мг-екв/дм^3	ΔJ , мг-екв/дм^3	СЕ, %
—	—	9,9	4,4	0,0
H_2SO_4	49 (1)	9,9	4,4	0,0
	98 (2)	10,0	4,3	2,0
	147 (3)	11,6	2,7	42,6
	245 (5)	14,3	0,0	100,0
	490 (10)	14,3	0,0	100,0
	735 (15)	14,3	0,0	100,0
ОЕДФК	1	10,1	4,2	4,5
	2	10,5	3,8	13,6
	5	11,8	2,5	43,0
	10	13,5	0,8	81,8
	20	14,2	0,1	97,7
МДСН	1	10,5	3,8	13,6
	2	11,0	3,3	25,0
	5	12,8	1,5	68,0
	10	13,7	0,6	86,0
	20	14,2	0,1	98,0

Більш перспективними є використання комбінованої обробки води кислотою та інгібіторами накипоутворення (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Вплив типу і дози реагенту на стабільність води шахти ім. М.Горького ($J=12,5$ мг-екв/дм³) по відношенню до накипоутворення ($t=95-100$ °C, $\tau=6$ год)

Реагент	Доза, мг/дм ³	J_k , мг- екв/дм ³	ΔJ , мг- екв/дм ³	СЕ, %
—	—	7,9	4,6	0,0
ОЕДФК	1	7,9	4,6	0,0
	2	9,6	2,9	37,0
	5	11,6	0,9	80,4
	10	12,0	0,5	89,1
НТМФК	1	8,0	4,5	2,2
	2	9,3	3,2	30,4
	5	11,7	0,8	82,6
	10	12,2	0,3	93,5
МДСН	1	9,3	3,2	30,4
	2	10,2	2,3	50,0
	5	11,9	0,6	87,5
	10	12,3	0,2	96,5
H ₂ SO ₄ ; ОЕДФК	98; 1	11,9	0,6	87,0
	98; 2	12,2	0,3	93,5
	98; 5	12,5	0,0	100,0
	98; 10	12,5	0,0	100,0
	148; 2	12,5	0,0	100,0
	245; 2	12,5	0,0	100,0
H ₂ SO ₄ ; НТМФК	98; 1	12,0	0,5	89,0
	98; 2	12,1	0,4	95,8
	98; 5	12,5	0,0	100,0
	98; 10	12,5	0,0	100,0
	148; 2	12,5	0,0	100,0
	245; 2	12,5	0,0	100,0
H ₂ SO ₄ ; МДСН	98; 1	12,2	0,3	93,0
	98; 2	12,2	0,3	95,5
	98; 5	12,4	0,1	98,0
	98; 10	12,5	0,0	100,0
	148; 2	12,5	0,0	100,0
	245; 2	12,5	0,0	100,0

При комбінованій обробці шахтної води сірчаною і фосфоновими кислотами вдалося досягти високих показників стабільності води при витраті кислоти від 2 до 5 мг-екв/дм³.

При дозі H₂SO₄ 2 мг-екв/дм³ (98 г/м³) стабілізаційний ефект на рівні

100 % був досягнутий при дозі фосфонових кислот 5 мг/дм^3 , а при витраті сірчаної кислоти 3 мг-екв/дм^3 (147 г/м^3) $\text{CE}=100 \%$ при дозах фосфонових кислот 2 мг-екв/дм^3 .

Подібні результати отримано при використанні сульфонатного інгібітору МДСН. В даному випадку при спільному використанні фосфонових кислот і сірчаної кислоти можна досягти повної стабільності води при значному зниженні витрат як сірчаної кислоти, так і фосфонових кислот. Ефективність ОЕДФК практично не відрізнялася від ефективності НТМФК. Інгібітор МДСН, який в своєму складі не містить фосфонових кислот, проявив себе досить добре і забезпечував повну стабільність води.

Про високу ефективність композицій МДСН та сірчаної кислоти, ОЕДФК та сірчаної кислоти можна судити по даних, приведених на рис. 3.5–3.7. Як і в попередніх випадках, застосування інгібіторів із сірчаною кислотою забезпечило високу стабільність води.

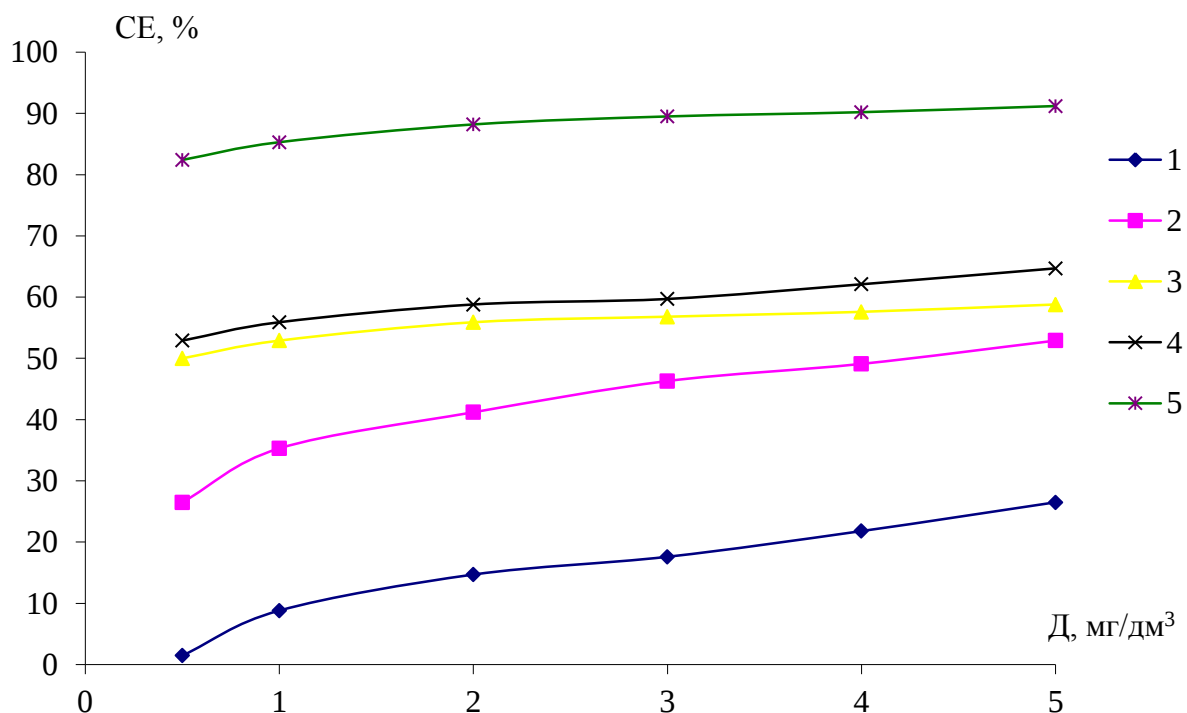


Рисунок 3.5 – Залежність стабілізаційного ефекту від дози МДСН в розчині МР –1 при витраті H_2SO_4 , мг-екв/дм³: 2 (1); 4 (2); 6 (3); 8 (4); 10 (5)

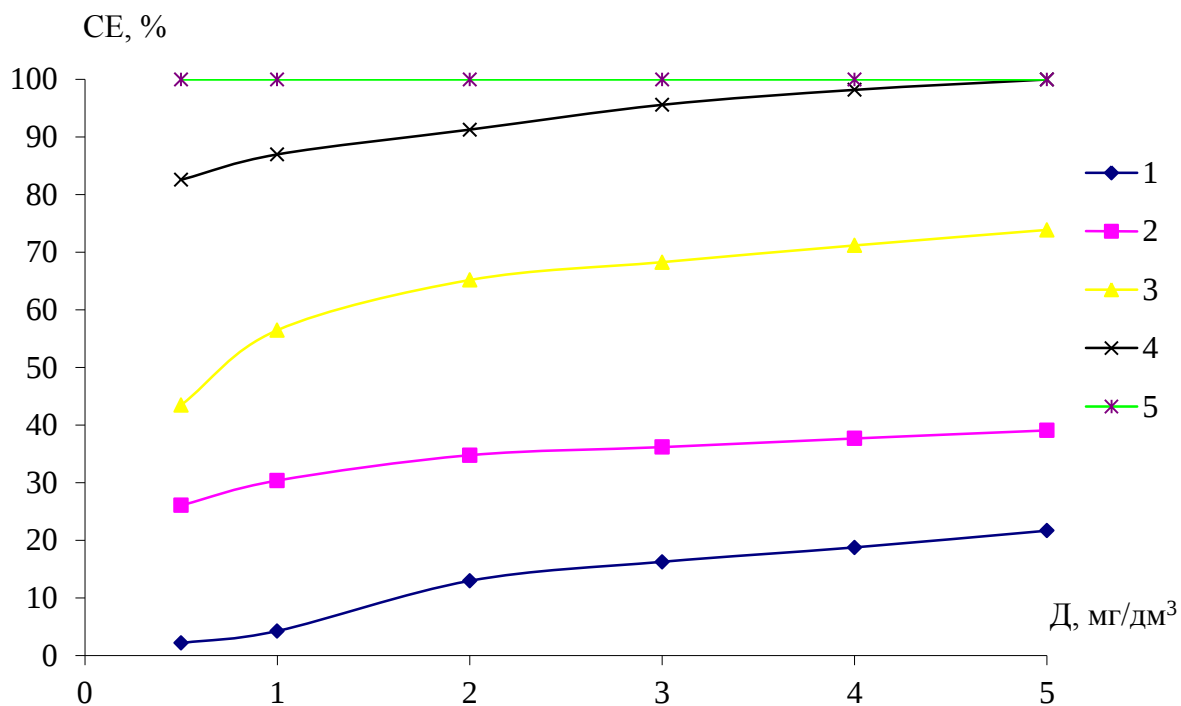


Рисунок 3.6 – Залежність стабілізаційного ефекту від дози ОЕДФК в розчині МР-2 при витраті H_2SO_4 , мг-екв/дм³: 2 (1); 4 (2); 6 (3); 8 (4); 10 (5)

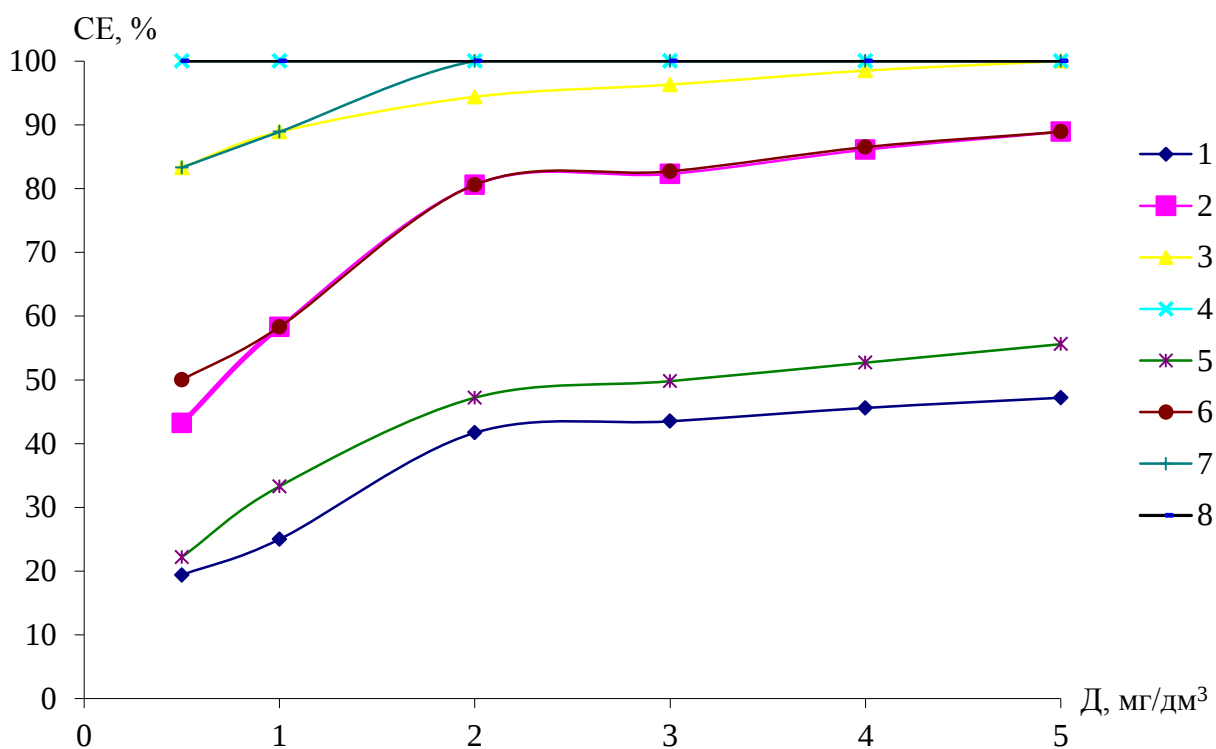


Рисунок 3.7 – Залежність стабілізаційного ефекту від дози МДСН (1, 2, 3, 4) та ОЕДФК (5, 6, 7, 8) в розчині МР-3 при витраті H_2SO_4 , мг-екв/дм³: 2 (1; 5); 4 (2; 6); 6 (3; 7); 8 (4; 8)

Слід відмітити, що на стабільність води та ефективність інгібіторів

накипоутворення значно впливають процеси випаровування води. Тому для оцінки ефективності реагентів в умовах близьких до умов використання води в оборотних системах, воду нагрівали при 40 °С до досягнення значень коефіцієнту випаровування $K_v \approx 1.5$. Результати наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Залежність СЕ від типу і дози реагенту при нагріванні води з шахти ім. М. Горького ($J=14,4$ мг-екв/дм³) при 40 °С при випарюванні

Реагент	Доза, мг/дм ³	Коефіцієнт випаровування, K_v	J_k , мг-екв/дм ³	J_t , мг-екв/дм ³	ΔJ , мг-екв/дм ³	СЕ, %
1	2	3	4	5	6	7
—	—	1,57	14,4	20,9	6,3	—
ОЕДФК	1	1,60	16,3	20,0	3,7	41,3
	2	1,69	18,1	20,9	2,8	55,5
	5	1,43	17,9	17,9	0,0	100,0
	10	1,54	19,3	19,3	0,0	100,0
НТМФК	1	1,52	15,9	19,0	3,1	50,8
	2	1,49	17,4	18,6	1,2	81,0
	5	1,57	19,6	19,6	0,0	100,0
	10	1,59	19,9	19,9	0,0	100,0
МДСН	1	1,49	17,4	18,6	1,2	81,0
	2	1,52	18,7	18,9	0,2	96,8
	5	1,55	18,4	18,4	0,0	100,0
	10	1,54	18,8	18,8	0,0	100,0
H ₂ SO ₄ ; ОЕДФК	98; 1	1,50	17,5	18,8	1,1	82,9
	98; 2	1,51	18,7	18,9	0,2	96,8
	98; 5	1,49	18,6	18,6	0,0	100,0
	98; 10	1,55	19,4	19,4	0,0	100,0
	147; 2	1,49	18,6	18,6	0,0	100,0
	147; 5	1,47	18,4	18,4	0,0	100,0
	147; 10	1,50	18,8	18,8	0,0	100,0
	196; 2	1,52	19,0	19,0	0,0	100,0
	196; 5	1,51	18,9	18,9	0,0	100,0
	245; 2	1,49	18,6	18,6	0,0	100,0
	245; 5	1,56	19,5	19,5	0,0	100,0
H ₂ SO ₄ ; НТМФК	98; 1	1,52	17,8	19,0	1,2	81,0
	98; 2	1,49	18,5	18,6	0,1	98,4
	98; 5	1,45	18,1	18,1	0,0	100,0
	98; 10	1,63	20,4	20,4	0,0	100,0
	98; 1	1,49	18,5	18,6	0,1	98,4

Продовження табл.3.6

1	2	3	4	5	6	7
H ₂ SO ₄ ; МДСН	98; 2	1,52	19,0	19,0	0,0	100,0
	98; 5	1,56	19,5	19,5	0,0	100,0
	98; 10	1,56	19,5	19,5	0,0	100,0

Як видно з таблиці, в даному випадку можна досягти повної стабільності води при дозі інгібітору МДСН 2 мг/дм³, фосфонових кислот – 5 мг/дм³, а при використанні сірчаної кислоти дози фосфонових кислот можна знизити до 2 мг/дм³ [9].

У попередніх дослідях сірчану кислоту використовували в концентраціях 2–5 мг-екв/дм³ (98– 245 мг/дм³). Цікаво було перевірити стабільність води при зниженні витрат сірчаної кислоти в присутності фосфонових кислот– ОЕДФК і НТМФК, а також інгібітору МДСН. Результати наведені на рис. 3.8 і в табл. 3.7.

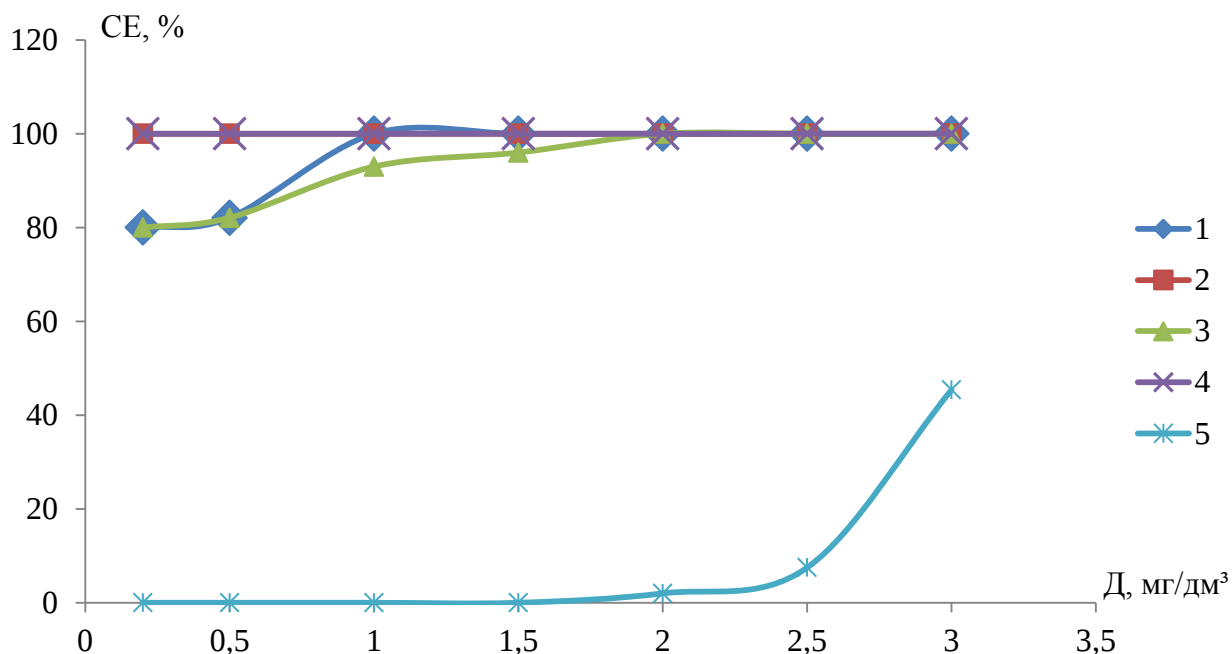


Рисунок 3.8 – Вплив реагентів (1–5) ОЕДФК (1; 2), МДСН (3; 4), H₂SO₄ (5) на стабільність води шахти ім. М. Горького (Ж=14,6 мг-екв/дм³) (t=95–100 °С, τ=6 год) при дозі H₂SO₄ 1 мг-екв/дм³ (2;4)

Як видно з рис. 3.8, при 95–100 °С ($K_b=1$) повної стабільності води вдалося досягти при дозі ОЕДФК 1 мг/дм³ при витраті сірчаної кислоти 49 мг/дм³. Без обробки сірчаною кислотою використання ОЕДФК в дозах 1– 5 мг/дм³ було малоефективним. При 40 °С ($K_b \approx 1,5$) (табл. 3.7) СЕ=80– 100 % при витраті ОЕДФК 2 мг/дм³ при дозі сірчаної кислоти 25 мг/дм³ і вище.

При витраті МДСН 2 мг/дм³ при дозі сірчаної кислоти 25 мг/дм³ і вище, спостерігався стабілізаційний ефект на рівні 100 %, що ще раз доводить ефективність використання даного інгібітору.

Таблиця 3.7 – Вплив реагентів на стабільність води (шахта «ім. М. Горького» ($J=14,3$ мг-екв/дм³) при температурі 40 °С

Реагент	Доза, мг/дм ³	Коефіцієнт випарювання, K_b	J_k , мг-екв/дм ³	J_t , мг-екв/дм ³	ΔJ , мг-екв/дм ³	СЕ, %
—	—	1,39	12,10	18,63	6,53	—
H ₂ SO ₄ ; МДСН	25; 1	1,47	15,4	21,46	6,06	7,2
	49; 1	1,43	19,8	20,90	1,10	83,2
	74; 1	1,49	19,9	21,80	1,90	70,9
	25; 2	1,49	21,9	21,80	0,00	100,0
	49; 2	1,51	22,0	22,00	0,00	100,0
	74; 2	1,50	21,9	21,90	0,00	100,0
H ₂ SO ₄ ; ОЕДФК	25; 1	1,40	14,2	15,00	1,20	82,0
	49; 1	1,45	16,0	17,30	1,30	80,0
	74; 1	1,43	18,2	19,60	1,40	79,0
	25; 2	1,50	19,2	20,00	1,20	82,0
	49; 2	1,50	21,3	21,60	1,30	80,0
	74; 2	1,49	21,7	21,70	0,00	100,0

Для порівняння ефективності інгібіторів ОЕДФК, НТМФК і МДСН при кислотній обробці шахтної води були проведені випробування при 40 °С при витраті сірчаної кислоти від 25 до 74 г/м³, а також без кислотної обробки. Результати приведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Залежність стабільності води шахти ім. М. Горького від типу та дози реагенту при температурі 40 °С ($K_B \approx 1,5$) (J_H)=15,6 мг-екв/дм³

Реагент	Доза, мг/дм ³	Коефіцієнт випаровування, K_B	J_K , мг-екв/дм ³	J_T , мг-екв/дм ³	ΔJ , мг-екв/дм ³	СЕ, %
1	2	3	4	5	6	7
—	—	1,50	23,4	16,2	7,23	—
ОЕДФК	1	1,58	24,6	24,3	0,3	96,0
	2	1,56	24,4	24,3	0,1	98,6
	5	1,50	23,4	23,4	0,0	100
НТМФК	1	1,56	24,4	24,2	0,2	97,2
	2	1,57	24,5	24,4	0,1	98,6
	5	1,51	23,5	23,5	0,0	100,0
МДСН	1	1,50	23,4	23,1	0,3	96,3
	2	1,52	23,7	23,5	0,2	97,1
	5	1,50	24,6	24,4	0,2	97,2
	10	1,60	25,0	24,9	0,1	98,6
	15	1,60	25,0	25,0	0,0	100,0
H ₂ SO ₄ ; ОЕДФК	25; 1	1,60	24,9	24,6	0,3	95,9
	25; 2	1,87	29,2	29,0	0,0	97,2
	25; 5	1,87	29,2	29,2	0,2	100,0
	49; 1	1,57	24,5	24,3	0,2	97,2
	49; 2	1,76	27,5	27,4	0,0	100,0
	49; 5	1,50	23,4	23,4	0,0	100,0
	74; 1	1,60	25,0	25,0	0,0	100,0
	74; 2	1,56	24,3	24,3	0,0	100,0
	74; 5	1,62	25,2	25,2	0,0	100,0
H ₂ SO ₄ ; НТМФК	25; 2	1,92	29,9	29,9	0,0	100,0
	25; 5	1,90	29,7	29,7	0,0	100,0
	49; 1	1,63	25,4	25,3	0,1	98,6
	49; 2	1,70	26,5	26,5	0,0	100,0
	49; 5	1,56	24,3	24,3	0,0	100,0
	74; 1	1,65	25,7	25,7	0,0	100,0
	74; 2	1,79	28,0	28,0	0,0	100,0
	74; 5	1,69	26,4	26,4	0,0	100,0
H ₂ SO ₄ ; МДСН	25; 1	1,50	23,4	23,1	0,3	95,9
	25; 2	1,45	22,6	22,5	0,1	98,7
	25; 5	1,50	23,4	23,4	0,0	100,0
	25; 10	1,50	22,6	22,6	0,0	100,0
	49; 1	1,49	22,2	22,2	0,0	100,0
	49; 2	1,49	23,2	23,2	0,0	100,0
	49; 5	1,50	23,4	23,4	0,0	100,0
	49; 10	1,50	23,4	23,4	0,2	97,2

Продовження табл.3.8

1	2	3	4	5	6	7
	74; 1	1,50	23,4	23,3	0,1	98,7
	74; 2	1,45	22,6	22,6	0,0	100,0
	74; 5	1,47	22,9	22,9	0,0	100,0
	74; 10	1,44	22,6	22,6	0,0	100,0

Стабілізаційний ефект на рівні 95–100% ОЕДФК, НТМФК та МДСН забезпечували при дозах 1–5 мг/дм³. При витраті сірчаної кислоти 25 г/м³ при дозах даних реагентів 1–2 мг/дм³ забезпечувалась повна стабільність води.

3.3 Оцінка ефективності розроблених реагентів як інгібіторів корозії металів

Поряд з проблемою накипоутворення стоїть проблема корозії у водних середовищах. При корозії трубопроводів та іншого обладнання відбувається не тільки руйнування конструкції, але і підвищується рівень забруднення води завислими речовинами за рахунок продуктів корозії. Це, в свою чергу, призводить до інтенсифікації шламовідкладень на поверхні труб і на теплообмінних поверхнях, що сприяє підвищенню гідравлічного опору і погіршення теплопередачі. Дуже важливо, щоб стабілізатори накипоутворення були в той же час і ефективними інгібіторами корозії. Тому речовини, які були ефективними стабілізаторами накипоутворення, нами вивчені як інгібітори корозії металів.

Були проведені дослідження на водопровідній воді (м. Київ), при застосуванні ОЕДФК, ТПФН, НТМФК, ГМФН, гіпану, ДМФК, Na₂SO₃, МДСН, МС-1, МС-3, МС-4 та Zn²⁺ методом масометрії та поляризаційного опору. Результати приведені в табл. 3.9–3.13.

Як видно з результатів (табл. 3.9), ОЕДФК, яка є високоефективним стабілізатором накипоутворення в водопровідній воді, ефективна як інгібітор корозії сталі Ст3. Також ефективними інгібіторами є поліфосфати і гіпан. ТПФН забезпечує ступінь захисту при тих же дозах на рівні Z=69–82 %.

Таблиця 3.9 – Вплив типу та дози інгібітору на швидкість корозії та ступінь захисту від корозії сталі Ст3 в київській водопровідній воді

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	V, г/м ² ·год	V', мм/рік	J	Z, %
—	—	0,0395	0,0397	—	—
ОЕДФК	5	0,0064	0,0062	6,40	84,00
	15	0,0100	0,0129	3,07	67,40
	20	0,0075	0,0072	5,50	81,80
	50	0,0018	0,0024	16,54	99,95
ТПФН	5	0,0120	0,0130	3,05	69,04
	15	0,0100	0,0100	3,97	74,80
	20	0,0070	0,0070	5,67	82,30
	50	0,0082	0,0090	4,41	77,32
ТПФН; Zn ²⁺	5;5	0,0086	0,0085	4,67	21,40
	15;5	0,0094	0,0090	4,41	77,32
	20;5	0,0079	0,0075	5,29	81,09
	50;5	0,0119	0,0110	3,06	67,32
ОЕДФК; Zn ²⁺	5;5	0,0015	0,0017	23,35	96,71
	15;5	0,0062	0,0062	6,40	84,37
	20;5	0,0065	0,0070	5,67	82,36
	50;5	0,0021	0,0027	14,70	93,20
Гіпан	5	0,0030	0,0030	13,23	92,40
	15	0,0039	0,0038	10,44	90,42
	20	0,0072	0,0074	5,36	81,34
	50	0,0148	0,0141	2,81	64,41
Гіпан; Zn ²⁺	5;5	0,0013	0,0016	24,81	95,56
	15;5	0,0015	0,0019	20,9	95,21
	20;5	0,0014	0,0014	28,35	96,47
	50;5	0,0029	0,0023	17,26	94,2
ГМФН	5	0,0058	0,0055	7,21	86,13
	15	0,0118	0,0114	3,48	71,26
	20	0,0086	0,0091	4,36	77,06
	50	0,0119	0,0116	3,42	70,76
ГМФН; Zn ²⁺	5;5	0,0024	0,0022	18,04	94,44
	15;5	0,0047	0,0041	9,68	89,66
	20;5	0,0030	0,0030	13,23	92,44
	50;5	0,0053	0,0051	7,78	87,15

ГМФН ефективний як інгібітор корозії і забезпечує ступінь захисту на рівні Z=70–86 %. Гіпан за таких же умов забезпечує ступінь захисту на рівні

$Z=64 - 92 \%$. Цікаво відзначити, що ефективність деяких інгібіторів знижується з підвищенням дози. Ймовірно, це обумовлено тим, що при підвищенні концентрації інгібітору знижується сорбція кисню на поверхні металу.

Відомо, що фосфонові кислоти і поліфосфати є більш ефективними інгібіторами при використанні в композиції з іонами Zn^{2+} . І в даному випадку включення іонів Zn^{2+} в композицію призвело, в цілому, до підвищення ефективності інгібіторів корозії. Мало змінюється ефективність захисту від корозії при включенні Zn^{2+} в композицію з ТПФН, однак при використанні Zn^{2+} з гіпаном і ГМФН досягнуто високого рівня захисту металів від корозії. Композиція гіпану з Zn^{2+} забезпечує ступінь захисту на рівні 94–96% у всьому діапазоні концентрацій гіпану. У разі ГМФН ступінь захисту досяг 87–94%, при чому високий ступінь захисту досягнуто при концентрації ГМФН 5 мг/дм³.

Як видно з таблиці 3.10, ДМФК, яка є інгібітором накипоутворення, забезпечує ефективність захисту від корозії на рівні ОЕДФК. Фосфонатний та фосфінатний інгібітори значно ефективніші в динамічних умовах (при перемішуванні розчинів) в порівнянні із статичними. Очевидно це пов'язано із пасивацією сталі в умовах інтенсивної аерації. Також наряду з ОЕДФК використовували її композицію з іонами цинку, що підвищило ефективність захисту металу від корозії. Коефіцієнт зниження швидкості корозії досягає 13–17 ($Z=92,3 - 94,3 \%$). Невисоку ефективність має інгібітор в нерухомому середовищі. Це характерно і для ОЕДФК та інших використаних інгібіторів.

Найкраще отримані результати пояснює адсорбційна теорія захисту металів від корозії [122, 123]. У відповідності з цією теорією, в нейтральному водному середовищі захист сталі від корозії відбувається за рахунок адсорбції на її поверхні плівки кисню, що призводить до її гідрофобізації та сповільнює взаємодію металу з водним розчином. Ця плівка є головним фактором, що сприяє пасивації металу.

Таблиця 3.10– Ефективність інгібіторів корозії сталі в київській водопровідній воді

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	Rp, Ом		J		Z, %	
		I	II	I	II	I	II
-	-	830	160	-	-	-	-
ОЕДФК	2	1140	1420	1,37	8,88	27,0	88,7
	5	1270	1570	1,53	9,81	34,6	89,8
	10	1330	1430	1,60	8,93	37,5	88,8
	20	715	1215	—	7,59	—	86,8
ДМФК	10	1057	1550	1,27	9,68	21,1	89,7
	20	1020	1630	1,23	10,19	18,7	90,2
	30	1035	1720	1,25	10,75	20,0	90,7
	50	1040	1870	1,25	11,68	20,0	91,40
	100	1610	1540	1,94	9,63	48,5	89,6
ОЕДФК;Zn ²⁺	2;2	1457	2100	1,76	13,12	43,2	92,3
	5;2	1690	2350	2,04	14,69	51,0	93,2
	10;2	1840	2710	2,22	16,94	55,5	94,1
	20;2	1870	2807	2,25	17,54	55,6	94,3

I – в статичних умовах;

II – в динамічних умовах.

При наявності катіонів d-металів (хром, нікель, цинк, кадмій і т. д.) відбувається стабілізація кисневої плівки на поверхні металу. Саме цим пояснюється висока стійкість до корозії легованої сталі, яка завжди містить домішки згаданих металів. І при введенні в розчин катіонів згаданих металів стійкість сталі 20 до корозії підвищується [124]. Ефективність захисту зростає з підвищенням інтенсивності перемішування. Очевидно, що при перемішуванні покращується дифузія кисню, іонів металів та молекул інгібіторів до поверхні сталі. При цьому, за наявності необхідних умов, створюється пасиваційна киснева плівка.

Роль інгібіторів, які мають комплексоутворюючі властивості, в цьому випадку зводиться до покращення сорбції катіонів полівалентних металів на поверхні сталі. Тобто, інгібітор, сорбуючись на поверхні сталі сприяє покращенню сорбції катіонів d-металів, які в свою чергу стабілізують

пасиваційну кисневу плівку. Перевищення оптимальної дози інгібітору може спричинити часткове руйнування пасиваційної плівки, що може супроводжуватись зниженням захисного ефекту. Так для ОЕДФК спостерігається зниження ефективності при збільшенні дози від 100 до 200 мг/дм³. Подібний ефект відмічено і для ДМФК та інших фосфатних інгібіторів [125].

За відсутності перемішування водного розчину або руху води по відношенню до поверхні сталі дифузія кисню недостатня для створення пасиваційної плівки. Крім того, в даному випадку погіршується дифузія до поверхні сталі та інгібітора. Це може компенсуватись підвищенням його концентрації в розчині. Саме тому в багатьох випадках відмічено покращання захисту сталі в статичних умовах при підвищенні дози інгібіторів.

Для вивчення індивідуальної інгібуючої дії іонів деяких металів було проведено корозійні випробування. В якості добавок використовували солі алюмінію, хрому (III), нікелю та цинку. Результати приведені в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11 – Залежність ефективності захисту сталі Ст20 в водопровідній воді від типу та дози реагенту

Інгібітор	Доза, ммоль/дм ³	Rp, Ом		J		Z, %	
		I	II	I	II	I	II
1	2	3	4	5	6	7	8
-	-	830	125	-	-	-	-
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,05	840	2060	1,01	16,48	1,2	93,9
	0,3	1020	1840	1,22	14,72	18,7	93,2
	0,7	1630	2070	1,96	16,56	48,9	93,9
	1,3	1290	4940	1,55	39,52	35,5	97,5
	2,6	1390	-	1,67		40,1	-
CrCl ₃ ·6H ₂ O	0,05	1010	1040	1,20	8,32	18,0	87,9
	0,3	1100	1130	1,32	9,04	24,8	88,9
	0,7	3220	1090	3,87	8,72	74,2	88,5
	1,3	1920	2400	2,31	19,2	56,7	94,8
	2,6	1540	-	1,85	-	46,1	-

Продовження табл.3.11

1	2	3	4	5	6	7	8
NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,05	1000	1840	1,20	14,72	17,0	93,2
	0,3	1010	2400	1,21	19,2	18,0	94,8
	0,7	1900	2070	2,29	16,56	56,3	93,9
	1,3	1200	1180	1,45	9,44	30,8	89,4
	2,6	1020	-	1,23	-	18,7	-
AlCl ₃ ·6H ₂ O	0,05	490	640	0,59	5,12	-	80,5
	0,3	540	740	0,65	5,92	-	83,1
	0,7	250	690	0,30	5,52	-	81,9
	1,3	410	390	0,49	3,12	-	67,9
	2,6	860	-	1,03	-	3,5	-

I – в статичних умовах;

II – в динамічних умовах.

Результати показали, що іони металів в деяких випадках навіть за відсутності таких добавок, як: фосфати, фосфонати, бензоати, є ефективними інгібіторами сталі Ст20 при дуже низьких концентраціях. Ефективність захисту залежить від типу іонів, їх концентрацій, а також від умов проходження процесу.

Отримані результати багато в чому узгоджуються з положенням адсорбційної теорії пасивації [122]. В залежності від умов, від типу кородуючого металу реалізується оксидно-плівкова пасивація, яка характерна для неперехідних металів, таких, як цинк. Перехідні метали (Fe, Cr, Ni та ін.) мають електронні вакансії або неспарені електрони на d-орбіталях атомів і здатні до утворення стійких зв'язків з киснем. Тому, принаймні на початку пасивації, відбувається утворення хемосорбційної плівки. Слід відмітити, що ступінь захисту залежить як від умов процесу, так і від металу. В динамічних розчинах відмічена висока ефективність захисту в порівнянні зі статичними розчинами. Пояснити це можна тим, що при перемішуванні полегшується дифузія до поверхні сталі Ст20 іонів металів і кисню.

Найбільш ефективними є іони цинку, нікелю та хрому. Атоми цих

елементів близькі за розмірами з атомами заліза. Окрім того, стандартні електродні потенціали у водних розчинах нікелю, хрому, цинку є найбільш близькими до потенціалу заліза ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0,25 \text{ В}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ В}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr} = -0,74 \text{ В}$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ В}$). Напевно, всі ці фактори сприяють сорбції іонів металів із розчину на поверхні сталі разом з молекулами кисню та утворенню міцної адсорбційної пасиваційної плівки.

В динамічному середовищі ефективність захисту при використанні солей нікелю, хрому і цинку достатньо висока вже при мінімальних концентраціях і мало змінюється при збільшенні концентрації. Скоріше за все, в умовах, які полегшують дифузію кисню до поверхні металу, достатньо незначних концентрації іонів металів в розчинах і на поверхні сталі для утворення пасиваційної кисневої плівки.

В нерухомому середовищі ефективність інгібування при використанні солей нікелю, хрому та цинку значно нижча. В цьому випадку можна побачити вплив концентрації іонів металів на ступінь захисту сталі від корозії. Очевидно, що при погіршенні дифузії кисню до поверхні сталі ускладнюється формування захисної адсорбційної плівки. При збільшенні концентрації іонів металів в розчині збільшується їх концентрація на поверхні сталі, що сприяє стабілізації адсорбційної плівки. В той же час при збільшенні концентрації солей вище оптимальних збільшується концентрація аніонів, знижується реакція рН середовища внаслідок гідролізу солей. Це призводить до зниження ефективності захисту. Оптимальна концентрація іонів нікелю, цинку, хрому в воді – $0,7 \text{ ммоль/дм}^3$. При цьому найбільший ступінь захисту забезпечують іони хрому ($Z = 74 \%$), менш ефективним було використання нікелю ($Z = 56 \%$) і цинку ($Z = 49 \%$).

Зовсім інша ситуація спостерігалася при використанні алюмінію. Відомо, що розмір атому алюмінію відрізняється від розміру атома заліза, крім того електродний потенціал алюмінію значно нижчий за потенціал заліза. Мабуть, це призводить до зниження ефективності сорбції алюмінію на поверхні сталі. В нерухомих середовищах при використанні алюмінію в концентраціях від $0,05$ до $1,3 \text{ ммоль/дм}^3$ спостерігалась стимуляція корозії. В

динамічних умовах при тих самих концентраціях ступінь захисту досягає лише 67–83 %.

В подальшому в роботі були проведені дослідження по вивченню захисного ефекту від корозії синтезованих нами інгібіторів. Результати по оцінці ефективності синтезованих інгібіторів для захисту сталі Ст20 від корозії в воді приведені в таблицях 3.12–3.13 та рисунках 3.9–3.10.

Таблиця 3.12 – Залежність ефективності захисту сталі Ст20 в водопровідній воді від дози реагенту і температури

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	t, °C	Rp, Ом	J	Z%
1	2	3	4	5	6
—	-	20 100	182 301	-	-
МС-1	10	20	323	1,1	9
	20	20	494	1,6	39
	30	20	477	1,5	38
	50	20	467	1,6	35
	100	20	342	1,1	12
	10	100	414	2,3	57
	20	100	347	1,9	47
	30	100	286	1,6	38
	50	100	256	1,4	29
	100	100	298	1,6	39
МС-2	10	20	2219	7,4	86
	20	20	748	2,5	60
	30	20	874	3,0	67
	50	20	702	2,3	57
	100	20	590	2,0	50
	10	100	184	1,0	-
	20	100	156	-	-
	30	100	194	-	-
	50	100	172	-	-
МС-3	10	20	1264	4,2	76
	20	20	570	1,9	47
	30	20	505	1,7	41
	50	20	513	1,7	41
	100	20	432	1,4	30
	10	100	219	1,2	17
	20	100	354	1,9	47

Продовження табл. 3.12

1	2	3	4	5	6
	30	100	310	1,7	41
	50	100	268	1,5	33
	100	100	336	1,8	46
МС-4	10	20	432	1,4	28
	20	20	497	1,7	41
	30	20	635	2,1	52
	50	20	650	2,2	55
	100	20	1700	5,6	82
	10	100	720	3,9	74
	20	100	658	3,6	72
	30	100	1046	5,7	82
	50	100	1090	6	83
	100	100	1667	9	89
ДМФК	10	20	2310	7,7	87
	20	20	1289	4,3	76
	30	20	1391	4,6	78
	50	20	1304	4,3	76
	100	20	1961	6,5	84
	10	100	282	1,6	35
	20	100	227	1,3	23
	30	100	244	1,3	25
	50	100	237	1,3	23
	100	100	554	3,1	66

Були проведені дослідження при застосуванні МДСН та МДСН з Zn^{2+} у водопровідній воді методом поляризаційного опору. Дослідження проводили в статичних і динамічних умовах. Результати зображені на рис. 3.9–3.10. В якості електродів використовували сталь Ст20, тому що вона менш стійка до корозії.

В статичних умовах поляризаційний опір незначний. Без додавання інгібітору середнє значення поляризаційного опору становить $0,315 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$. Помітного результату не помічається і при додаванні метилдисульфонату натрію і цинку. При концентрації метилдисульфонату натрію 5 мг/дм^3 і при вмісті цинку 2 мг/дм^3 значення поляризаційного опору становить тільки $0,534 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$ (рис. 3.9).

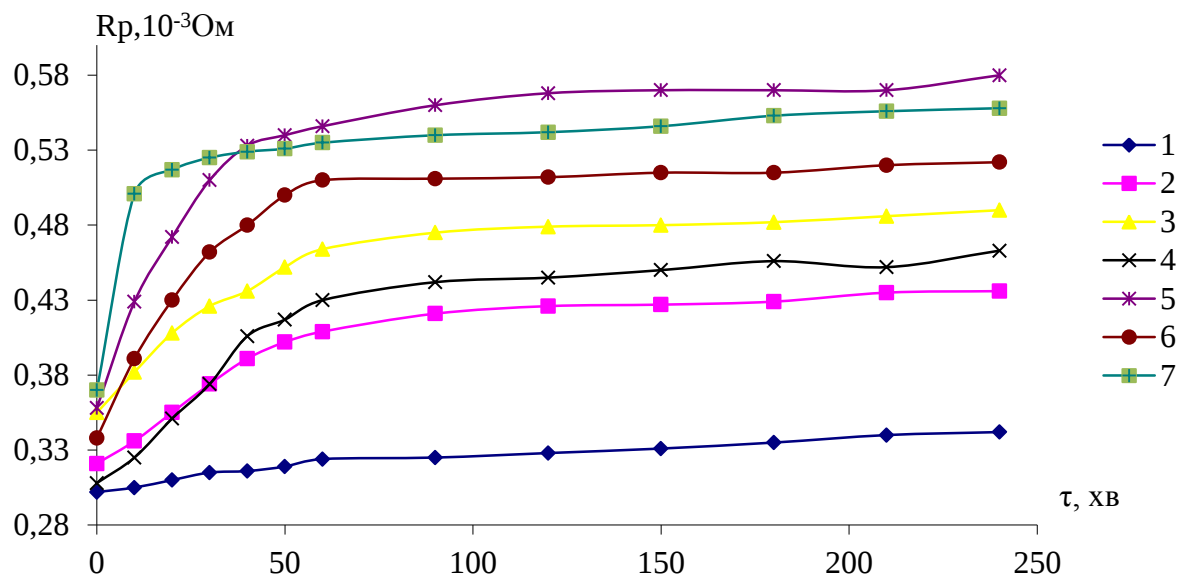


Рисунок 3.9 – Залежність поляризаційного опору від дози МДСН, мг/дм^3 : 0 (1); 1 (2; 4; 6); 5 (3; 5; 7) у водопровідній воді при витраті Zn^{2+} , мг/дм^3 : 0 (1; 2; 3); 1 (4; 5); 2 (6; 7) в статичних умовах (без перемішування)

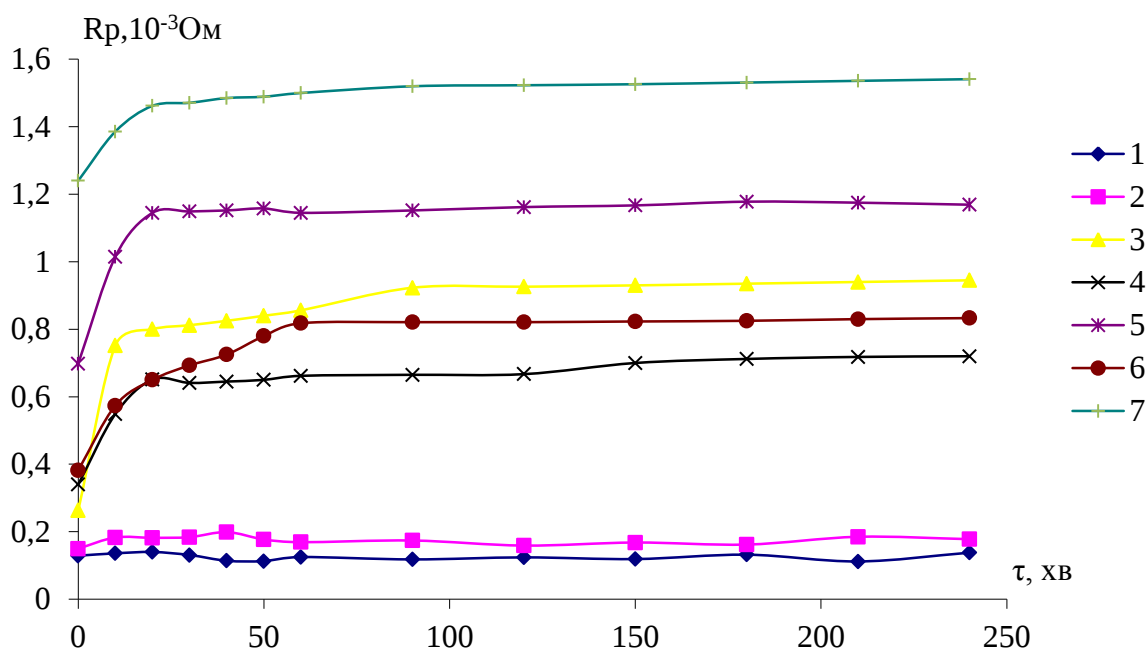


Рисунок 3.10 – Залежність поляризаційного опору від дози МДСН, мг/дм^3 : 0 (1); 1 (2; 4; 6); 5 (3; 5; 7) у водопровідній воді при витраті Zn^{2+} , мг/дм^3 : 0 (1; 2; 3); 1 (4; 5); 2 (6; 7) в динамічних умовах (з перемішуванням)

В динамічних умовах (при перемішуванні) поляризаційний опір значно зростає (рис. 3.10). Без додавання інгібітору середнє значення

поляризаційного опору становить $0,124 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$. При додаванні метилдисульфонату натрію і цинку поляризаційний опір підвищується. При концентрації метилдисульфонату натрію 5 мг/дм^3 і при вмісті іонів цинку 2 мг/дм^3 значення поляризаційного опору становить $1,502 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$.

З рисунків видно, що метилдисульфонат натрію ефективний як інгібітор корозії в присутності Zn^{2+} і в динамічних умовах (при перемішуванні). Ступінь захисту від корозії і коефіцієнт зниження швидкості корозії наведені в таблиці 3.13.

Таблиця 3.13 – Вплив МДСН на швидкість корозії в водопровідній воді в статичних і динамічних умовах

Доза Zn^{2+} , мг/дм ³	Доза МДСН, мг/дм ³	Середнє значення поляризаційного опору, $R_{p \text{ ср}}$		Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j		Ступінь захисту від корозії, Z, %	
		I	II	I	II	I	II
0	0	0,315	0,124	–	–	–	–
	1	0,399	0,619	1,267	4,992	21,05	95,25
	5	0,443	1,090	1,406	8,790	28,89	96,54
1	1	0,422	0,175	1,340	1,411	25,36	96,06
	5	0,534	0,858	1,695	6,919	41,01	97,56
2	1	0,491	0,773	1,559	6,234	35,85	97,21
	5	0,534	1,502	1,695	12,110	41,01	97,56

I – в статичних умовах;

II – в динамічних умовах.

При концентрації метилдисульфонату натрію 5 мг/дм^3 і при вмісті іонів цинку 1 мг/дм^3 ступінь захисту в статичних умовах становить 41 %, а в динамічних умовах цей показник набагато зростає і становить 97,5 %.

Як видно з результатів, використання інгібітору МДСН в статичних умовах високого ступеню захисту не забезпечував, ступінь захисту складав лише 41 %. Динамічні умови полегшили дифузію кисню до поверхні металу,

що покращило ефективність захисту до рівня 95,25–96,54 % вже при мінімальних концентраціях МДСН 1–5 мг/дм³, навіть без додавання Zn^{2+} . Додавання солей цинку покращило результати, ступінь захисту складав 97,56 %.

3.4 Математично-статистична обробка результатів оцінки антискалантів в композиції з сірчаною кислотою

Як було зазначено вище, розроблені інгібітори накипоутворення та корозії металів, являються ефективними при різних дозах сірчаної кислоти. Використовуючи рівняння повного факторного експерименту, отримали рівняння регресії, яке дозволяє встановити зв'язок між дозою інгібітора, дозою сірчаної кислоти та стійкістю води до накипоутворення. В основу розрахунку був взятий повний факторний план (ПФП) типу 2². План-матриця ПФП 2² та результати експерименту наведені в таблиці 3.15.

Таблиця 3.15 – План-матриця ПФП 2² та результати експерименту по стабілізаційній обробці води

N,п/п	Кодові значення факторів		Натуральні значення факторів		Значення параметру оцінки
					Ж _к , мг-екв/дм ³
	X ₁	X ₂	Доза H ₂ SO ₄ , мг/дм ³	Доза МДСН, мг/дм ³	Y
1	+1	+1	74	2	21,9
2	-1	-1	25	1	15,4
3	-1	+1	25	2	21,9
4	+1	-1	74	1	19,9

В результаті відповідних розрахунків після перевірки відтворюваності результатів експериментів, оцінка значимості отриманих коефіцієнтів і перевірки рівняння регресії на адекватність, невідома залежність прийняла наступний вигляд:

$$Y = 19,8 + 1,12 \cdot X_1 + 2,12 \cdot X_2 + 1,12 \cdot X_1 \cdot X_2$$

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, отримуємо слідує рівняння регресії в натуральному вигляді:

$$X_1 = \frac{D_{H_2SO_4} - 49,5}{24,5}; \quad X_2 = \frac{D_{МДСН} - 1,5}{0,5};$$

$$Y = 17,92 - 0,094 \cdot D_{H_2SO_4} - 0,26 \cdot D_{МДСН} + 0,091 \cdot D_{H_2SO_4} \cdot D_{МДСН}$$

Отримана залежність представлена на рисунку 3.11 у вигляді поверхні, на якій лежить рішення приведенного рівняння.

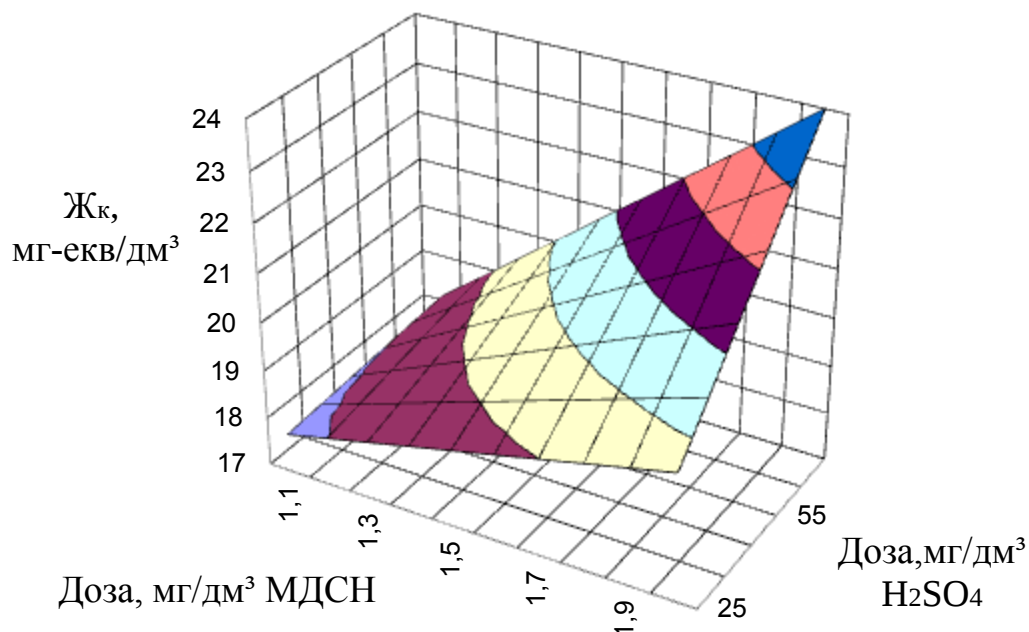


Рисунок 3.11 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 при стабілізаційній обробці води в залежності від дози H_2SO_4 та дози інгібітора МДСН

Як видно з рисунку 3.11, мінімальна залишкова жорсткість води спостерігається при мінімальних концентраціях інгібітору та сірчаної кислоти. Використовуючи дане рівняння регресії, достатньо легко розрахувати залишкову жорсткість при підвищених витратах реагентів.

Як показує аналіз представленого графіку, експериментальні точки, які використовували при розрахунку рівняння регресії, знаходилися на

побудованих поверхнях рішень. Це свідчить про адекватність використаного рівняння.

Висновки до розділу 3

1. Визначено умови захисту теплообмінного обладнання від накипоутворення в прісних і мінералізованих водах при використанні інгібіторів накипоутворення. Показано, що найвищу ефективність забезпечують фосфонові кислоти – ОЕДФК, НТМФК.

2. Розроблено нові високоефективні стабілізатори накипоутворення та корозії металів на основі сульфонатів, що забезпечують ефективне використання води в системах охолодження, а інгібітор метилдисульфонат натрію за ефективністю не поступається фосфоновим кислотам.

3. Розроблені композиції по стабілізаційній обробці для шахтних та інших вод з підвищеною мінералізацією і жорсткістю із карбонатним індексом більше 70 (мг-екв/дм³)².

4. Вивчено вплив поліфосфатів, фосфонатів та синтезованих сульфонатів на корозійну активність води. Визначено вплив на корозійні процеси іонів металів та їх композицій з поліфосфатами, фосфонатами, фосфінатами та сульфонатами. Визначено умови ефективного захисту металів від корозії.

РОЗДІЛ 4

ЗАХИСТ ТЕПЛООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ ВОДОЦИРКУЛЯЦІЙНИХ СИСТЕМ ВІД КОРОЗІЇ З КИСНЕВОЮ ДЕПОЛЯРИЗАЦІЄЮ

4.1 Оцінка впливу кисню на корозійну активність водних середовищ

В роботі було проведено вивчення корозійної агресивності високомінералізованих середовищ. В якості робочих середовищ були використані розчини хлориду та сульфату натрію, Київська водопровідна і артезіанська вода, освітлена шахтна вода ШУ «Покровське» з мінералізацією $27,8 \text{ г/дм}^3$, що містить хлориди в концентрації 14875 мг/дм^3 , і модельні розчини (МР) з мінералізацією $\sim 30,5 \text{ г/дм}^3$ і вмістом хлоридів 17 г/дм^3 . Шахтна вода та модельні розчини складом близькі до вельми корозійноагресивної морської води.

Вплив концентрації хлориду натрію на корозію заліза в аерованій воді при кімнатній температурі описано в роботі [126]. Із зростанням концентрації солі швидкість корозії спочатку збільшується, досягаючи максимуму при 3 % NaCl (концентрація в морській воді), потім знижується і в насиченому розчині (26 % NaCl) стає меншою, ніж у дистильованій воді. У всьому діапазоні концентрацій NaCl швидкість корозії лімітується кисневою деполяризацією. По мірі підвищення концентрації NaCl поступово зменшується розчинність кисню у воді. Цим пояснюється зниження швидкості корозії при високих концентраціях NaCl.

Початкове зростання швидкості корозії пов'язане зі зміною захисних властивостей дифузійно-бар'єрної плівки іржі, що утворюється на кородуючому залізі. У дистильованій воді, що має низьку електропровідність, анодні і катодні ділянки повинні бути розташовані дуже близько одна до одної. Отже, іони OH^- , що утворюються на катодах, завжди знаходяться поруч з іонами Fe^{2+} , які утворюються на прилеглих анодах. Таким чином формується плівка $\text{Fe}(\text{OH})_2$, яка щільно прилягає до поверхні

металу, що створює ефективний дифузійний бар'єр. У випадку міді, латуні і ряду інших металів окисні плівки значно міцніші за $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

З іншого боку, через велику електропровідність розчинів NaCl аноди і катода можуть функціонувати на набагато більшій відстані один від одного. У цьому випадку NaOH на катодах не вступає негайно в реакцію з FeCl_2 , що утворюється на анодах. Ці сполуки дифундують в розчин і реагують один з одним з утворенням $\text{Fe}(\text{OH})_2$ далеко від поверхні металу. Очевидно, що утворений $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не формує захисного бар'єрного шару на металі. Тому в розведених розчинах NaCl залізо кородує швидше, так як більше кисню досягає катодних ділянок. Із збільшенням вмісту NaCl вище 3 % розчинність кисню стає визначальним чинником в порівнянні з будь-якими змінами дифузійно-бар'єрного шару, що веде до зниження швидкості корозії.

Інші солі лужних металів, включаючи і сульфат натрію, надають приблизно такий же вплив на швидкість корозії заліза і сталі, як і NaCl . За корозійною активністю хлориди лужних металів розташовуються в наступному порядку: Li , Na , K . Солі лужноземельних металів (наприклад, CaCl_2 , SrCl_2) менш активні. При низьких концентраціях (0,1 ÷ 0,25 Н) нітрати менш корозійно активні, ніж хлориди або сульфати, але при високих концентраціях це не завжди так. Невеликі відмінності в корозійній активності цих розчинів можуть виникати внаслідок їх специфічного впливу на дифузійно-бар'єрний шар $\text{Fe}(\text{OH})_2$ або через відмінності адсорбційних властивостей іонів по відношенню до металу. Це може впливати на співвідношення площ анода і катода або на кисневе перенапруження.

Шахтні води характеризуються високою жорсткістю (> 30 мг-екв/дм³). У цьому випадку наявність іонів жорсткості буде призводити до значного зниження корозійної агресивності води, згідно адсорбційної теорії пасивації металів і згідно з експериментальними даними [127, 128].

Корозія більшості металів в нейтральних розчинах (воді та водних розчинах солей) протікає з кисневою деполяризацією, а її швидкість сильно залежить від швидкості протікання катодної реакції іонізації кисню та підведення кисню до кородуючої поверхні металу, тоді як вплив рН розчинів

в нейтральній області ($pH \approx 4-10$) незначний або навіть відсутній (наприклад, для заліза, цинку, свинцю та міді в інтервалі значень $pH = 4 \div 10$; $7 \div 10$; $6 \div 8$; $5 \div 11$ відповідно). Останнє обумовлене тим, що важкорозчинні продукти корозії кожного з цих металів встановлюють певне значення pH розчину на поверхні кородуючого металу та корозія відбувається практично при одному і тому ж значенні pH .

На сьогоднішній день в промислових регіонах спостерігається суттєве підвищення рівня мінералізації природних, шахтних та інших стічних вод. Рівень мінералізації шахтних вод змінюється в широкому діапазоні від $1-2 \text{ г/дм}^3$ до $20-30 \text{ г/дм}^3$. Так як в зв'язку з дефіцитом прісної води шахтні води часто використовуються в промислових водооборотних системах (ШУ «Покровське», Олексіївський металургійний комбінат м. Алчевськ, ПАТ «Донецьксталь» м. Донецьк та інші), було цікавим визначити зміну корозійної агресивності розчинів солей по відношенню до металів, які використовуються в конструкціях водооборотних систем – сталі Ст3, міді М2 та латуні Л62. Враховуючи те, що шахтні води містять в основному сульфати та хлориди, а також катіони натрію, в роботі були використані розчини NaCl та Na_2SO_4 в концентраціях від 1 до 100 г/дм^3 . Результати по оцінці корозійної активності даних розчинів приведені в таблиці 4.1.

Як видно з таблиці, швидкість корозії металів зростає з підвищенням концентрації солей. Для сталі Ст3 максимальна швидкість корозії у розчині NaCl досягається при концентрації солі 30 г/дм^3 . Це підтверджує твердження, що швидкість корозії у розчині NaCl різних концентрацій лімітується кисневою деполяризацією. По мірі підвищення концентрації NaCl поступово зменшується розчинність кисню у воді. Цим пояснюється зниження швидкості корозії при більш високих концентраціях NaCl . У розчині солі Na_2SO_4 швидкість корозії сталі Ст3 є трошки більшою, ніж у розчині NaCl . Але це збільшення швидкості є несуттєвим, оскільки обидві солі містять аніони, які руйнують оксидну плівку на поверхні металу.

Таблиця 4.1 – Визначення швидкості корозії металів у водних середовищах солей NaCl та Na₂SO₄ (t=20 °C)

Концентрація солі, г/дм ²	NaCl			Na ₂ SO ₄		
	Сталь Ст3	Мідь М2	Латунь Л62	Сталь Ст3	Мідь М2	Латунь Л62
	Швидкість корозії, V, г/(м ² ·год)					
1	2	3	4	5	6	7
0	0,0233	0,0019	0,0020	0,0233	0,0019	0,0020
1	0,0313	0,0051	0,0016	0,0450	0,0024	0,0019
2	0,0339	0,0143	0,0015	0,0449	0,0018	0,0020
5	0,0393	0,0115	0,0008	0,0526	0,0017	0,0047
10	0,0351	0,0096	0,0023	0,0407	0,0021	0,0078
20	0,0368	0,0146	0,0076	0,0491	0,0011	0,0028
30	0,0435	0,0146	0,0159	0,0361	0,0015	0,0070
40	0,0325	0,0136	0,0180	0,0447	0,0033	0,0037
50	0,0393	0,0143	0,0205	0,0463	0,0028	0,0055
60	0,0347	0,0170	0,0201	0,0329	0,0036	0,0117
70	0,0309	0,0241	0,0192	0,0320	0,0048	0,0041
80	0,0306	0,0256	0,0301	0,0257	0,0063	0,0076
90	0,0380	0,0308	0,0386	0,0277	0,0080	0,0100
100	0,0389	0,0348	0,0298	0,0328	0,0060	0,0017

У випадку міді М2 швидкість корозії зростає зі збільшенням вмісту солі NaCl у всьому діапазоні концентрацій. При цьому швидкість корозій металу збільшується на порядки порівняно з швидкістю корозії у дистильованій воді. У розчині солі Na₂SO₄ швидкість корозії збільшується у всьому діапазоні підвищення концентрації, але в меншій мірі, як в розчинах хлориду натрію. Для латуні Л62 у розчині солі NaCl до концентрації солі 20 г/дм³ спостерігається незначне підвищення швидкості корозії в порівнянні з дистильованою водою. Але починаючи з концентрації солі 30 г/дм³ відзначається значне підвищення швидкості корозії металу на декілька порядків. У розчині солі Na₂SO₄ швидкість корозії металу, як і у випадку міді М2, збільшується у всьому діапазоні підвищення концентрації.

Як вже згадувалось раніше, можна припустити, що корозія металів у розчинах солей NaCl та Na₂SO₄ обумовлена кисневою деполяризацією і залежить від концентрації кисню у воді.

Тому були проведені дослідження з визначення концентрації кисню у розчинах солей NaCl та Na₂SO₄ при різних концентраціях. Результати наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Концентрації розчиненого кисню у розчинах солей NaCl та Na₂SO₄ при різних концентраціях

Концентрація солі, г/дм ³	Концентрація кисню, мг/дм ³	
	Розчин NaCl	Розчин Na ₂ SO ₄
0	8,70	8,70
0,3	8,39	9,71
0,5	8,62	9,48
0,8	8,54	9,24
1,0	8,54	9,01
2,0	8,31	8,85
5,0	8,54	8,93
10,0	8,93	8,47
20,0	7,77	7,77
30,0	7,22	6,60
40,0	6,68	6,14
50,0	6,52	5,98
60,0	5,59	5,36
70,0	5,28	5,05
80,0	4,97	4,66
90,0	4,97	4,50
100,0	4,35	3,88

Як видно з таблиці концентрація кисню зменшується зі збільшенням концентрації солей у розчинах. Але при цьому кисню достатньо, для того, щоб спричиняти корозію металів у водних розчинах солей NaCl та Na₂SO₄ при їх концентраціях до 100 г/дм³.

Слід відмітити, що вплив рівня мінералізації та швидкість корозії металів в більшій мірі відчутний для корозійно стійких матеріалів – латуні Л62 і міді М2 і в меншій мірі для нестійкої до корозії нелегованої сталі Ст3. Це пов'язано з тим, що осад гідроксиду заліза погано захищає сталь від корозії. Тому в сольових розчинах, де погіршується формування гідроксидного шару, це мало впливає на процес корозії в цілому. Навпаки,

для міді і латуні, де гідроксидні плівки надійно захищають метали від корозії, руйнування цих плівок в сольових розчинах значно знижує стійкість даних металів до корозії.

Про вплив кисню на швидкість корозії металів можна судити по даних, отриманих при проведенні корозійних досліджень в деаерованій воді та воді за нормальних умов аерації (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Швидкість корозії металів у розчинах NaCl в деаерованих і аерованих умовах

Метал	Концентрація реагенту, г/дм ³		Швидкість корозії V, г/(м ² ·год)			
	Na ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₄	Концентрація NaCl 30 г/дм ³		Концентрація NaCl 100 г/дм ³	
			I	II	I	II
Сталь Ст3	–	–	0,0116	0,0445	0,0101	0,0184
	5	–	0,0102	–	0,0262	–
	–	5	–	0,0397	–	0,0275
	5	–	* 0,0136	–	–	–
Мідь М2	–	–	0,0026	0,0146	0,0011	0,0048
	5	–	0,0017	–	0,0037	–
	–	5	–	0,0152	–	0,0154
	5	–	* 0,0021	–	–	–
Латунь Л62	–	–	0,0051	0,0159	0,0104	0,0125
	5	–	0,0043	–	0,0095	–
	–	5	–	0,0191	–	0,0217
	5	–	* 0,0042	–	–	–

I – деаерований розчин, без доступу повітря (* - розчин без попередньої деаерації);

II – в умовах аерації.

Як видно з таблиці 4.3, швидкість корозії металів в розчинах хлористого натрію в деаерованих і аерованих умовах суттєво відрізняються. Для сталі Ст3 відмічено зниження корозії в розчині з концентрацією 30 г/дм³ NaCl майже в 4 рази, а при концентрації 100 г/дм³ – майже в 3 рази. Слід

відмітити, що досліди проводили з використання деаерованої води з додаванням Na_2SO_3 з концентрацією 5 г/дм^3 та просто при використанні води з додаванням Na_2SO_4 з концентрацією 5 г/дм^3 . В усіх випадках, як при використанні деаерованої води так і при використанні Na_2SO_3 досліди проводили в герметично закритих колбах.

По результатах, отриманих для сталі Ст3, можна сказати, що ефект деаерації помітний як при концентрації розчину 30 г/дм^3 , так і при концентрації 100 г/дм^3 . Проте в деаерованих розчинах процес корозії вже відбувається. Очевидно, що в даному випадку головним фактором, що визначає швидкість корозії, є висока концентрація солей. В даних умовах при високій концентрації NaCl практично не утворюється захисна плівка на поверхні металу, що обумовлює його взаємодію з водою. При чому для сталі Ст3 можливий варіант водневої деполяризації або хімічної взаємодія заліза просто з водою.

У випадку міді ефект при застосуванні деаерованої води або води, обробленої Na_2SO_3 , значно помітніший, як при концентрації NaCl 30 г/дм^3 , так і при 100 г/дм^3 . При цьому в більшій мірі швидкість корозії знижується в деаерованих умовах при нижчій концентрації хлористого натрію. З підвищенням концентрації NaCl швидкість корозії зростає як в аерованому, так і деаерованому середовищі. В цілому, в деаерованому середовищі незалежно від вмісту NaCl швидкість корозії є відносно невисокою і, очевидно, обумовлена слідами кисню, які тим чи іншим чином потрапляють у воду.

Подібні результати отримані і у випадку латуні Л62. Тут відмічено зниження швидкості корозії майже на порядок. Результати, отримані при використанні деаерованої води та води, обробленої сульфідом натрію, практично ідентичні, тому що у всіх випадках кисень у воді відсутній.

В реальних умовах шахтні води мають хімічний склад більш різноманітніший, аніж використані розчини хлориду та сульфату натрію. Тому для оцінки корозійної активності в солоних водах використали реальні шахтні води та модельні розчини близькі за складом до шахтних вод.

За основу в роботі взяли освітлену шахтну воду з ШУ «Покровське», яка характеризується високим рівнем корозійної активності. Крім того, використовували модельний розчин, близький за складом до згаданої шахтної води, водопровідну та артезіанську воду для порівняння.

Результати з оцінки корозійної агресивності даних середовищ наведені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Визначення швидкості корозії металів у водних середовищах ($t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Метал	Маса зразка, Δm, г	Площа поверхні зразка, S·10 ⁻³ , м ²	Час корозії, год	Швидкість корозії	
				V, г/(м ² ·год)	V', мм/рік
Освітлена шахтна вода					
Сталь Ст3	0,0171	6,276	71,66	0,0380	0,0423
Мідь М2	0,0054	2,029	71,25	0,0374	0,0364
Латунь Л62	0,0037	1,350	71,08	0,0386	0,0420
Нержавіюча сталь 12Х18Н10Т	0,0001	1,902	71,08	0,0007	0,0008
Модельний розчин (МР-4)					
Сталь Ст3	0,0259	2,294	165,50	0,0628	0,0760
Мідь М2	0,0037	2,129	72,00	0,0241	0,0235
Латунь Л62	0,0029	1,198	71,50	0,0339	0,0369
Нержавіюча сталь 12Х18Н10Т	0,0001	1,752	71,33	0,0008	0,0009
Артезіанська вода					
Сталь Ст3	0,0151	6,411	70,83	0,0324	0,0360
Мідь М2	0,0015	2,272	71,75	0,0092	0,0090
Латунь Л62	0,0030	3,892	71,75	0,0112	0,0122
Нержавіюча сталь 12Х18Н10Т	0,0002	1,778	71,83	0,0016	0,0017
Водопровідна вода					
Сталь Ст3	0,0120	1,827	168,00	0,0390	0,0435
Мідь М2	0,0018	2,027	168,00	0,0053	0,0052
Латунь Л62	0,0014	1,219	168,00	0,0066	0,0068
Нержавіюча сталь 12Х18Н10Т	0,0001	1,778	72,00	0,0008	0,0009

Як видно з таблиці, при температурі 15 °С підвищений рівень мінералізації (~ 28 г/дм³) у шахтній воді незначно впливає на швидкість корозії сталі Ст3. Швидкість корозії даної сталі, визначена методом масометрії, близька до швидкості корозії в артезіанській і водопровідній воді. Хоча в модельному розчині (МР–4) з мінералізацією ~ 30 г/дм³ швидкість корозії сталі Ст3 трохи вище і досягає 0,0760 мм/рік, що в два рази вище, ніж у водопровідній воді. Можливо деяке зниження корозійної активності в освітленій шахтній воді обумовлено наявністю амонію. Однак і в модельному розчині швидкість корозії сталі Ст3 була незначною.

У загальному випадку, відмінність у корозійній активності нейтральних водних середовищ з різним рівнем мінералізації в значній мірі обумовлена кисневою деполяризацією і залежить від концентрації кисню у воді.

Тому були проведені дослідження з визначення концентрації кисню у водних середовищах при різних умовах. Результати наведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Концентрації розчиненого кисню у водних середовищах

Водне середовище	t, °С	Концентрація розчиненого кисню, мг/дм ³	
		Без перемішування	При перемішуванні
Освітлена шахтна вода	15	8,30	8,46
	50	6,42	-
Модельний розчин (МР – 6)	15	9,60	9,62
	50	7,12	-
Артезіанська вода	15	8,15	9,23
	50	5,74	-
Водопровідна вода	15	8,88	10,01
	50	6,42	-

Як видно з таблиці 4.5, мінералізовані водні середовища практично не відрізнялися за вмістом кисню від водопровідної та артезіанської води. Ймовірно, в даному випадку швидкість корозії металів залежатиме від механізму пасивації металу кисневою плівкою (адсорбційна пасивація) або

оксидною плівкою (оксидно-плівкова пасивація).

Як вже згадувалося вище, наявність солей у воді у високих концентраціях, через можливість функціонування анодних і катодних ділянок на великих відстанях, призводить до утворення гідроксиду заліза (або інших металів) в розчині, що перешкоджає утворенню щільної оксидної плівки на поверхні металу.

Це призводить до зниження ефекту захисту металу від корозії за рахунок дифузійно-бар'єрної плівки іржі. Однак при значних концентраціях кисню у воді буде відбуватися не тільки окислення металу, але й утворення плівок за рахунок адсорбції молекул кисню на поверхні металу. Навіть утворення локальних ділянок адсорбційних плівок кисню призводить до істотного зниження корозійної активності води за рахунок погіршення дифузії молекул води до металу і його гідрофобізації. При цьому хлорид- і сульфат-аніони, вклинюючись в кисневу плівку, призводять до її руйнування. Катіони металів (особливо d-металів), навпаки, сорбуючись на поверхні металу призводять до стабілізації пасиваційної кисневої плівки і до зниження швидкості корозії. Цим можна пояснити отримані результати (табл. 4.4). При високій жорсткості мінералізованих розчинів ($J > 30$ мг-екв/дм³), в умовах, які перешкоджають утворенню щільної оксидної плівки на поверхні металу, при досить високих концентраціях кисню, у воді на поверхні металу відбувається утворення кисневої адсорбційної пасиваційної плівки. Однак наявність хлоридів і сульфатів у високих концентраціях призводить до часткового руйнування кисневої пасиваційної плівки та зниження захисного ефекту.

У випадку водопровідної та артезіанської води жорсткість значно нижче, але істотно нижчою є і концентрація хлоридів і сульфатів. Ймовірно, в цілому їх сумарний вплив на кисневу пасиваційну плівку буде близьким за ефективністю. Тому швидкість корозії сталі Ст3 у всіх випадках була відносно невисокою. За десятибальною шкалою корозійної стійкості металів у воді її можна віднести до стійких металів (III група корозійної стійкості, бал корозійної стійкості 4) [129].

Вельми стійкою до корозії була нержавіюча сталь 12X18H10T, яка в мінералізованих середовищах кородувала зі швидкістю $<0,001$ мм/рік, і її можна за цим показником віднести до абсолютно стійкого матеріалу (І група корозійної стійкості, бал корозійної стійкості 1). В артезіанській і водопровідній воді дану сталь можна віднести до II групи корозійної стійкості (вельми стійкі) відповідно з балами корозійної стійкості 2 і 3.

Пояснити більшу стійкість до корозії нержавіючої сталі 12X18H10T в мінералізованих середовищах можна тим, що її пасивність завжди обумовлена наявністю міцної пасиваційної кисневої плівки на поверхні металу через наявність у приповерхневому шарі іонів d-металів (Ni, Cr та ін.) При цьому хлорид- і сульфат-аніони мало впливають на її стабільність, у той час, як іони жорсткості сприяють її зміцненню.

Зовсім інша картина спостерігається при корозії металів, пасивність яких обумовлена утворенням міцної оксидної плівки. При цьому в артезіанській і водопровідній воді утворення щільної пасиваційної плівки забезпечує їм стійкість до корозії на рівні II групи стійкості до корозії (вельми стійкі). У мінералізованих середовищах швидкість корозії латуні Л62 і міді М2 на порядок вище (III група корозійної стійкості), на рівні сталі Ст3. Очевидно, що і в даному випадку, за рахунок високої електропровідності розчину і великих відстаней між катодною і анодною областю іони міді та цинку переходять в розчин, що заважає утворенню міцної оксидної плівки (про перехід міді в розчин можна судити з отримання розчином зеленого забарвлення). Надалі пасивація латуні Л62 і міді М2 відбувається адсорбційним шаром кисню, як і у випадку пасивації сталі Ст3.

В значній мірі корозійна активність мінералізованих вод залежить від температури (табл. 4.6). При 15°C швидкість корозії сталі Ст3 і сталі Ст20 в високомінералізованих середовищах близька до швидкості корозії у водопровідній воді. Однак при підвищенні температури всього на 5°C (до 20°C) швидкість корозії сталі 3 зростає з $0,0380$ г/(м²·год) до $0,0624$ г/(м²·год). При 30°C швидкість корозії сталі Ст3 і сталі Ст20 перевищує $0,1$ г/(м²·год), тоді як у водопровідній воді швидкість корозії

даних металів при 30 °С у два рази нижче. Таким чином, при незначному підвищенні температури води корозійна активність у розчинах з високим рівнем мінералізації, включаючи і шахтну воду, значно зростає (швидкість корозії зростає в 1,5 –2 рази).

Таблиця 4.6 – Залежність швидкості корозії металів від типу корозійного середовища і температури

Метал	Середовище	t, °С	Швидкість корозії	
			V, г/(м ² ·год)	V', мм/рік
1	2	3	4	5
Сталь Ст3	Водопровідна вода	15	0,0390	0,0435
		20	0,0432	0,0481
		25	0,0483	0,0534
		30	0,0516	0,0574
Сталь Ст3	Модельний розчин (МР–4)	15	0,0628	0,0760
		20	0,0768	0,0855
		25	0,0828	0,0922
		30	0,1049	0,1167
Сталь Ст3	Освітлена шахтна вода	15	0,0380	0,0423
		20	0,0624	0,0695
		25	0,0868	0,0966
		30	0,1012	0,1126
Сталь Ст20	Водопровідна вода	15	0,0384	0,0427
		20	0,0422	0,0496
		25	0,0461	0,0513
		30	0,0495	0,0550
Сталь Ст20	Модельний розчин (МР–4)	15	0,0464	0,0516
		20	0,0634	0,0705
		25	0,0787	0,0875
		30	0,1025	0,1178
Сталь Ст20	Освітлена шахтна вода	15	0,0425	0,0473
		20	0,0621	0,0690
		25	0,0759	0,0844
		30	0,1036	0,1152
Нержавіюча сталь 12Х18Н10Т	Водопровідна вода	15	0,0008	0,0009
		20	0,0008	0,0009
		25	0,0008	0,0009

Продовження табл. 4.6.

1	2	3	4	5
Нержавіюча сталь 12X18H10T	Моделльний розчин (МР-4)	15	0,0008	0,0009
		20	0,0008	0,0009
		25	0,0009	0,0010
Нержавіюча сталь 12X18H10T	Освітлена шахтна вода	15	0,0007	0,0008
		20	0,0008	0,0009
		25	0,0009	0,0010
Мідь М2	Водопровідна вода	15	0,0053	0,0052
		20	0,0058	0,0057
		25	0,0062	0,0061
Мідь М2	Моделльний розчин (МР-4)	15	0,0241	0,0235
		20	0,0263	0,0258
		25	0,0386	0,0379
Мідь М2	Освітлена шахтна вода	15	0,0374	0,0364
		20	0,0382	0,0374
		25	0,0391	0,0384
Латунь Л62	Водопровідна вода	15	0,0066	0,0068
		20	0,0074	0,0081
		25	0,0087	0,0095
Латунь Л62	Моделльний розчин (МР-4)	15	0,0339	0,0369
		20	0,0498	0,0542
		25	0,0633	0,0689
Латунь Л62	Освітлена шахтна вода	15	0,0386	0,0420
		20	0,0521	0,0567
		25	0,0687	0,0798

Вельми стійкою до корозії виявилася нержавіюча сталь 12X18H10T. Швидкість корозії даного матеріалу не перевищувала 0,0009 г/(м²·год) (0,0010 мм/рік) як у водопровідній воді, так і розчинах з високими концентраціями солей незалежно від температури. У даному випадку нержавіюча сталь 12X18H10T є досить стійким до корозії матеріалом.

Сильно відрізняються корозійною активністю мінералізовані водні середовища стосовно міді М2 та латуні Л62. У порівнянні з водопровідною водою швидкість корозії міді і латуні в розчинах солей зростає майже на порядок і досягає значень близьких до швидкості корозії нелегованої сталі та суттєво зростає із підвищенням температури (табл. 4.6).

4.2 Оцінка ефективності інгібіторів-пасиваторів

Спеціально проведені дослідження показали, що швидкість корозії металів у водних середовищах в діапазоні рН від 6,5 до 8,5 практично не залежить від рН середовища. Тому очевидно, що корозія металів у водних середовищах в даному випадку проходить за рахунок кисневої деполяризації при температурах до 25–30 °С.

Як видно з табл. 4.5, концентрація кисню у воді практично не залежить від рівня мінералізації води при солемісті до ~ 3 %. При цьому при 15 °С вміст кисню досягає 8–10 мг/дм³, а при 50 °С знижується всього лише до 6,42 мг/дм³.

У цьому випадку можна було припустити досить високу ефективність інгібіторів-пасиваторів. Механізм захисної дії при їх застосуванні зводиться до утворення міцної пасиваційної плівки з моношару молекул кисню. При цьому іони металів і молекули інгібіторів істотно підвищують міцність пасиваційної кисневої плівки. Особливо ефективно використання поряд з фосфонатними, фосфатними інгібіторами d-металів, вакантні d-орбіталі яких здатні утворювати комплекси з електронними парами атомів кисню.

Однак в реальних умовах при використанні поліфосфатів та фосфонатів в присутності іонів цинку в модельному розчині (табл. 4.7) не відзначено вплив інгібіторів на швидкість корозії сталі Ст3. Це стосується о-фосфату натрію, гексаметафосфату натрію (ГМФН), триполіфосфату натрію (ТПФН), оксиетилідендифосфенової кислоти (ОЕДФК). Ні індивідуально, ні в присутності іонів цинку зниження швидкості корозії не було відзначено. Більше того, дані речовини в ряді випадків стимулювали корозію сталі. Стимулятором корозії були нітрит натрію, імінієва сіль м-нітробензойної кислоти.

Неефективним було використання і біхромату калію, який, як відомо, є кращим інгібітором пасиваційного типу. Його широкому використанню заважає лише його висока токсичність.

Ймовірно, концентрація хлоридів і сульфатів у модельному розчині настільки висока, що це не дає можливості сформуватися кисневій

пасиваційній плівці. Фосфати та фосфонати, утворюючи міцні комплекси з іонами заліза, сприяють їх вимиванню в розчин, а не утворенню пасиваційної плівки.

Таблиця 4.7 – Оцінка ефективності інгібіторів-пасиваторів корозії сталі 3 в модельному розчині МР–4

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	Швидкість корозії, V, г/м ² ·год	Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j	Ступінь захисту від корозії, Z, %
–	–	0,0745	–	–
Zn ²⁺	2	0,0756	1,015	1,6
	5	0,0772	0,995	–
ГМФН	5	0,0842	0,912	–
	10	0,0856	0,897	–
ГМФН; Zn ²⁺	10; 2	0,0764	1,005	–
	10; 5	0,0697	1,102	0,5
ТПФН	5	0,0744	1,032	9,3
	10	0,0785	0,978	3,1
ТПФН; Zn ²⁺	10; 2	0,0699	1,099	–
	10; 5	0,0705	1,089	9,0
PO ₄ ³⁻	5	0,0877	0,876	8,2
	10	0,0844	0,910	–
PO ₄ ³⁻ ; Zn ²⁺	10; 2	0,0755	1,017	–
	10; 5	0,0734	1,046	1,7
ОЕДФК	5	0,0877	0,876	4,4
	10	0,0883	0,870	–
ОЕДФК; Zn ²⁺	10; 2	0,0794	0,967	–
	10; 5	0,0832	0,923	–
NO ₂ ⁻	5	0,0768	1,000	–
	10	0,0785	0,978	–
	20	0,0832	0,923	–
	30	0,1609	0,477	–
	50	0,1738	0,442	–
PO ₄ ³⁻ ; NO ₂ ⁻ ; Zn ²⁺	5; 10; 2	0,1015	0,757	–
	10; 10; 2	0,0987	0,778	–
	10; 10; 5	0,1011	0,760	–
K ₂ Cr ₂ O ₇ (за Cr ⁶⁺)	2	0,0821	0,935	–
	5	0,0799	0,961	–
	10	0,0923	0,832	–
ГМІМНБК	5	0,0787	0,976	–
	10	0,0775	0,991	–

Продовження табл. 4.7

1	2	3	4	5
	25	0,0879	0,873	—
	40	0,0917	0,838	—
	50	0,1021	0,752	—

Аналогічну картину спостерігали і в разі використання пасиваторів при вивченні процесів корозії сталі Ст20 (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Оцінка ефективності інгібіторів-пасиваторів корозії сталі Ст20 в модельному розчині МР-4 при 15 °С

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	Швидкість корозії, V, г/(м ² ·год)	Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j	Ступінь захисту від корозії, Z, %
—	—	0,0748	—	—
Zn ²⁺	2	0,0589	0,787	—
	5	0,0654	0,709	—
ГМФН	5	0,0602	0,770	—
	10	0,0636	0,730	—
ГМФН; Zn ²⁺	10; 2	0,0710	0,653	—
	10; 5	0,0727	0,638	—
ОЕДФК	5	0,0678	0,684	—
	10	0,0752	0,617	—
ОЕДФК; Zn ²⁺	10; 2	0,0742	0,625	—
	10; 5	0,0731	0,635	—
NO ₂ ⁻	10	0,0805	0,576	—
	30	0,0834	0,556	—
	50	0,1020	0,455	—
K ₂ Cr ₂ O ₇ (за Cr ⁶⁺)	5	0,0819	0,567	—
	10	0,0941	0,493	—
ГМІМНБК	10	0,0766	0,606	—
	30	0,0696	0,667	—
	50	0,0556	0,810	—

Тут, як і у випадку сталі Ст3, поліфосфати та фосфонати сприяють розчиненню заліза, а нітрит натрію, нітробензойна кислота і біхромат калію сприяють окисленню заліза і збільшенню швидкості його корозії.

Те, що фосфонові кислоти в присутності цинку захищають метали від

корозії в прісній воді видно з табл. 4.9 та з результатів, приведених в розділі 3. В даному випадку у водопровідній воді ОЕДФК в присутності іонів цинку забезпечує ступінь захисту 71 % для міді, 80 % для латуні, а для сталі Ст3 та Ст20 – 92 %. Низький ступінь захисту для нержавіючої сталі обумовлений її високою стійкістю до корозії у водних середовищах.

Таблиця 4.9 – Вплив ОЕДФК (10 мг/дм^3) в присутності іонів Zn^{2+} (5 мг/дм^3) на швидкість корозії металів у водних середовищах при 15°C

Метал	Водне середовище	Швидкість корозії, V , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j	Ступінь захисту від корозії, Z , %
Сталь Ст3	Водопровідна вода	0,0031	12,5	92,0
	МР–4	0,0631	1,0	–
	Освітлена шахтна вода	0,0489	0,8	–
Сталь Ст20	Водопровідна вода	0,0028	13,7	92,7
	МР–4	0,0516	0,9	–
	Освітлена шахтна вода	0,0462	0,9	–
Нержавіюча сталь 12Х18Н10Т	Водопровідна вода	0,0006	1,3	23,1
	МР–4	0,0026	0,3	–
	Освітлена шахтна вода	0,0017	0,4	–
Мідь М2	Водопровідна вода	0,0015	3,5	71,4
	МР–4	0,0279	0,9	–
	Освітлена шахтна вода	0,0384	1,0	–
Латунь Л62	Водопровідна вода	0,0014	5,1	80,4
	МР–4	0,0331	1,0	–
	Освітлена шахтна вода	0,0324	1,2	16,7

В даному випадку реалізується адсорбційно-пасиваційний механізм захисту металів від корозії, коли ОЕДФК та іони цинку сприяють створенню міцної мономолекулярної кисневої плівки на поверхні металу, гідрофобізуючи його поверхню. У високомінералізованих середовищах – в модельному розчині і освітленій шахтній воді, пасиваційна киснева плівка не утворюється. Тому ні для одного з використаних металів не було відзначено зниження швидкості корозії при використанні інгібіторів ОЕДФК та Zn^{2+} .

4.3 Оцінка інгібіторів адсорбційного типу при захисті металів від корозії в мінералізованих середовищах

Оскільки при високих концентраціях хлоридів і сульфатів у водному середовищі інгібітори пасиваційного типу неефективні, були вивчені інгібітори адсорбційного типу, які здатні сорбуватись на поверхні металів, утворюючи тонку гідрофобну захисну плівку. Поряд з азолами в роботі використовували доступні уротропін, моноетаноламін, нікотинову кислоту, тіосечовину. Крім того, використовували полікатионний полімер «Акватон», який є хлоргідратом полігексаметилендіамінополігуанідіна. Ця речовина малотоксична при високій бактерицидності. Крім того, використовували п-диметиламінобензойну кислоту, диоктилфосфонову кислоту, бензімідазол, і тіосемікарбазид. Результати по впливу перерахованих речовин на корозію сталі 3 наведені в табл. 4.10.

Таблиця 4.10 – Оцінка ефективності інгібіторів корозії адсорбційного типу при захисті сталі 3 в модельному розчині МР–4

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	t, °C	Швидкість корозії, V, г/(м ² ·год)	Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j		Ступінь захисту від корозії, Z, %	
				I	II	I	II
1	2	3	4	5	6	7	8
Уротропін	50	15	0,0360	1,744	1,083	42,7	7,7
	100	15	0,0239	2,628	1,632	62,0	38,7
	500	15	0,0162	3,877	2,407	74,2	58,5
Акватон	10	15	0,0749	0,838	0,521	—	—
	25	15	0,0723	0,869	0,539	—	—
	50	15	0,0715	0,878	0,546	—	—
Моноетаноламін	10	15	0,0415	1,513	0,940	66,1	—
	25	15	0,0309	2,032	1,260	49,2	20,6
	50	15	0,0297	2,114	1,313	52,7	23,8
Нікотинова кислота	10	15	0,0650	0,966	0,600	—	—
	25	15	0,0609	1,031	0,640	3,0	—
	50	15	0,0597	1,052	0,653	4,9	—

Продовження табл.4.10

1	2	3	4	5	6	7	8
Тіосечовина	10	15	0,0649	0,968	0,601	–	–
	25	15	0,0347	1,809	1,124	44,7	11,0
	50	15	0,0188	3,340	2,074	70,1	51,8
	50	25	0,0339	2,224	1,425	59,1	29,8
1,2,3-бензотріазол	10	15	0,0490	1,281	0,796	21,9	–
	25	20	0,0361	2,127	1,197	53,0	16,45
	50	15	0,0148	4,243	2,635	75,9	62,0
	50	20	0,0153	5,020	2,823	80,1	64,6
	50	25	0,0164	4,048	2,945	75,3	66,0
п- диметиламінобензойна кислота	25	15	0,0337	1,863	1,157	46,3	13,6
	50	15	0,0225	2,791	1,733	64,2	42,3
	50	20	0,0237	3,240	1,822	69,1	45,1
	50	25	0,0241	3,436	2,004	70,9	50,1
Диоктилфосфінова кислота	25	15	0,0456	1,377	0,855	27,4	–
	50	15	0,0317	1,981	1,230	49,5	18,7
	50	20	0,0324	2,370	1,333	57,8	25,0
Бензімідазол	10	15	0,0540	1,162	0,722	38,3	–
	25	15	0,0330	1,903	1,184	47,5	15,5
	50	15	0,0162	3,876	2,407	74,2	58,5
	50	20	0,0250	3,072	1,728	67,4	42,1
	10	25	0,0570	1,453	0,847	31,2	–
	25	25	0,0450	1,840	1,073	45,7	6,8
	50	25	0,0194	4,268	2,490	76,6	59,8
Тіосемікарбазід	10	15	0,0427	1,470	0,913	32,0	–
	25	15	0,0423	1,485	0,922	32,7	–
	50	15	0,0331	1,897	1,178	47,3	15,1
	10	25	0,0454	1,823	1,064	45,1	6,0
	25	25	0,0457	1,812	1,057	44,8	5,4
	50	25	0,0359	2,306	1,345	56,6	25,7

I - в порівнянні з модельним розчином;

II - в порівнянні з водопровідною водою.

Як видно з таблиці, швидкість корозії залежить від типу інгібітору і його дози. Коефіцієнт гальмування і ступінь захисту в даному випадку розраховували в порівнянні з модельним розчином, в який додавали інгібітори, а також у порівнянні з водопровідною водою.

Полікатіоніт «Акватон» у модельному розчині не тільки не призводить

до зниження швидкості корозії сталі, але й певною мірою є стимулятором корозії.

Ймовірно, він як і інгібітори-пасиватори, перешкоджає утворенню оксидної плівки на поверхні металу і сприяє міграції іонів заліза в товщу розчину. Подібний ефект забезпечує і нікотинова кислота. Більш ефективним є застосування уротропіну і моноетаноламіну.

Однак моноетаноламін забезпечує певне зниження швидкості корозії в порівнянні з модельним розчином, але ефект є незначним в порівнянні з водопровідною водою.

Уротропін ефективний тільки при відносно високих концентраціях – до 500 мг/дм³. Задовільні результати отримані при використанні диоктилфосфінової кислоти. Досить ефективними інгібіторами виступають тіосечовина, тіосемікарбазид, п-диметиламінобензойна кислота та бензімідазол. Вони забезпечують зниження швидкості корозії сталі 3 в сольовому розчині до рівня, нижче швидкості корозії у водопровідній воді при дозах 25 – 50 мг/дм³. Очевидно, що в даному випадку сорбція інгібіторів на поверхні металу відбувається за рахунок утворення комплексних зв'язків електронних пар атомів сірки або азоту з d-орбіталями атомів заліза. При цьому відбувається гідрофобізація поверхні металу, що сприяє зниженню швидкості корозії.

Кращі з розглянутих інгібіторів забезпечують високу ефективність захисту від корозії сталі Ст20 (табл. 4.11).

Таблиця 4.11 – Вплив інгібіторів на швидкість корозії металів в модельному розчині МР – 4 при температурі 20 °С

Метал	Інгібітор	Доза, мг/дм ³	Швидкість корозії, V, г/(м ² ·год)	Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j		Ступінь захисту від корозії, Z, %	
				I	II	I	II
1	2	3	4	5	6	7	8
Сталь Ст20	Бензімідазол	25	0,0510	1,243	0,827	19,5	–
		50	0,0231	2,745	1,827	63,5	45,3

Продовження табл. 4.11

1	2	3	4	5	6	7	8
	1,2,3-бензотріазол	25	0,0330	1,921	1,278	47,9	21,8
		50	0,0171	3,708	2,468	73,0	59,5
	Тіосемікарбазид	25	0,0450	1,409	0,937	29,0	–
		50	0,0215	2,949	1,963	66,1	49,1
Мідь М2	Бензімідазол	25	0,0181	1,453	0,342	31,2	–
		50	0,0157	4,614	1,017	78,3	1,7
	1,2,3-бензотріазол	25	0,0161	1,634	0,360	38,8	–
		50	0,0180	1,638	0,325	38,8	–
	Тіосемікарбазид	25	0,0194	1,355	0,307	26,2	–
		50	0,0165	1,594	0,422	37,3	–
Латунь Л62	Бензімідазол	25	0,0209	2,382	0,354	58,0	–
		50	0,0211	2,360	0,350	57,6	–
	1,2,3-бензотріазол	25	0,0189	2,635	0,391	60,2	–
		50	0,0146	3,412	0,507	70,7	–
	Тіосемікарбазид	25	0,0176	2,829	0,420	64,7	–
		50	0,0151	3,298	0,490	69,7	–

I - в порівнянні з модельним розчином;

II - в порівнянні з водопровідною водою.

У випадку міді М2 та латуні Л62 ступінь захисту в модельному розчині досягає 60–78 %. Однак, при використанні інгібіторів, швидкість корозії даних металів у сольовому розчині вище, ніж у водопровідній воді. Це пояснюється тим, що у водопровідній воді мідь і латунь є стійкими до корозії матеріалами.

Таблиця 4.12 – Вплив інгібіторів на швидкість корозії металів в освітленій шахтній воді при температурі 20 °С

Метал	Інгібітор	Доза, мг/дм ³	Швидкість корозії, V, г/м ² ·год	Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j		Ступінь захисту від корозії, Z, %	
				I	II	I	II
1	2	3	4	5	6	7	8
Сталь Ст3	1,2,3-бензотріазол	10	0,0391	1,964	1,105	49,08	9,49
		25	0,0218	3,523	1,982	71,61	49,54

Продовження табл.4.12

1	2	3	4	5	6	7	8
		50	0,0173	4,439	2,497	77,48	59,95
	Бензімідазол	10	0,0385	1,995	1,122	49,87	10,87
		25	0,0347	2,213	1,245	54,81	19,68
		50	0,0185	4,151	2,335	75,91	57,17
	Na ₂ SO ₃	100	0,0276	2,782	1,565	64,05	36,10
		500	0,0109	7,046	3,963	85,81	74,77
		1000	0,0079	9,722	5,468	89,71	81,71
Мідь М2	1,2,3-бензотріазол	10	0,0374	0,703	0,155	–	–
		25	0,0184	1,429	0,315	30,00	–
		50	0,0151	1,742	0,384	42,59	–
	Бензімідазол	10	0,0389	0,676	0,149	–	–
		25	0,0179	1,469	0,324	31,03	–
		50	0,0163	1,613	0,356	38,00	–
	Na ₂ SO ₃	100	0,0105	2,505	0,552	60,01	–
		500	0,0084	3,131	0,690	68,05	–
		1000	0,0073	3,603	0,795	72,25	–
Латунь Л62	1,2,3-бензотріазол	10	0,0325	1,603	0,228	37,60	–
		25	0,0219	2,378	0,338	57,91	–
		50	0,0184	2,831	0,402	64,68	–
	Na ₂ SO ₃	100	0,0154	3,383	0,480	70,44	–
		500	0,0097	5,371	0,763	81,38	–
		1000	0,077	6,766	0,961	85,22	–

I - в порівнянні з модельним розчином;

II - в порівнянні з водопровідною водою.

Досить високу ефективність забезпечує 1,2,3-бензотріазол та бензімідазол при захисті металів від корозії в освітленій шахтній воді (табл. 4.12).

Для сталі Ст3 при використанні інгібіторів відзначено зниження швидкості корозії до значень менших швидкості корозії сталі у водопровідній воді. Для міді М2 і латуні Л62 в присутності інгібіторів відзначено зниження швидкості корозії в 1,5–2,8 рази. Однак, швидкість корозії даних металів була вище, ніж у водопровідній воді, незалежно від типу і дози інгібітора. Пояснюється це досить високою стійкістю міді та латуні до корозії у водопровідній воді.

4.4. Оцінка впливу сульфіту натрію на корозію металів в мінералізованих розчинах

Як видно з попередніх результатів, корозія металів в розчинах з високим вмістом солей (~3 %) в основному, обумовлена високою кисневою деполяризацією. Ймовірно загальмувати процес корозійного розчинення металів можливо при зниженні вмісту кисню у воді. Одним з найбільш простих способів знекиснення води є використання відновників. Найбільш доступним, дешевим та нетоксичним відновником є сульфід натрію. Про ефективність його використання можна судити з результатів, наведених в табл. 4.13.

Таблиця 4.13 – Вплив сульфіту натрію на корозію металів в модельному розчині МР-4

Метал	Доза, мг/дм ³	t, °C	Швидкість корозії, V, г/(м ² ·год)	Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j		Ступінь захисту від корозії, Z, %	
				I	II	I	II
Сталь Ст3	100	15	0,0299	2,100	1,340	52,40	25,37
	500	15	0,0102	6,156	3,823	83,76	73,84
	1000	15	0,0062	10,129	6,920	90,13	84,10
	2000	15	0,0056	11,21	6,964	91,08	85,64
	100	30	0,0492	2,132	1,048	53,10	4,58
	500	30	0,0401	2,616	1,287	61,77	23,30
	1000	30	0,0157	6,682	3,287	85,03	69,58
Нержавіюча сталь 12X18H10T	100	15	0,0002	4,000	4,000	75,00	75,00
	500	15	0,0001	8,000	8,000	87,50	87,50
	1000	15	0,000	>100	>100	100,0	100,0
Мідь М2	100	15	0,0092	2,620	0,898	61,83	–
	500	15	0,0072	3,347	0,736	71,18	–
	1000	15	0,0052	4,635	1,019	78,43	1,87
Латунь Л62	100	15	0,0128	2,627	0,515	61,93	–
	500	15	0,0071	4,775	0,930	79,06	–
	1000	15	0,0065	4,913	1,015	79,65	1,48

I – в порівнянні з модельним розчином;

II – в порівнянні з водопровідною водою.

Як видно з таблиці, даний реагент знижує швидкість корозії нелегованої та нержавіючої сталі до значень, менших швидкості корозії даних металів не тільки в модельному розчині з концентрацією солей $\sim 3\%$, а й у водопровідній воді.

Досить ефективним було використання сульфіту натрію і при захисті від корозії міді М2 і латуні Л62. Ефективність захисту зростає з підвищенням дози сульфіту натрію. Помітного ступеня захисту від корозії сталі було досягнуто при концентрації інгібітору $500\text{--}2000\text{ мг/дм}^3$. Інгібітор ефективний при температурах від 15 до $30\text{ }^\circ\text{C}$. Ймовірно, з подальшим підвищенням температури ефективність захисту буде зростати з пониженням концентрації інгібітора, оскільки розчинність кисню у воді буде істотно знижуватися.

Іншим способом, що дозволяє значно знизити витрату інгібіторів корозії, є комбіноване використання інгібіторів адсорбційного типу та сульфіту натрію (табл. 4.14).

Таблиця 4.14 – Вплив складу і концентрації інгібіторів на швидкість корозії сталі Ст3 при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в модельному розчині МР–4

Інгібітор	Доза, мг/дм^3	Швидкість корозії, V , $\text{г/(м}^2\cdot\text{год)}$	Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j		Ступінь захисту від корозії, Z , %	
			I	II	I	II
Na_2SO_3 ; 1,2,3-бензотріазол	100; 5	0,0207	1,51	1,64	33,65	38,85
	100; 10	0,0250	3,072	1,728	67,45	42,13
Na_2SO_3 ; Бензімідазол	100; 5	0,0222	1,41	1,52	28,85	34,42
	100; 10	0,0206	3,728	2,097	73,17	52,31
Na_2SO_3 ; уротропін	100; 5	0,0206	1,51	1,64	33,97	39,14
	100; 10	0,0219	3,507	1,973	71,49	49,32
Na_2SO_3 ; тіосемікарбазид	100; 5	0,0147	2,12	2,3	52,88	56,57
	100; 10	0,0261	2,942	1,655	66,01	39,57
Na_2SO_3 ; тіосечовина	100; 5	0,0190	1,64	1,78	39,1	43,87
	100; 10	0,0244	3,148	1,770	68,33	43,50

I – в порівнянні з модельним розчином;

II – в порівнянні з водопровідною водою.

При зниженні вмісту кисню у воді можна досягти ефективного захисту металу від корозії інгібіторами адсорбційного типу при невисоких концентраціях. Так, в разі використання сульфіту натрію в концентраціях 100 мг/дм^3 досягається ефективний захист металів від корозії при дозах адсорбційних інгібіторів на рівні 10 мг/дм^3 .

Як видно з табл. 4.14, ступінь захисту сталі Ст3 при концентраціях інгібіторів 5 мг/дм^3 і концентрації сульфіту натрію 100 мг/дм^3 складає 29–53 % в порівнянні з модельним розчином та 34–57 % в порівнянні з водопровідною водою.

При концентраціях інгібіторів 10 мг/дм^3 і концентрації сульфіту натрію 100 мг/дм^3 ступінь захисту від корозії сталі досягає 66–73 % в порівнянні з модельним розчином та 40–52 % в порівнянні з водопровідною водою. При цьому швидкість корозії сталі Ст3 в сольовому розчині в 1,6–2,0 рази нижче, ніж у водопровідній воді без інгібітору.

4.5 Вилучення розчиненого у воді кисню з використанням модифікованих іонітів

При використанні води в якості теплоносія до числа її важливих здатностей відносяться відсутність відкладень та накипу на поверхні теплообміну, шламу в обладнанні, трубопроводах електростанцій та теплових мереж та мінімальна корозійна агресивність.

Стабільною називають воду, котра не викликає корозії поверхні металу, з якою вона контактує, і при цьому не відбувається випадання осаду солей жорсткості на цих поверхнях.

Тому застосування стабільної води робить можливим перехід від відкритих до замкнутих систем водоспоживання у промисловості та енергетиці.

Вирішення проблеми ефективної стабілізаційної обробки води можливе за допомогою інгібіторів корозії та накипоутворення, глибокого очищення води іонним обміном та інших методів.

Важливу роль у формуванні корозійних відкладень в трубопроводах

відіграють процеси кисневої корозії.

Відсутність деаерації живильної води котлів і підживлюючої води тепломереж веде до інтенсивної корозії котлів, трубопроводів і теплообмінників [130]. Значні економічні втрати наносить неякісна деаерація та відсутність деаерації підживлюючої води теплових мереж. Киснева корозія (як правило, нерівномірна, а точкова) призводить до швидкого виходу з ладу магістральних трубопроводів, що у свою чергу призводить до великого витоку гарячої води й втрати тепла. Особливо агресивна хімічно очищена недеаерована вода при наявності водень-катіонітових фільтрів. У цьому випадку у воді присутня вуглекислота, яка при наявності кисню подвійно агресивна.

Важливим аспектом при підготовці води для енергетичних систем є зниження її корозійної агресивності. Кращим варіантом зниження корозійної агресивності води є видалення з неї кисню. Для цього досить часто використовують фізичні методи [131].

Ряд експериментів з видалення розчиненого кисню з води проводилися з використання полімерних мембран або іонообмінних смол з нанесенням на їх поверхню металічним паладієм, який служить каталізатором при відновленні кисню воднем [132].

Суть методів хімічної дегазації води полягає у використанні певних реагентів, які зв'язують розчинені у воді гази. Частіше за все при хімічному знекисненні води використовують сульфід натрію, сірчистий газ або гідразин [133].

Одним із перспективних напрямків стабілізаційної обробки води для її використання в промисловості та енергетиці шляхом знекиснення води є використання редокситів – іонообмінних смол, модифікованих сполуками заліза (II) та міді (I) [134]. Унікальність редокситів проявляється в широкій варіації окисно-відновного потенціалу за рахунок полімерного носія та іоногенних груп, високої редокс-ємності, яка забезпечується значною кількістю функціональних груп, розвиненою внутрішньою поверхнею пор.

Якщо оцінювати згадані методи знекиснення води з точки зору їх практичного застосування, то без, сумніву, перевагу слід надавати фізичним методам та застосуванню редокситів. При використанні хімічних реагентів у води вносяться сторонні іони (наприклад, сульфати при використанні SO_2 або сульфати та іони натрію при використанні Na_2SO_3) або процес передбачає додавання у воду високотоксичних сполук, таких як гідразин. Каталітичне відновлення кисню воднем є досить складним і поки що дорогим методом.

4.5.1 Оцінка ефективності знекиснення води на редокситах модифікованих сполуками заліза (II)

Не дивлячись на складність регенерації редокситів, отриманих при модифікуванні катіонітів сполуками заліза, вони є досить ефективними при знекисненні вод із значним вмістом хлоридів, сульфатів, гідрокарбонатів та інших аніонів [135]. В роботі для отримання редокситів використовували сильно кислотний катіоніт КУ–2–8, макропористі катіоніти Amberlite 252 H, Purolite C150, а також слабокислотний катіоніт Dowex MAC –3.

Для переведення катіоніту в Fe^{2+} -форму використовували розчин сульфату заліза (II) з концентрацією по залізу 71,4–2250 мг-екв/дм³ (рис. 4.1). При переведенні іоніту в Fe^{2+} -форму через шар іоніту 20 см³ фільтрували розчин сульфату заліза при витраті 1–5 см³/хв. Іоніт використовували в Na^+ - і H^+ -формі. Іоніт H^+ -форму переводили розчином соляної кислоти, в Na^+ -форму – 2 % розчином NaOH. При переведенні іоніту в Ca^{2+} -, Mg^{2+} - або Fe^{3+} -форму використовували 10 % розчини CaCl_2 , MgSO_4 , FeCl_3 .

При обробці іоніту в Fe^{2+} -формі 2 % розчином лугу іоніт переходив в Na^+ -форму з утворенням гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$, який знаходився в порах іоніту.

При сорбції іонів заліза на сильнокислотному катіоніті також використовували розчин сульфату заліза ($C_{\text{Fe}^{2+}} = 719$ мг-екв/дм³), що містив сірчану кислоту в концентрації 0,5–2,0 %.

Для оцінки відновлювальної здатності (ємність по кисню чи іншому

окиснику, наприклад, NaClO_2 , мг-екв/дм³) через катіоніт, модифікований сполуками заліза, пропускали водопровідну воду, або розчин хлорату натрію в дистильованій воді.

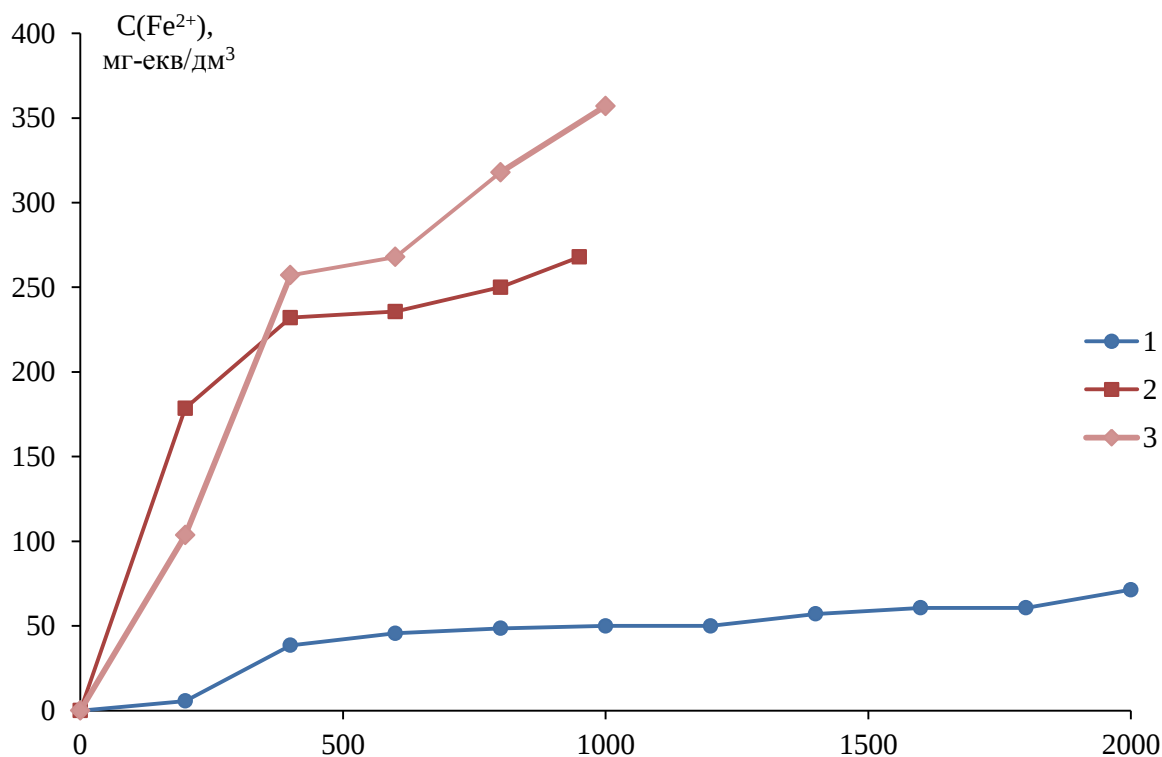


Рисунок 4.1 – Вихідні криві сорбції заліза (II) на катіоніті Dowex MAC-3 ($V_1=20$ см³) у Na^+ -формі із розчинів сульфату заліза з концентрацією по Fe^{2+} , мг-екв/дм³: 71,4 (1); 321,4 (2); 357,1 (3); (ПДОС₁=2250 мг-екв/дм³; ПДОС₂=4428,5 мг-екв/дм³; ПДОС₃=4815 мг-екв/дм³)

Подібні залежності отримали і для інших катіонітів. Дані про сорбційну ємність катіонітів по іонах заліза (II) в залежності від форми іоніту та складу розчину приведені в таблиці 4.15.

Як видно з таблиці, сильнокислотні катіоніти краще сорбують іони заліза в кислій формі. В разі їх застосування в Na^+ -формі обмінна ємність по іонах заліза зростає лише при підкисленні розчинів сірчаною кислотою. Слабокислотний катіоніт сорбує залізо лише в Na^+ -формі, тому що в кислому середовищі втрачає здатність до іонного обміну.

Таблиця 4.15 – Залежність ємності катіонітів по іонах Fe^{2+} від їх форми та складу розчину

Іоніт	Форма катіоніту	Склад розчину		ОЄ, мг-екв/дм ³
		Fe^{2+} , мг-екв/дм ³	H_2SO_4 , мг-екв/дм ³	
Катіоніт КУ 2 – 8	H^+	719,42	-	2460
	H^+	1079,14	-	2840
	Na^+	719,42	-	1660
	Na^+	719,42	5,0	2930
	Na^+	719,42	10,0	3287
	Na^+	719,42	15,0	3510
	Na^+	719,42	20,0	3420
Катіоніт Dowex MAC-3	Na^+	125,00	-	3420
	Na^+	136,00	-	4560
	Na^+	719,42	-	4000
Amberlit 252H	H^+	719,42	-	2340
	Na^+	719,42	-	2179
Purolit C150	H^+	719,42	-	1540
	Na^+	719,42	-	1440

При вилученні кисню з водопровідної води на катіоніті Dowex MAC – 3 у залізній формі (рис. 4.2), відновлювальна здатність становить 1250 мг-екв/дм³ (крива 1). Для іоніту в Na^+ -формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$, при пропусканні дистильованої води відновлювальна здатність складає – 1587 мг-екв/дм³ (крива 2), для пом'якшеної води – 951 мг-екв/дм³ (крива 3).

З графіка можна зробити висновок, що на початковій стадії катіоніт у залізній формі краще зв'язує кисень, на відміну від катіоніту у натрієвій формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При його використанні кисень присутній вже у перших пробах. Коли іоніт у залізній формі, він забезпечує повне видалення кисню. Але головним недоліком використання катіоніту в Fe^{2+} -формі є значне вимивання іонів заліза при пропусканні водопровідної води (рис. 4.3, крива 1).

Високу відновлювальну здатність іоніту в залізній формі, можна пояснити переходом іонів Fe^{2+} у воду і зв'язування його з киснем. При використанні катіоніту у Na^+ -формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$, відновлення кисню відбувається на осажденному гідроксиді заліза.

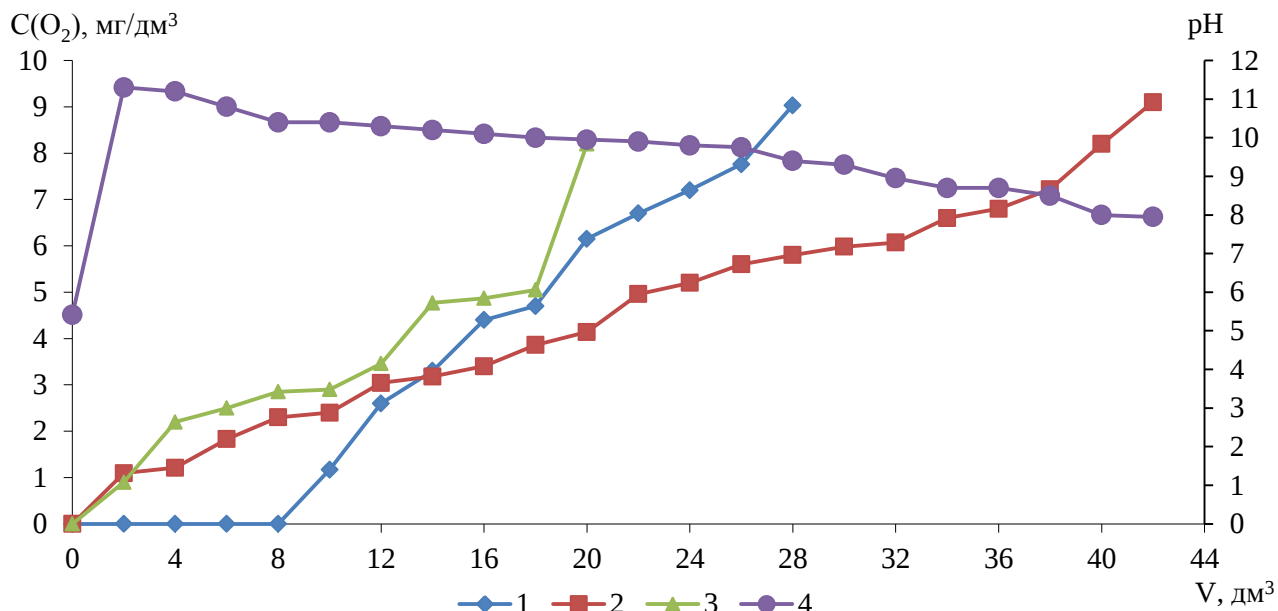


Рисунок 4.2 – Залежність концентрації кисню (1; 2; 3) та pH середовища (4) у водопровідній (1), дистильованій (2; 4) та пом'якшеній (3) воді, від пропущеного об'єму через катіоніт Dowex MAC-3 у Fe^{2+} - (1) та Na^+ -формі ($V_i=20 \text{ см}^3$), модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (2; 3; 4) ($BZ_1=1250 \text{ мг-екв/дм}^3$; $BZ_2=1587 \text{ мг-екв/дм}^3$; $BZ_3=951 \text{ мг-екв/дм}^3$)

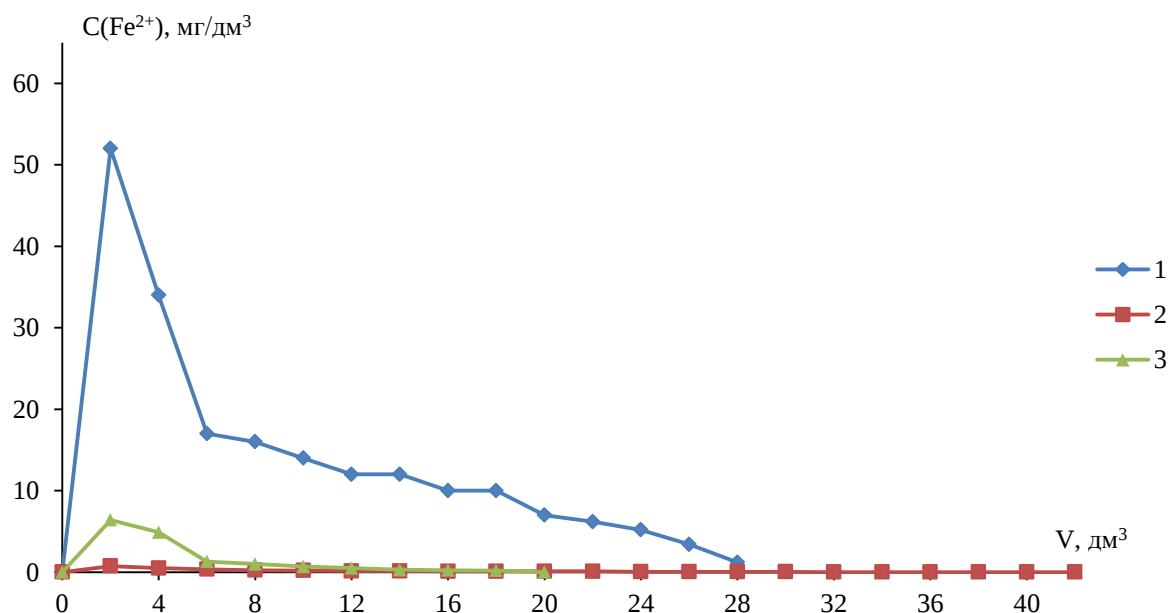


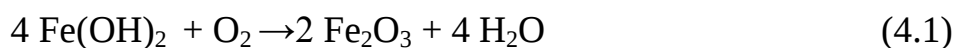
Рисунок 4.3 – Вихідні криві десорбції заліза з катіоніту Dowex MAC – 3 у Fe^{2+} - (1) та Na^+ -формі ($V_i=20 \text{ см}^3$), модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (2; 3), при пропусканні водопровідної (1), дистильованої (2) та пом'якшеної (3) води

Як видно з таблиці 4.16, відновлювальна здатність росте при переході від катіоніту Fe^{2+} -формі до іоніту модифікованого $\text{Fe}(\text{OH})_2$. В цьому випадку при пропусканні водопровідної води з жорсткістю 4,2 мг-екв/дм³ відбувається значне вимивання іонів заліза з іоніту внаслідок їх витискання іонами жорсткості, що призводить до певного зниження ємності іоніту по кисню.

Таблиця 4.16 – Залежність відновлюваної здатності редокситів на основі КУ–2–8 від форми іоніту та його ємності по іонах Fe^{2+} при обробці водопровідної води (I) та Na-катіонованої води (II)

ОЄ/ВЗ, мг-екв/дм ³			
Fe^{2+} -форма		Na^{+} -форма, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$	
I	II	I	II
2700/1082	2850/1152	2870/1352	2900/1205

З гідроксиду заліза іони заліза внаслідок його малої розчинності вимиваються менше, хоча їх концентрація в воді досягає 2 – 8 мг/дм³. При пропусканні Na^{+} -катіонованої води через іоніт, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$, залізо практично не вимивається внаслідок більш високих значень рН (рН=8,5–9,6). Проте, в даному випадку ємність по кисню (крива 3) менша, ніж при обробці водопровідної води. Обумовлено це тим, що при рН 6,5–8,5 гідроксид заліза (II) при окисленні переходить в гідроксид заліза (III). Тому на окислення 1 мг-екв кисню іде 2 мг-екв заліза (II). При рН > 9 проходить утворення фериту. І тоді процес окислення проходить за реакцією:



В цьому випадку на окислення 1 мг-екв кисню витрачається 3 мг-екв заліза (II). Відповідно, відновлювальна здатність редоксита, що містить $\text{Fe}(\text{OH})_2$, вища в нейтральному і слабнокислому середовищі, ніж в лужному. Хоча в лужному середовищі розчинність заліза нижча, і процес відновлення кисню іде скоріше, так як відновлювальні властивості заліза підвищуються з

підвищенням рН. Крім механізму окислення заліза і його десорбції, на ємність редокситу по кисню впливає його ємність по залізу.

Цікаво відмітити, що при використанні іоніту з гідролізованим залізом, іони заліза не вимиваються лише у випадку пропускання дистильованої води. При пропусканні пом'якшеної води із жорсткістю 2,3 мг-екв/дм³ (рис. 4.4, крива 3), в окремих пробах концентрація загального заліза досягає 5 мг/дм³, що пов'язано, очевидно, із вимиванням його з маси гідроксиду.

При цьому відновлювальна здатність по кисню незначна – 951 мг-екв/дм³, що головним чином, пов'язано із малим об'ємом редокситу.

Значне підвищення рН дистильованої води (рис.4.3, крива 4) пов'язано з гідролізом слабокислотного катіоніту у Na⁺-формі. При цьому, очевидно, гідроксид заліза був малорозчинним і його відновлювальна здатність зростала.

Крім інших проблем, що виникають при застосуванні редокситів модифікованих залізом, важливою є проблема вторинного забруднення води залізом за рахунок його вимивання з катіоніту. Тому нами були проведенні дослідження по визначенню ступеню десорбції заліза з катіоніту, в залежності від форми модифікованого сорбенту і складу води.

Для дослідження процесу десорбції використовували 20 см³ катіоніту Dowex MAC-3 у Fe²⁺-формі та Na⁺-формі, модифікований Fe(OH)₂. Дослідження проводили при пропусканні дистильованої, водопровідної та Na⁺-катіонованої води, кожного разу готуючи новий редоксит.

Катіоніт у залізній формі без гідролізу та Na⁺-формі, модифікований Fe(OH)₂, отримували тим самим шляхом, що і для дослідження процесу знекиснення.

У першому досліді через катіоніт у залізній формі, пропускали дистильовану воду, у другому – водопровідну воду, у третьому – Na⁺-катіоновану воду. Через катіоніт у Na⁺-формі, модифікований Fe(OH)₂, пропустили водопровідну та Na⁺-катіоновану воду. У пробах об'ємом 500 см³ контролювали концентрацію заліза та рН. Криві вимивання заліза та зміни реакції середовища наведено на рис. 4.4, 4.5.

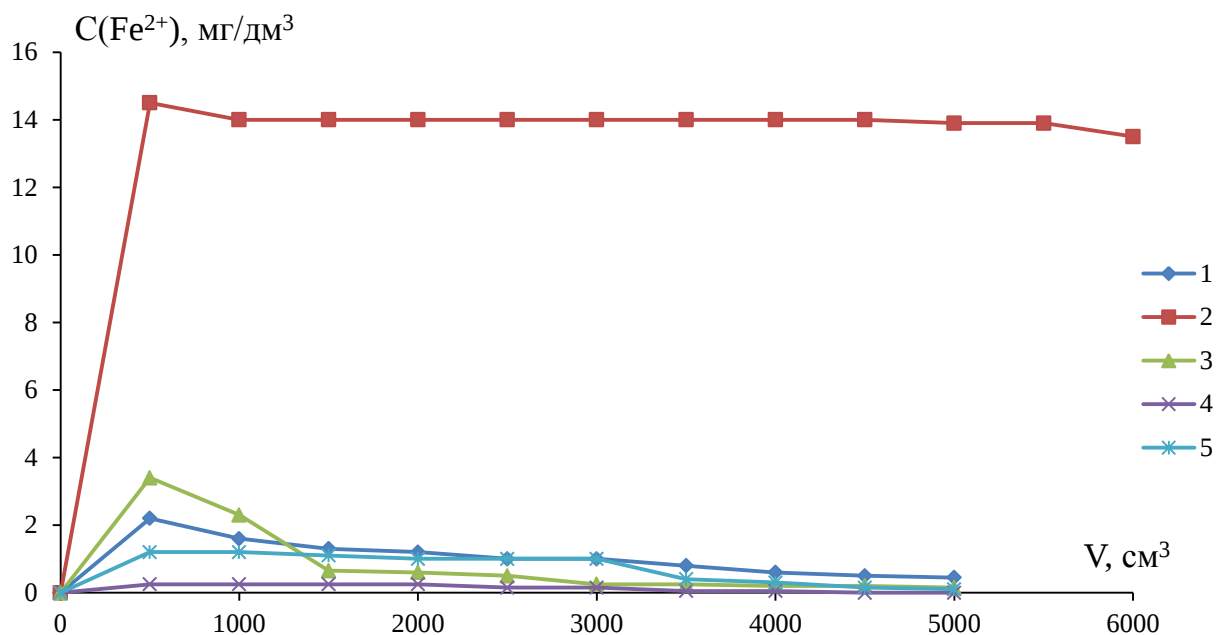


Рисунок 4.4 – Вихідні криві десорбції заліза з катіоніту Dowex MAC – 3, у Fe^{2+} -формі та Na^+ -формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при фільтруванні дистильованої (1), водопровідної (2; 4) та Na^+ -катіонованої (3; 5) води

Як видно з рис. 4.4, найбільше вимивання заліза відбувається при пропусканні водопровідної води через катіоніт у залізній формі (крива 2). Концентрація у пробах коливається від 14 до 14,5 мг/дм³. Це можна пояснити тим, що іони жорсткості, які наявні у водопровідній воді, витісняють залізо з поверхні катіоніту. При пропусканні дистильованої та Na^+ -катіонованої води через катіоніт у Fe^{2+} -формі (крива 1; 3), вимивання заліза значно менше. Концентрації у пробах коливаються від 0,2 до 3,4 мг/дм³. При використанні катіоніту в Na^+ - формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$, пропускаючи водопровідну (крива 4) та Na^+ -катіоновану (крива 5) воду, концентрація заліза у пробах незначна (0–1 мг/дм³). Тому для уникнення вторинного забруднення води залізом, краще використовувати редоксит у гідролізованій формі. При цьому вода не потребує додаткової обробки, так як іони жорсткості не впливають на процес десорбції заліза з катіоніту.

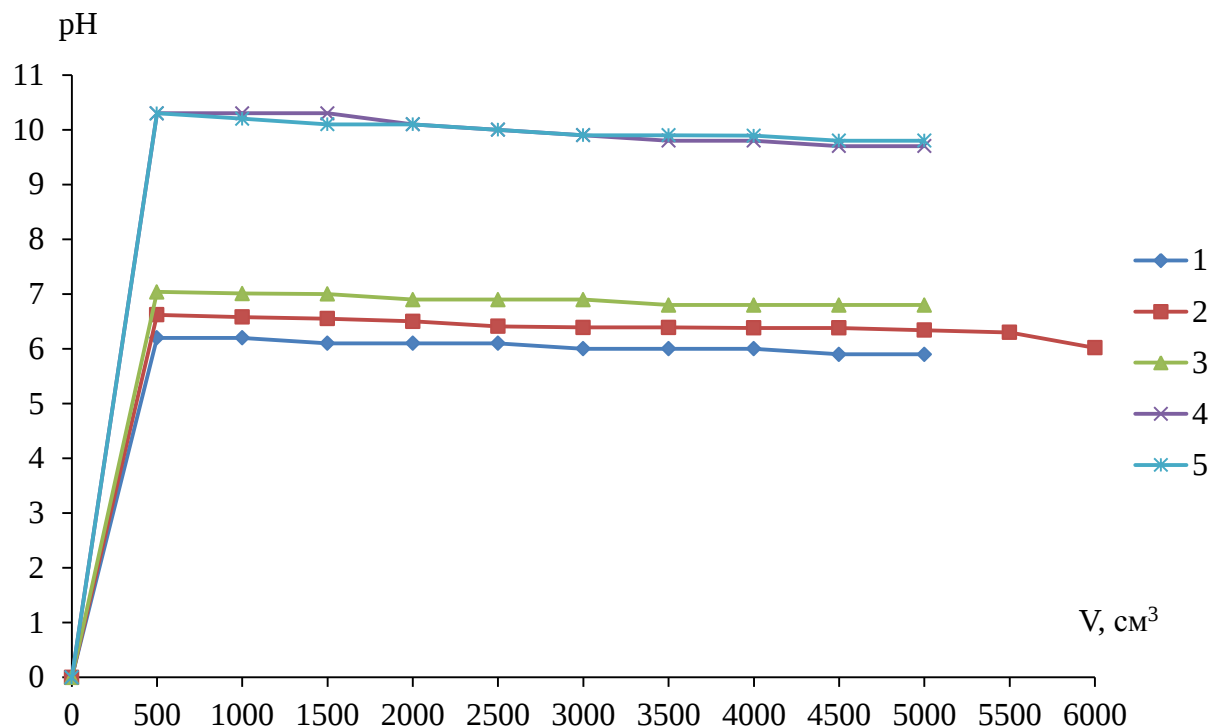


Рисунок 4.5 – Зміна рН в залежності від пропущеного об'єму дистильованої (1), водопровідної (2; 4) та Na^+ -катіонованої (3; 5) води, через катіоніт Dowex MAC-3 у Fe^{2+} -формі (1; 2; 3) та Na^+ -формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (4; 5)

Спираючись на результати, представлені на рисунку 4.5, можна сказати, що значна зміна рН відбувається у водопровідній (крива 4) та Na^+ -катіонованій воді (крива 5), при пропусканні через катіоніт у Na^+ -формі, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При початковій рН водопровідної води – 7,9 та Na^+ -катіонованої – 7,19, у перших пробах збільшення рН відбувається до 10,3 одиниць. У ході дослідження рН зменшується до 9,7 – 9,9 одиниць. Це можна пояснити вимиванням OH^- -іонів з поверхні редокситу на початковій стадії процесу та утворенням гідрокарбонату натрію при сорбції іонів жорсткості на катіоніті. Для іоніту в залізній формі рН коливається в межах 6–7 одиниць (крива 1; 2; 3).

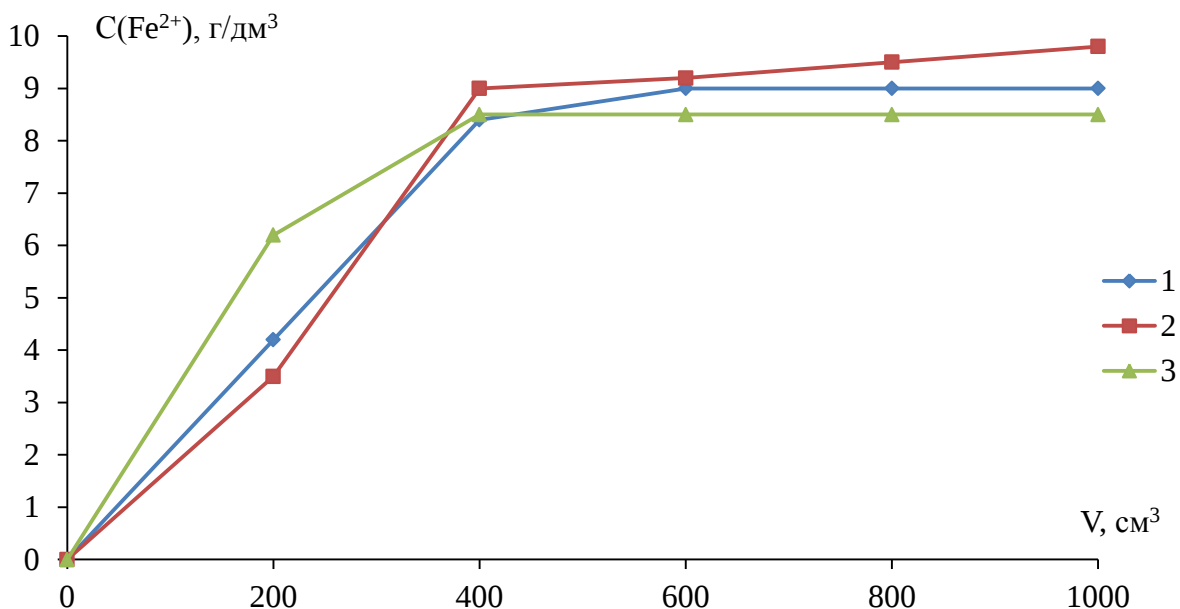


Рисунок 4.6 – Вихідні криві сорбції заліза (II) на катіоніті Dowex MAC-3 у Na^+ -формі ($V_i=20 \text{ см}^3$) без попередньої обробки (1) ($[\text{Fe}^{2+}]=9,9 \text{ г/дм}^3$), після сорбції заліза та гідролізу (1 – й цикл) ($[\text{Fe}^{2+}]=10 \text{ г/дм}^3$) (2), після повторної сорбції заліза та гідролізу (2 – й цикл) ($[\text{Fe}^{2+}]=8,5 \text{ г/дм}^3$) (3) (ПДОЄ₁=3538 мг-екв/дм³; ПДОЄ₂=3201 мг-екв/дм³; ПДОЄ₃=820 мг-екв/дм³)

Значним недоліком при застосуванні редокситів, модифікованих залізом, є складність їх регенерації після втрати відновлювальної здатності та обмеженість кількості циклів сорбції/регенерації. Це пов'язано з переходом молекул гідроксиду заліза (II) при їх гідролізі з поверхні гідроксиду заліза в пори сорбенту. При цьому в процесі накопичення $\text{Fe}(\text{OH})_2$, який із слаботорозчинного гідроксиду заліза (II), при окисленні переходить у нерозчинну $\text{Fe}(\text{OH})_3$ форму або магнетит (Fe_3O_4), відбувається зашлаковування пор сорбенту. Тому після кількох циклів регенерації іоніту суттєво змінюється його ємність по іонах заліза і відповідно, відновлювальна здатність.

Із приведених результатів (рис. 4.6) видно, що при трьох циклах сорбції іонів заліза та двох циклах його гідролізу ємність іоніту по іонам Fe^{2+} спадає з 3538 мг-екв/дм³ до 820 мг-екв/дм³, що говорить про суттєву втрату відновлювальної здатності іоніту та обмеженість фільтроциклів при його

застосуванні. Хоча з кінетичних даних відомо, що відновлювальна ємність по залізу може бути більшою, при його обробці ультразвуком. Перспективи його використання невеликі, бо застосування ультразвуку суттєво ускладнює технологічний процес.

В цілому, якщо враховувати, що при модифікації катіоніту необхідно використовувати концентровані розчини сульфату заліза (II), лужні розчини, які складно утилізувати, застосування даних сорбентів можливе лише при доочищенні води від кисню за невеликих його концентрацій, що значно підвищує термін використання іоніту.

Регенерація редокситів через ряд факторів є дуже важливою проблемою. Використання іоніту в Fe^{2+} -формі неможливо через забруднення води залізом. Відновити $\text{Fe}(\text{OH})_2$ складно. Простими реагентами такими, як бісульфіт натрію, в слабкокислому середовищі залізо майже не відновлюється. Використання більш дорогих реагентів недоцільне. Тому кращим рішенням є повторна сорбція заліза на катіоніті з послідуєчим його гідролізом. Оскільки в порах накопичуються гідроксиди і оксиди заліза, що призводить до блокування гелевих ділянок, повторення циклів регенерацій не може бути великим.

Дані по ємності іонітів в залежності від числа фільтроциклів наведені на рисунку 4.7. Окрім найбільш доступного на Україні катіоніту КУ–2–8, були використанні крупнопористі катіоніти Amberlite 252H, Purolite C150 та слабкокислотний катіоніт Dowex MAC–3.

Передбачалось, що при використанні крупнопористих катіонітів накопичення гідроксидів і оксидів заліза в порах буде менше блокувати гелеві ділянки іоніту і буде менше залежати від числа фільтроциклів. Однак, практично в усіх випадках відмічено зниження відновлювальної здатності катіонітів з числом фільтроциклів. При цьому катіоніт КУ–2–8 в ряду сильнокислотних катіонітів характеризувався більш високою ємністю на всіх фільтроциклах, а слабкокислотний катіоніт Dowex MAC–3 характеризувався найбільш високою ємністю при сорбції заліза на 1-му і 2-му фільтроциклах. На 3-му фільтроциклі його ємність значно упала, однак при кавітаційній

обробці на 4-му фільтроциклі вона зросла майже в 2,5 рази.

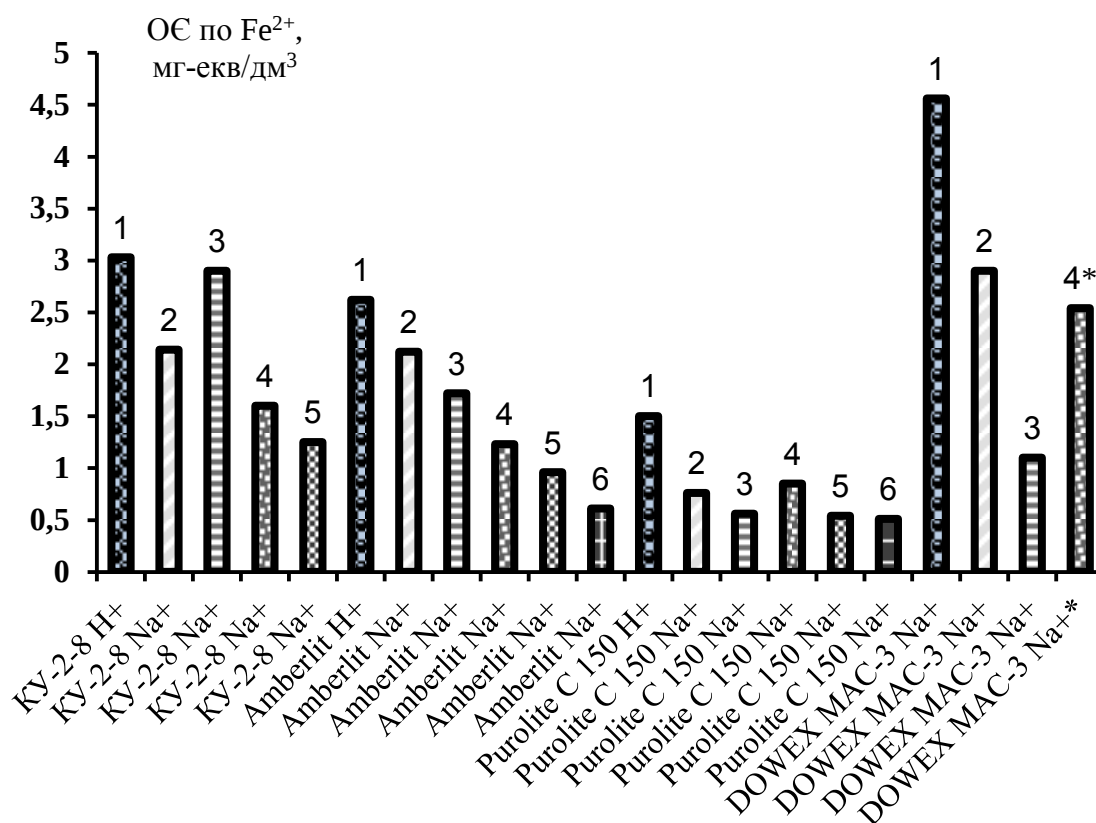


Рисунок 4.7 – Вплив кількості фільтроциклів на сорбцію заліза із 10 % розчину $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (* після кавітаційної обробки)

4.5.2 Вилучення розчинених у воді окисників за допомогою іонітів, модифікованих сульфатами

Для знекиснення води іоніти переводили в SO_3^{2-} -форму. Перевагами даних редокситів є простота їх отримання та проведення регенерації. Модифікуючий реагент, що сорбується аніонітом, після взаємодії з киснем переходить у сульфатну форму, яка залишається на іоніті. В результаті такого процесу забруднення сторонніми домішками не відбувається.

Криві сорбції сульфат-іонів на Dowex marathon WBA та AB-17-8 представлені на рис. 4.8.

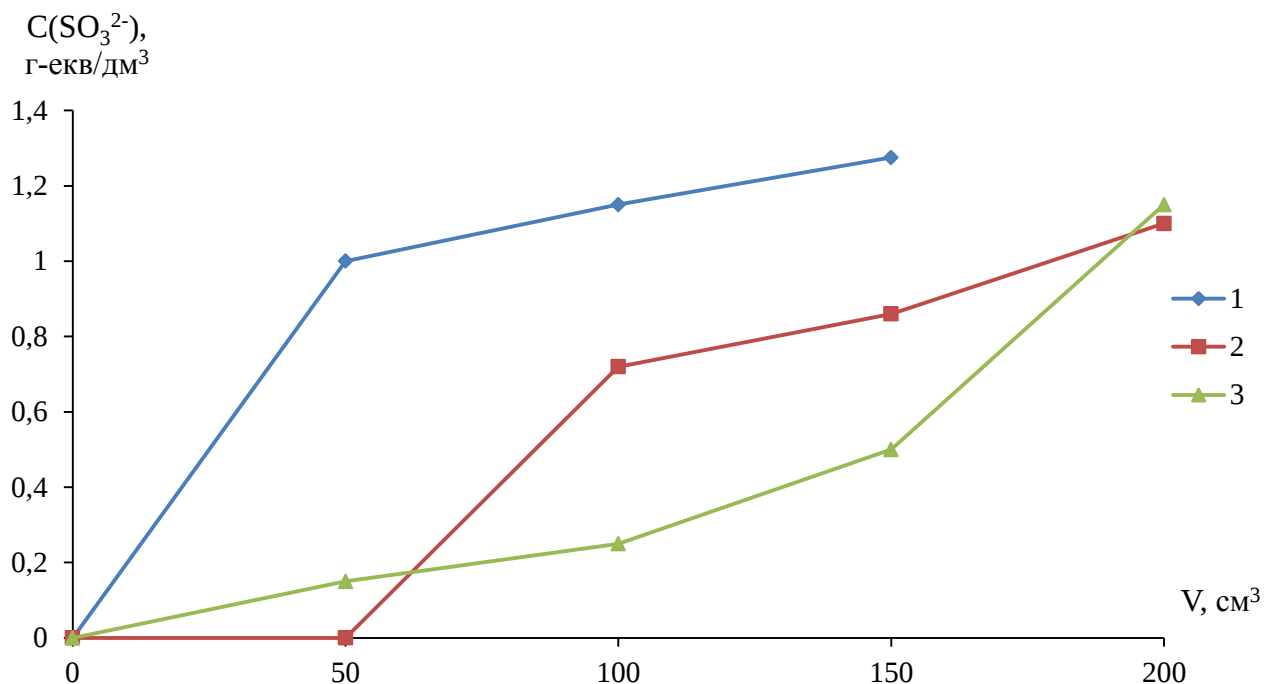


Рисунок 4.8 – Вихідні криві сорбції сульфід-аніонів на аніоніті Dowex marathon WBA ($V_i=20$ см³) у Cl^- -формі (1), АВ–17–8 ($V_i=50$ см³) у Cl^- -формі (2) та OH^- -формі (3) з 10 % розчину Na_2SO_3 (1; 2) та розчину NaHSO_3 (3) концентрацією 1,2 г-екв/дм³ (ПДОЄ₁=1187,5 мг-екв/дм³; ПДОЄ₂=2360 мг-екв/дм³; ПДОЄ₃=2450 мг-екв/дм³)

Аніоніт АВ–17–8 має більшу обмінну ємність по сульфід-іонам, ніж Dowex marathon WBA, для якого ПДОЄ=1187,5 мг-екв/дм³, об'ємом 20 см³ (рис. 4.8, крива 1). Для АВ–17–8 сорбція з розчину бісульфіту натрію майже однакова, як і при використанні 10 % розчину Na_2SO_3 (рис.4.8, крива 2,3). ПДОЄ складає 2360 мг-екв/дм³ та 2450 мг-екв/дм³ для об'єму іоніту – 50 см³.

При пропусканні рис.4.9 дистильованої (крива 1) та водопровідної (крива 2) води через 50 см³ аніоніту АВ–17–8 в сульфідній формі, ВЗ по кисню значно більша, і становить відповідно 2265,5 мг-екв/дм³ та 2128,7 мг-екв/дм³.

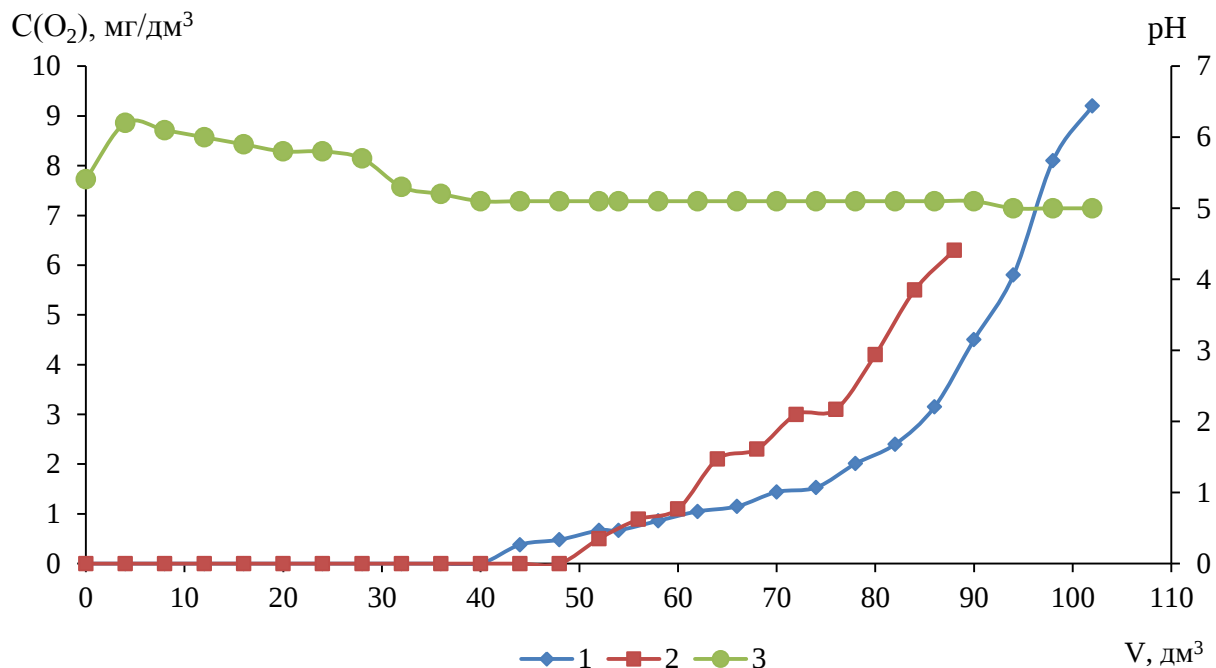


Рисунок 4.9 – Залежність концентрації кисню (1; 2) та pH (3) від об'єму пропущеної через аніоніт АВ-17-8 ($V_i = 50 \text{ см}^3$) у SO_3^{2-} -формі дистильованої (1; 3) та водопровідної (2) води ($BZ_1=2265,5 \text{ мг-екв/дм}^3$; $BZ_2=2128,7 \text{ мг-екв/дм}^3$)

З приведенного графіку можна зробити висновок, що даний редоксит має високу сорбційну здатність і довгий період утримує кисень. Проскок наступив при пропусканні 42 дм^3 дистильованої води та 51 дм^3 водопровідної води. Відновлювальна здатність по кисню відповідає обмінній ємності по сульфит-іонам.

При пропусканні дистильованої води через аніоніт АВ-17-8 у сульфитній формі, спостерігається коливання pH у межах 5–7 одиниць (рис. 4.9, крива 3).

При фільтруванні водопровідної води через аніоніт Dowex marathon WBA у SO_3^{2-} формі спостерігається коливання pH у межах 7–8 одиниць та незначне зменшення жорсткості (рис. 4.10).

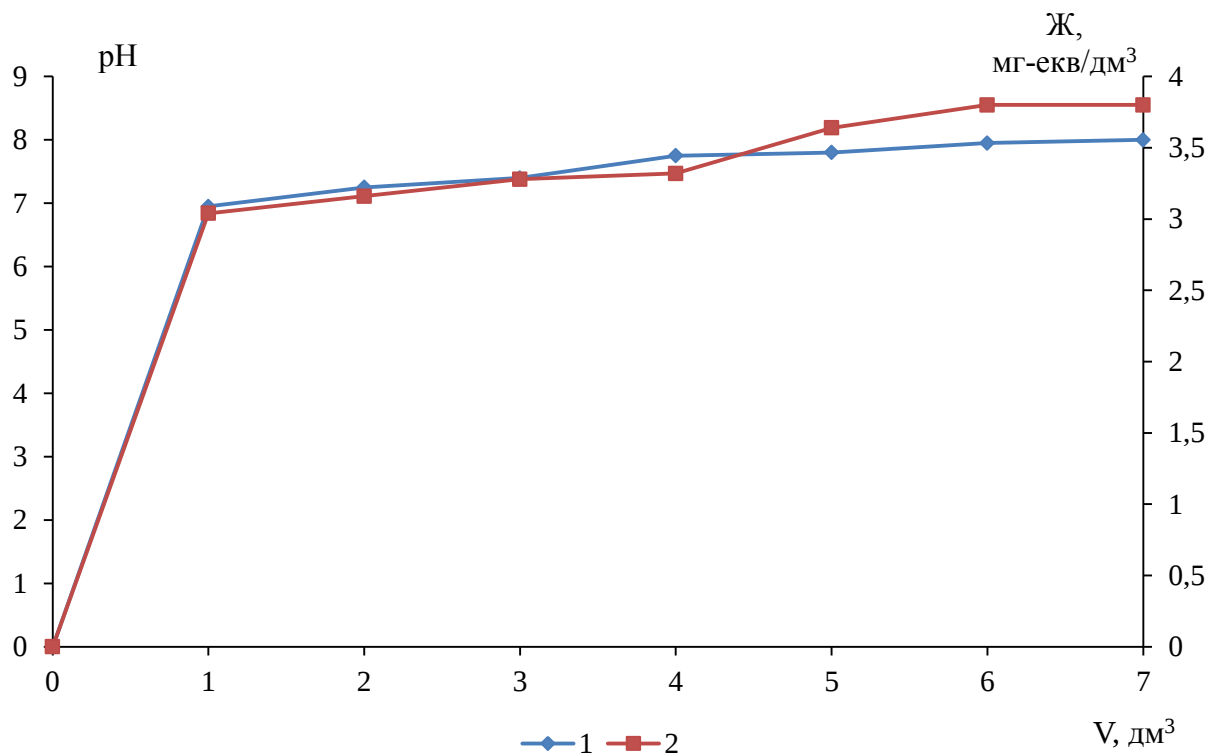


Рисунок 4.10 – Залежність pH (1) та жорсткості (2) водопровідної води від пропущеного об'єму через аніоніт Dowex marathon WBA у SO_3^{2-} -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Часто для підживлення прямоточних парових котлів використовують пом'якшену Na^+ -катіоновану воду. При цьому у воді концентрація аніонів може бути значною, що, можливо, суттєво вплине на умови використання редокситів на основі аніонітів. За певних концентрацій аніонів у воді вони можуть витіснити з аніоніту сульфід-аніони, спричинюючи зниження його відновлювальної здатності і забруднення води сульфідом.

Тому було проведено певний цикл досліджень по визначенню впливу основних аніонів, присутніх у воді, а саме: хлоридів, сульфатів та карбонатів – на процес десорбції сульфід-аніонів з аніоніту АВ-17-8. Для цього через даний аніоніт в SO_3^{2-} -формі пропускали розчин хлориду натрію різної концентрації. Після кожного циклу обробки аніоніту проводили його регенерацію 10 % розчином хлориду натрію та повторну сорбцію сульфід-іонів.

При пропусканні, через редоксит, розчину NaCl (рис. 4.11), концентрацією $54,95 \text{ мг/дм}^3$, сульфит- іони у пробах відсутні. Але одночасно відмічено коливання концентрації Cl^- -іонів (крива 1). Аналогічно процес проходить при пропусканні розчину концентрацією $166,6 \text{ мг/дм}^3$ (крива 2) та водопровідної води з вмістом хлорид іонів – $69,5 \text{ мг/дм}^3$ (крива 5).

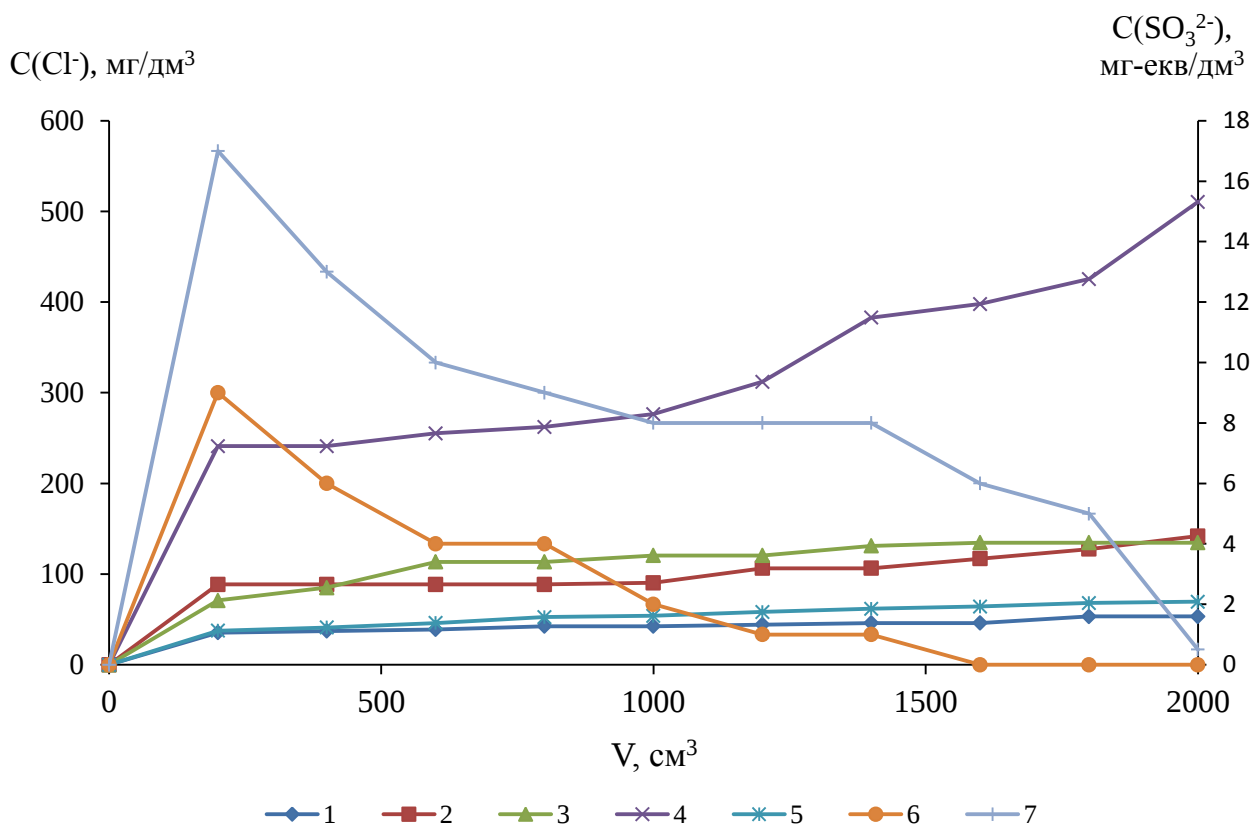


Рисунок 4.11– Залежність концентрації хлоридів (1; 2; 3; 4; 5) та сульфит-аніонів (6; 7) від пропущеного об'єму розчинів хлориду натрію (1; 2; 3; 4; 6; 7) та водопровідної води (5) при початковій концентрації хлоридів, мг/дм^3 : 54,95 (1); 69,5 (5); 166,6 (2); 407,7 (3; 6); 666,5 (4; 7), через аніоніт АВ–17–8 в SO_3^{2-} -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

При фільтруванні розчинів концентрацією $407,7 \text{ мг/дм}^3$ (крива 3; 6) та $666,6 \text{ мг/дм}^3$ (крива 4; 7), відбувається значне вимивання сульфит-іонів з поверхні редокситу, і у деяких пробах їх концентрація досягає 17 мг-екв/дм^3 .

Таке проходження процесу можна пояснити тим, що хлориди заміщають сульфит-іони на поверхні аніоніту АВ–17–8. При чому, чим більша концентрація розчину, тим більший проскок сульфит-іонів у пробі.

Відсутність сульфідів у пробах при пропусканні водопровідної води та розчину хлориду натрію концентрацією $54,95 \text{ мг/дм}^3$, $166,6 \text{ мг/дм}^3$ можна пояснити тим, що вони вимиваються у невеликій кількості та окислюються розчиненим киснем до сульфатів.

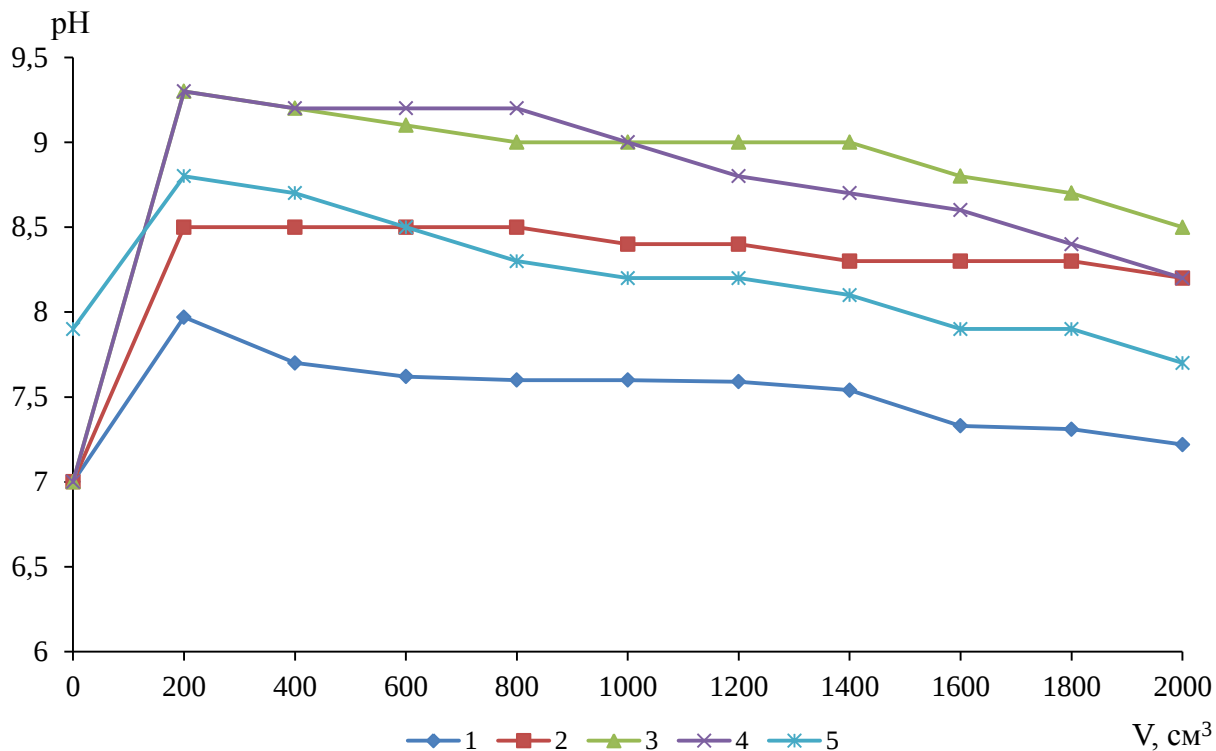


Рисунок 4.12 – Залежність рН від пропущеного об'єму розчинів хлориду натрію (1; 2; 3; 4) та водопровідної води (5) при початковій реакції середовища: 7 (1; 2; 3; 4); 7,39 (5) та концентрації хлоридів, мг/дм^3 : 54,95 (1); 69,5 (5); 166,6 (2); 407,7 (3); 666,5 (4), через аніоніт АВ –17– 8 у SO_3^{2-} -формі ($V_i=20 \text{ см}^3$)

При збільшенні концентрації розчину хлориду сульфіді вимиваються у більшій кількості і частина залишається у розчині навіть у присутності кисню, тому що його концентрація у воді обмежена.

Коливання рН розчину відбувається в межах 7,2–9,3 одиниць (рис. 4.12).

Спостерігається така залежність, чим вища концентрація хлоридів у розчині, тим більше значення рН. Таку зміну можна пояснити вилученням хлоридів з розчину за рахунок обміну на гідроксид-аніони. Це можливо, коли

при переведенні іоніту в SO_3^{2-} -форму він частково переходить в OH^- -форму. Підлучення розчину можливе за рахунок гідролізу розчину Na_2SO_3 .

Досліджуючи вплив карбонатів на процес десорбції сульфат іонів, через 20 см^3 аніоніту АВ-17-8 в SO_3^{2-} -формі пропустили розчин Na_2CO_3 концентрацією 100 мг/дм^3 . Провели регенерацію 10 % розчином хлориду натрію та повторили дослід з карбонатами – 200 та 300 мг/дм^3 . Аніоніт із Cl^- -форми переводили в сульфатну-форму 10 % розчином Na_2SO_3 .

Карбонати у пробі контролювали за зміною лужності. Процес проходить аналогічно, як у випадку з хлоридами: при пропусканні розчинів з лужністю $1,62 \text{ ммоль-екв/дм}^3$ та $3,4 \text{ ммоль-екв/дм}^3$ сульфати у розчині відсутні, при $4,5 \text{ ммоль-екв/дм}^3$ в деяких пробах досягає 6 мг-екв/дм^3 (рис. 4.13, крива 4).

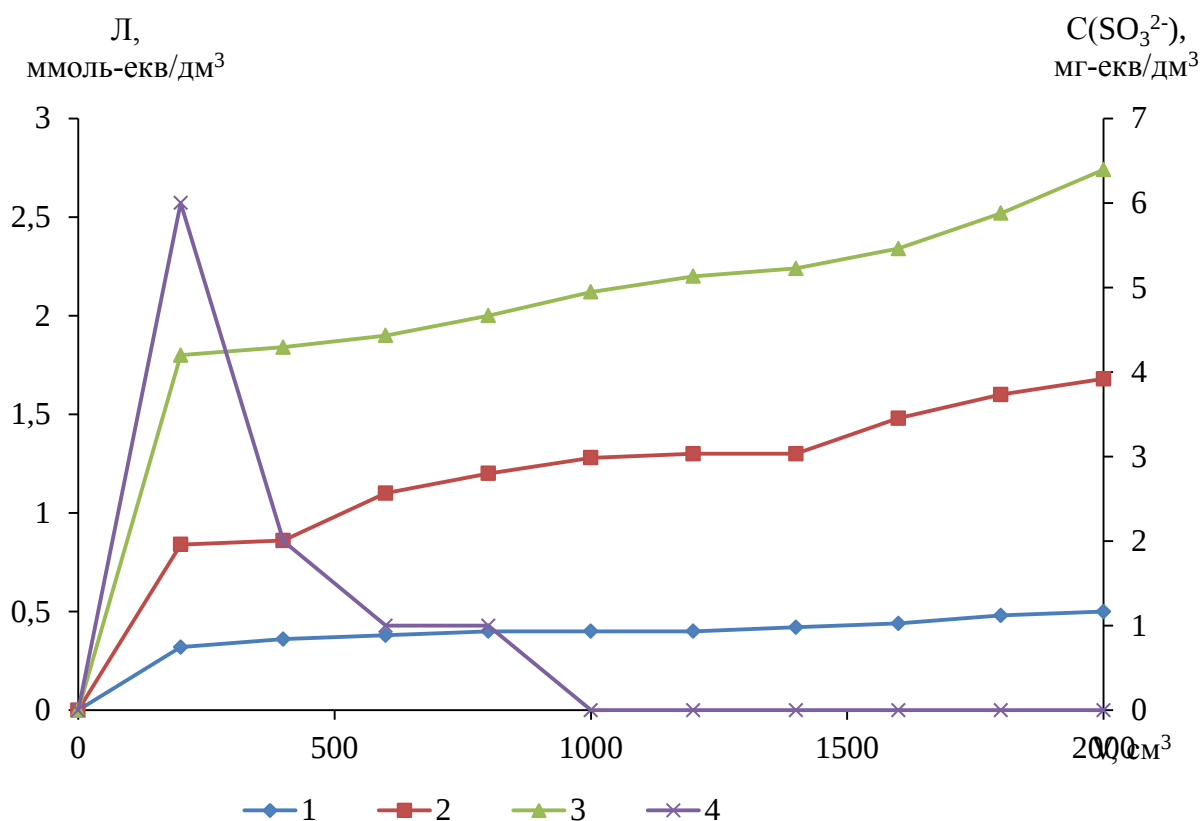


Рисунок 4.13 – Залежність лужності (1; 2; 3) та концентрації сульфат-аніонів (4) від пропущеного об'єму розчинів карбонату натрію при початковій лужності, ммоль-екв/дм^3 : 1,6 (1); 3,4 (2); 4,5 (3; 4), через аніоніт АВ-17-8 у SO_3^{2-} -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Одночасно відбувається сорбція карбонатів на іоніті, що доводить зменшення лужності у пробах в порівнянні з вихідним розчином та рН.

У даному випадку при обробці аніоніту розчином гідрокарбонату зміна рН їх середовища, при фільтруванні через іоніт практично не відбувається і тримається на рівні 7 – 8 (рис.4.13)

Вплив сульфат іонів досліджували з використанням розчину Na_2SO_4 , концентрацією 36,7; 56,1; 149,4; 171,1 та 278,8 мг/дм³, пропускаючи через аніоніт АВ–17–8 в SO_3^{2-} формі. Після кожного циклу аніоніт використовували повторно, регенеруючи 10 % розчином NaCl , та переведенням його у сульфітну форму.

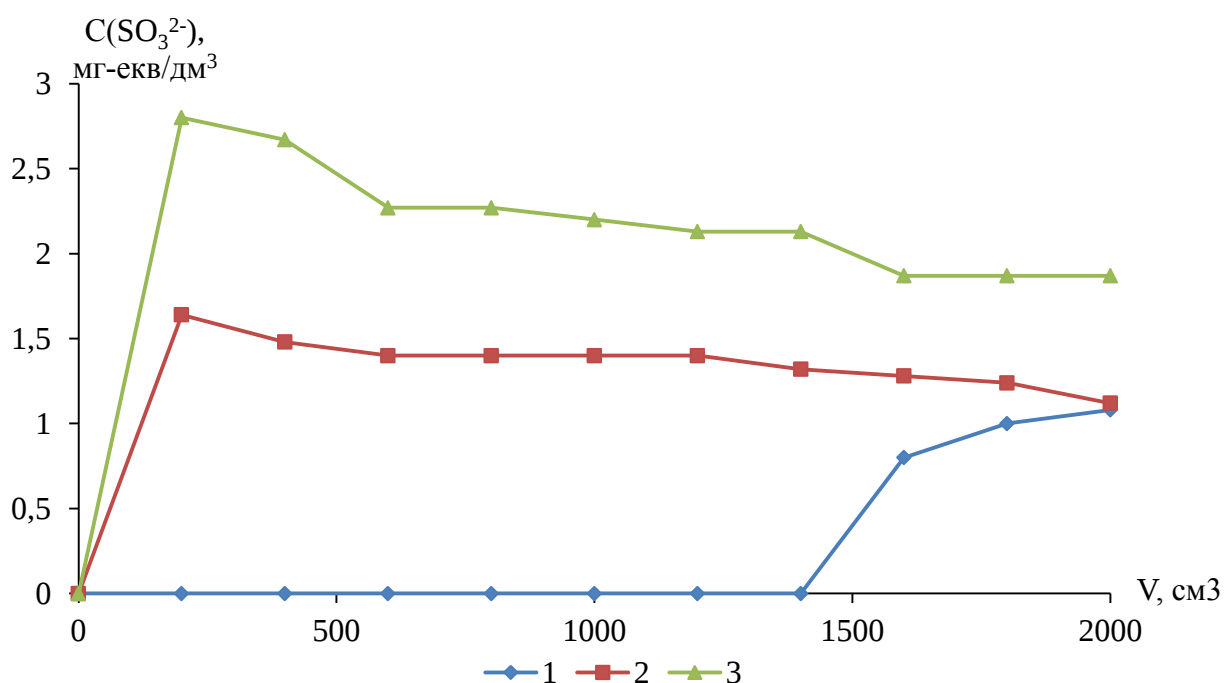


Рисунок 4.14– Залежність концентрації сульфат-аніонів від пропущеного об'єму розчинів сульфату натрію при початковій концентрації, мг/дм³: 149,4 (1); 171,1 (2); 278,8 (3), через аніоніт АВ–17–8 в SO_3^{2-} -формі ($V_i = 20$ см³)

При пропусканні розчину сульфату натрію концентрацією 36,7 мг/дм³ та 56,1 мг/дм³ сульфат-іони у пробах, об'ємом 200 см³, відсутні. При збільшенні концентрації сульфатів відбувається десорбція сульфат-іонів із поверхні аніоніту (рис. 4.14).

Одночасно відбувається процес сорбції сульфат-іонів із розчину, які заміщають сульфід-іони на поверхні аніоніту (рис. 4.15).

Спостерігається така залежність: при збільшенні концентрації сульфат-іонів у вихідному розчині відбувається збільшення концентрації сульфідів та підвищення рН середовища. Це доводить проходження процесу заміщення сульфідів на поверхні аніоніту сульфат-іонами.

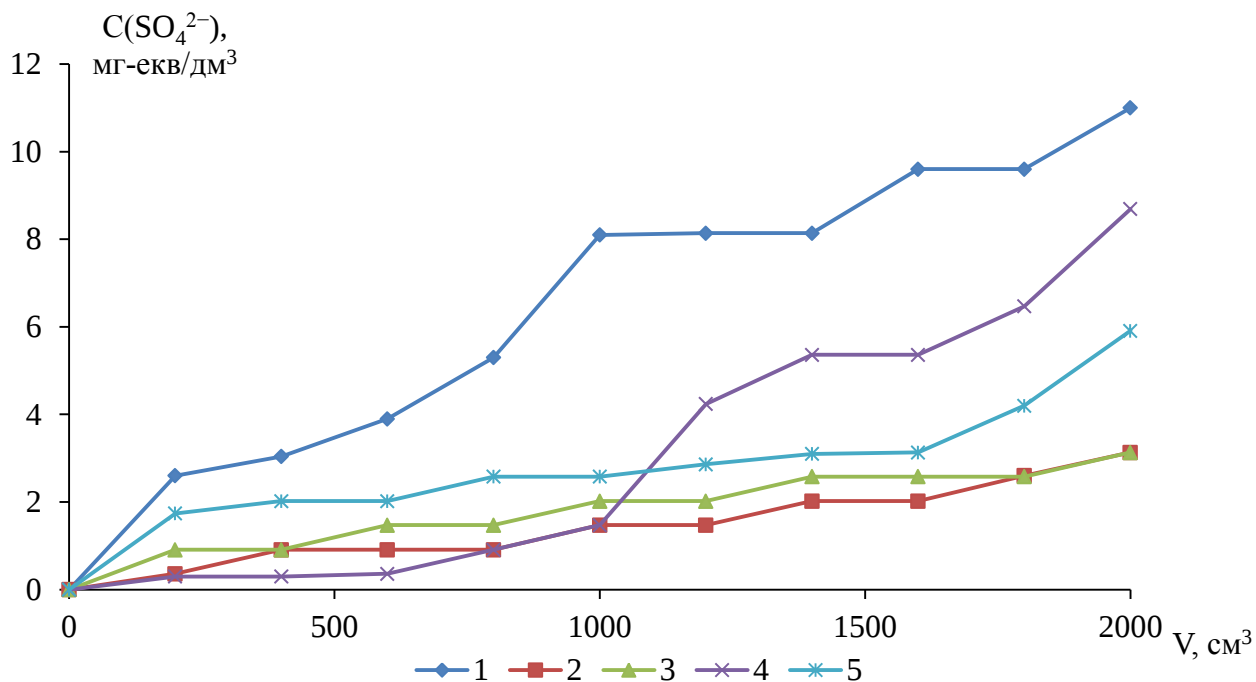


Рисунок 4.15 – Залежність концентрації сульфатів від пропущеного об'єму розчинів сульфату натрію при початковій концентрації, мг/дм³: 36,7 (1); 56,1(2); 149,4 (3); 171,1 (4); 278,8 (5), через аніоніт АВ–17–8 у SO_3^{2-} -формі ($V_i=20 \text{ см}^3$)

З проведених досліджень можна зробити висновок, що використовувати редоксит на основі аніоніту АВ–17–8 у сульфідній формі для знекиснення високомінералізованих вод не можна без попередньої підготовки, так як це призведе до вторинного забруднення сульфід-іонами. Особливо впливають на процес десорбції сульфат-іони, так як при концентрації 149,4 мг/дм³ відбувається значне вимивання сульфідів. Тому перед процесом знекиснення вода повинна проходити додаткову обробку для вилучення хлоридів, сульфатів та карбонатів.

Згідно з існуючими уявленнями, двохзарядні аніони мають вищу селективність у порівнянні з однозарядними. Тому вищої ємності аніонів по сульфїт-іонам можна досягти при використанні їх у хлоридній формі. З іншого боку при окисненні сульфїтів вони переходять у сульфати, які, власне, заміщують перші в сорбційному об'ємі. Тобто, при вилученні кисню аніоніт за низької мінералізації води фактично переходить з SO_3^{2-} - у SO_4^{2-} - форму. Але можна допустити, що при обробці аніоніту в сульфатній формі розчином Na_2SO_3 , внаслідок вищої селективності іоніту по SO_4^{2-} , сорбція сульфїт-аніонів може виявитися нижчою, ніж при використанні аніоніту в Cl^- -формі. Для цих обставин було вивчено процеси переведення аніоніту АВ-17-8 у сульфїтну форму при застосуванні його в хлоридній та сульфатній формах.

Для дослідження сорбції сульфїт-іонів на аніоніті АВ-17-8 використовували 5, 10 та 15 % розчини Na_2SO_3 . Результати приведені на рис. 4.16.

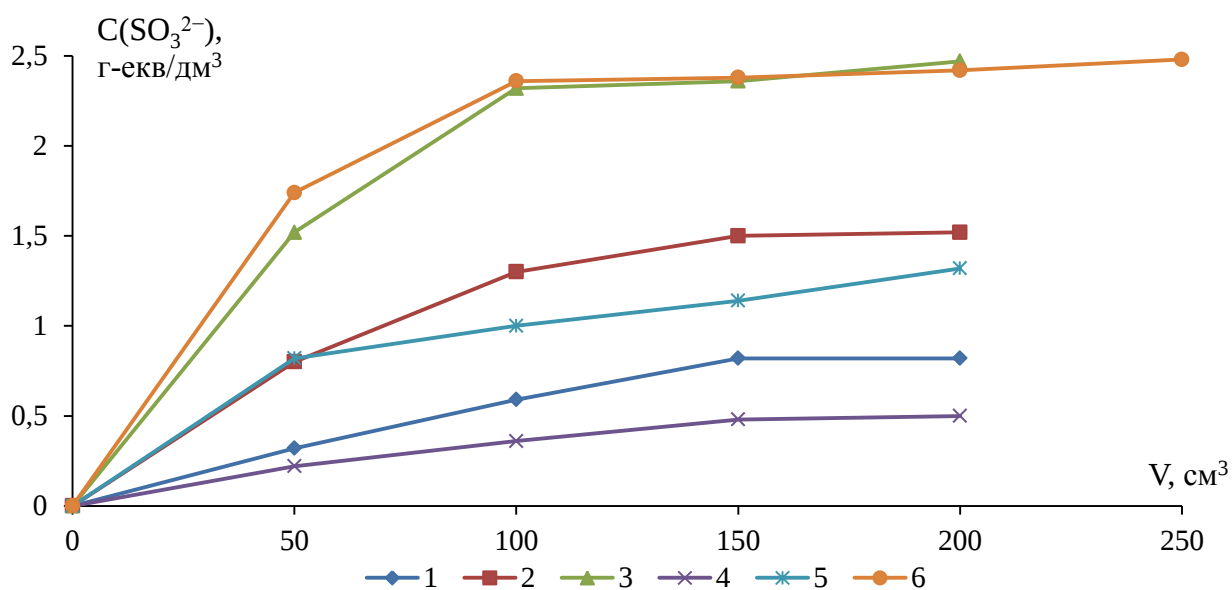


Рисунок 4.16 – Вихідні криві сорбції сульфїт-іонів на аніоніті АВ-17-8 в Cl^- -формі (1; 2; 3) та SO_4^{2-} -формі (4; 5; 6) при пропусканні 5 % (1; 4); 10 % (2; 5) та 15 % (3; 6) розчинів Na_2SO_3 (ПДОЄ₁=1825 мг-екв/дм³; ПДОЄ₂=2800 мг-екв/дм³; ПДОЄ₃=3125 мг-екв/дм³; ПДОЄ₄=1100 мг-екв/дм³; ПДОЄ₅=2500 мг-екв/дм³; ПДОЄ₆=2550 мг-екв/дм³)

Як видно з рис. 4.16, ємність аніоніту по сульфїт-аніонам, головним чином, залежить від концентрації розчину і мало залежить від початкової форми аніоніту. Збільшуючи концентрацію до 15 %, обмінна ємність становить 3125 мг-екв/дм³ для Cl⁻-форми (крива 3) та 2550 мг-екв/дм³ для сульфатної форми (крива 6).

Можна зробити висновок, що при використанні розчину невеликої концентрації сорбція сульфїт-іонів відбувається у межах обмінної ємності іоніту, і ПДОЄ=1825 мг-екв/дм³ для аніоніту в Cl⁻-формі (крива 1) та ПДОЄ=1100 мг-екв/дм³ для аніоніту в SO₄²⁻-формі (крива 4). Аномально високу ємність аніоніту при збільшенні концентрації розчину можна пояснити надеквівалентною сорбцією. Так як у концентрованих розчинах завжди більша концентрація недисоційованих молекул, що сприяє проникненню коіонів в іоніт. При цьому ємність аніоніту збільшується до 2800 мг-екв/дм³, для аніоніту в хлор формі (крива 2) та 2500 мг-екв/дм³ для аніоніту в сульфатній формі (крива 4) при пропусканні 10 % розчину. Очевидно, що процес регенерації в основному визначається концентраційним фактором, а не селективністю іоніту. Тому в даному випадку ефективність сорбції не залежить від початкової форми іоніту.

В цілому, виходячи з приведених результатів досліджень, можна рекомендувати проводити регенерацію аніоніту АВ-17-8 в одну стадію, без переведення в хлор-форму, так, як і в сульфатній формі, ємність іоніту по сульфїтам є досить високою. Це дасть можливість повторно використовувати іоніт та уникнути додаткових витрат реагентів, що зменшить експлуатаційні витрати.

Висновки до розділу 4

1. Показано, що корозійна активність води збільшується зі збільшенням рівня мінералізації при підвищенні солемісту від 0 до 100 г/дм³ і в більшій мірі впливає на корозію кольорових металів і в меншій мірі на корозію сталі, що обумовлене руйнуванням оксидної плівки на поверхні кольорових металів за рахунок підвищення електропровідності розчинів.

2. Встановлено, що швидкість корозії металів сталі Ст3, міді М2 і латуні Л62 у мінералізованих водах з нейтральним середовищем, головним чином, визначається вмістом кисню у воді та залежить від температури.

3. Встановлено, що інгібітори-пасиватори фосфонати, поліфосфонати та ін., які ефективно захищають метали від корозії в прісній аерованій воді (водопровідна та артезіанська вода), є стимуляторами корозії в розчинах з підвищеним солевмістом, а інгібітори адсорбційного типу можуть бути ефективними лише при високих концентраціях – 25–50 мг/дм³.

4. Визначено вплив сульфіту натрію на швидкість корозії металів у сольових розчинах і показано, що даний реагент забезпечує ефективний захист металів від корозії внаслідок деаерації води за рахунок відновлення кисню.

5. Досліджено вплив способу модифікації катіонітів сполуками заліза (II) на їх відновлювальну здатність при знекисненні води. Вивчено вплив складу води та способу модифікування катіонітів на десорбцію заліза.

6. Оцінено залежність сорбційної здатності аніоніту АВ–17–8 та Dowex marathon WBA по SO_3^{2-} аніонах від форми аніоніту, концентрації та складу розчинів сульфіту та бісульфіту натрію. Показано, що при використанні концентрованих розчинів Na_2SO_3 (5–10 %) аніоніти в сульфітній формі мають більшу обмінну ємність в порівнянні з аніонітами в хлоридній формі.

7. Визначено залежність ВЗ аніоніту АВ–17–8 у сульфітній формі від характеристик води. Оцінено вплив концентрації хлоридів, карбонатів та сульфатів у воді, яку використовують для знекиснення, на десорбцію сульфіт-аніонів з аніоніту АВ–17–8 та його відновлювальну здатність.

ВИСНОВКИ

1. Вивчено вплив реагентів (поліфосфатів, фосфонатів та поліакрилатів) на стабільність прісних вод щодо осадковідкладень при температурах до 100 °С. Показано, що найефективнішими антискалантами є фосфонові кислоти ОЕДФК та НТМФК.

2. Розроблено нові високоосновні стабілізатори накипоутворення на основі нітрилдимителенсульфонатів та метиленсульфонатів, які утворюють 6- та 8-членні хелатні комплекси, подібні до ОЕДФК та НТМФК, і не поступаються за своєю ефективністю фосфонатним інгібіторам.

3. Визначено ефективність інгібіторів осадковідкладення в концентрованих розчинах сульфату кальцію. Показано, що високу ефективність в даних розчинах забезпечують НТМФК та поліакрилат – гіпан.

4. Створено композиції на основі фосфонатів або сульфоналів та сірчаної кислоти, які забезпечують високу стійкість до осадкоутворення в шахтних водах з жорсткістю до 14 мг-екв/дм³ та лужністю до 16 мг-екв/дм³ при температурах до 100 °С. Концентрація H₂SO₄ не перевищує 2–3 мг-екв/дм³, доза інгібітора < 5 мг/дм³.

5. Вивчено вплив поліфосфатів, фосфонатів та синтезованих сульфонатів на корозійну активність води. Визначено вплив на корозійні процеси іонів металів та їх композицій з поліфосфатами, фосфонатами, фосфінатами та сульфонатами. Визначено умови ефективного захисту металів від корозії.

6. Вивчено корозійні процеси чорних та кольорових металів у воді при підвищеній мінералізації. Показано, що зростання солевмісту у воді в більшій мірі активує корозію міді та латуні в порівнянні із нелегованою сталлю. Швидкість корозії в значній мірі визначається вмістом кисню у воді.

7. Встановлено, що інгібітори-пасиватори фосфонати, поліфосфонати та ін., які ефективно захищають метали від корозії в прісній аерованій воді (водопровідна, артезіанська вода), є стимуляторами корозії в розчинах з підвищеним солевмістом, а інгібітори адсорбційного типу можуть бути ефективними лише при високих концентраціях – 25–50 мг/дм³.

8. Досліджено вплив способу модифікації катіонітів сполуками заліза (II) на їх відновлювальну здатність при знекисненні води. Вивчено вплив складу води та способу модифікування катіоніту на десорбцію заліза.

9. Оцінено залежність сорбційної здатності аніоніту АВ–17–8 та Dowex marathon WBA по SO_3^{2-} -аніонах від форми аніоніту, концентрації та складу розчинів сульфіту та бісульфіту натрію. Показано, що при використанні концентрованих розчинів Na_2SO_3 (5–10 %) аніоніти в сульфатній формі мають обмінну ємність близьку до аніонітів в хлоридній формі.

10. Визначено залежність відновлювальної здатності аніоніту АВ–17–8 у сульфідній формі від характеристик води. Оцінено вплив концентрації хлоридів, карбонатів та сульфатів у воді, яку використовують для знекиснення, на десорбцію сульфід-аніонів з аніоніту АВ–17–8 та його відновлювальну здатність.

Список використаної літератури

1. Гомеля М.Д. Оцінка ефективності редокситів, отриманих на основі слабокислого катіоніту DOWEX MAC-3 сполуками заліза/ М.Д. Гомеля, Т.А. Корда (**Т.А. Оверченко**), Ю.В. Носачова, Т.В. Потильчак// Восточно-европейский журнал передовых технологий. — 2015. — 5/6(77). — С.34-38. (Входить до наукометричної бази Scopus.)
2. Гомеля Н.Д. Разработка ингибиторов накипеобразования и коррозии латуни меди для водооборотных систем АЭС/ Н.Д. Гомеля, Ю.А. Омельчук, Т.А. Незвиская (**Т.А. Оверченко**)// Научно-технический сборник “Экология и атомная энергетика” — 2009. — № 1(24). — С.114-117. (Закордонне видання)
3. Гомеля Н.Д. Разработка ингибиторов коррозии стали для замкнутых систем, водооборотных систем/ Н.Д. Гомеля, Ю.А. Омельчук, Т.А. Незвиская (**Т.А. Оверченко**)// Збірник наукових праць СНУЯЕ та П. — 2006. — Вип.22. — С.119-126.
4. Гомеля Н.Д. Влияние основных реагентов на коррозию стали в воде при повышенных температурах/ Н.Д. Гомеля, Ю.А. Омельчук, Т.А. Незвиская (**Т.А. Оверченко**)// Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2007. — № 6. — С.57-60.
5. Гомеля М.Д. Інгібітори корозії для закритих систем вода-сталь/ М.Д. Гомеля, Ю.А. Омельчук, Т.А. Незвиська (**Т.А. Оверченко**)// Вісник НТУУ «КПІ». Серія “Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження”. — 2008. — № 2. — С.64-69.
6. Гомеля Н.Д. Применение ингибиторов накипеобразования и коррозии металлов для водооборотных систем АЭС/ Н.Д. Гомеля, Т.А. Незвиская (**Т.А. Оверченко**), Ю.А. Омельчук, С.С. Ставская// Экотехнологии и ресурсозбережение. — 2009. — № 5. — С.45-49.
7. Гомеля М.Д. Стабілізатори, інгібітори накипоутворення та корозії конструкційних матеріалів водооборотних систем АЕС/ М.Д. Гомеля, Т.А. Незвиська (**Т.А. Оверченко**), А.Л. Литвин, Д.Ю. Кривенко,

М.С. Мальований// Вісник КНУ ім. М. Остроградського.—2010.—№ 6.— С.157-159.

8. Гомеля Н.Д. Разработка ингибиторов накипеобразования и коррозии латуни меди для водооборотных систем АЭС/ Н.Д. Гомеля, Т.А. Незвиская (**Т.А. Оверченко**), Ю.А. Омельчук, С.С. Ставская// Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості.—2009.—№ 1(29).—С.22-28.

9. Гомеля Н.Д. Оценка эффективности методов стабилизационной обработки шахтной воды (шахта им. М. Горького, г. Донецк)/ Н.Д. Гомеля, Т.А. Корда (**Т.А. Оверченко**), Ю.В. Носачова, М.М. Шуриберко, Т.В. Потильчак// Вода і водоочисні технології.—2016.—№1(18).—С.31-38.

10. Незвиська Т.А. (**Оверченко Т.А.**) Стабілізаційна обробка води для замкнених систем/ Т.А. Незвиська (**Т.А. Оверченко**), І.М. Гомеля, А.В. Овсяник// „Упаковка”: міжнар. наук. техн. конф., 12-16 вересня 2005 р.: Зб. наук. статей. - Алушта, АР Крим, 2005.— № 3.— С.42-51.

11. Незвиська Т.А. (**Оверченко Т.А.**) Стабілізаційна обробка води/ Т.А. Незвиська (**Т.А. Оверченко**)// «Екологія. Людина. Суспільство»: IX міжнар. наук. техн. конф. студ., асп. і молодих вчених, 17—19 травня 2006: тези доп. - Київ: НТУУ “КПІ” Бенатов Д.Е., 2006.— С.154.

12. Незвиська Т.А. (**Оверченко Т.А.**) Оцінка ефективності пасиваторів при зниженні корозійної агресивності води по відношенню до сталі/ Т.А. Незвиська (**Т.А. Оверченко**), О.І. Павлюченко// «Екологія. Людина. Суспільство»: X міжнар. наук. техн. конф. студ., асп. і молодих вчених, 16—21 травня 2007: тези доп. — Київ: НТУУ “КПІ” Бенатов Д.Е., 2007.— С.136.

13. Незвиська Т.А. (**Оверченко Т.А.**) Влияние основных реагентов на коррозию стали в воде при повышенных температурах/ Т.А. Незвиська (**Т.А. Оверченко**), Ю.В. Ковбасюк// «Екологія. Людина. Суспільство»: X міжнар. наук. техн. конф. студ., асп. і молодих вчених, 16—21 травня 2007: тези доп. - Київ: НТУУ “КПІ” Бенатов Д.Е., 2007.—С.137.

14. Незвиська Т.А. (**Оверченко Т.А.**) Влияние ингибиторов коррозии на сталь в воде при повышенных температурах/ Т.А. Незвиська (**Т.А. Оверченко**)// «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку»: III міжнар. наук. техн. конф., 18 квітня 2008: мат. конф. — Ірпінь, 2008. — С. 56-57.

15. Гомеля Н.Д. Разработка ингибиторов коррозии стали для замкнутых водооборотных систем/ Н.Д. Гомеля, Т.А. Незвиская (**Т.А. Оверченко**), Ю.А. Омельчук// «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов»: XVI міжнар. наук. техн. конф., 12—15 травня 2008: тези доп. — Харків, 2008 — С.110-112.

16. Незвиская Т.А. (**Оверченко Т.А.**) Экологическая безопасность эксплуатации водооборотных систем АЭС за счет применения ингибиторов накипеобразования и коррозии металлов/ Т.А. Незвиская (**Т.А. Оверченко**), Тан Джуй// «Екологія. Людина. Суспільство»: XII міжнар. наук. техн. конф. студ., асп. і молодих вчених, 13—17 травня 2009: тези доп. — Київ: НТУУ “КПІ” Бенатов Д.Е., 2009. — С.178.

17. Гомеля М.Д. Стабілізатори, інгібітори накипоутворення й корозії міді для водооборотних систем АЕС/ М.Д. Гомеля, Т.А. Незвиська (**Т.А. Оверченко**)// “Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування”: I Міжнародний конгрес, 28–29 травня 2009: тези доп. — Львів, 2009. — С.30-31.

18. Незвиская Т.А. (**Оверченко Т.А.**) Ингибиторы и стабилизаторы коррозии латуни меди для водооборотных систем АЭС/ Т.А. Незвиская (**Т.А. Оверченко**), В.Ф. Жакун// «Екологія. Людина. Суспільство»: XIII міжнар. наук. техн. конф. студ., асп. і молодих вчених, 19—23 травня 2010: тези доп. — Київ: НТУУ “КПІ” Бенатов Д.Е., 2010. — С.219-220.

19. Незвиская Т.А. (**Оверченко Т.А.**) Обеспечение экологической безопасности эксплуатации водооборотных систем АЭС за счет применения ингибиторов накипеобразования и коррозии металлов/ Т.А. Незвиская

(**Т.А. Оверченко**), М.В. Побережний// «Обладнання хімічних виробництв і підприємств будівельних матеріалів»: XIV Всеукраїнська міжнар. наук. техн. конф. студ., асп. і молодих вчених, 21–24 квітня 2014: тези доп. - Київ: НТУУ “КПІ”, 2014.—С.174.

20. Незвиська Т.А. (**Оверченко Т.А.**) Стабілізатори, інгібітори корозії міді для водооборотних систем АЕС/ Т.А. Незвиська (**Т.А. Оверченко**), М.В. Побережний// «Екологія. Людина. Суспільство»: XVII міжнар. наук. техн. конф. студ., асп. і молодих вчених, 21–25 травня 2014: тези доп. - Київ: НТУУ “КПІ” Бенатов Д.Е., 2014.—С.117.

21. Шуриберко М.М. Оцінка корозійної агресивності води та її стабільності щодо накипоутворення/ М.М. Шуриберко, М.Д. Гомеля, Т.А. Корда (**Т.А. Оверченко**)// «Екологія. Людина. Суспільство»: XIX міжнар. наук. техн. конф. студ., асп. і молодих вчених, 12–13 травня 2016: тези доп.— Київ: НТУУ “КПІ” Бенатов Д.Е., 2016.—С.138.

22. Потильчак Т.В. Дослідження ефективності редокситу на основі аніоніту АВ–17–8 в сульфідній формі/ Т.В. Потильчак, М.Д. Гомеля, Т.А. Корда (**Т.А. Оверченко**)// «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: XI міжнар. наук. техн. конф., 10–22 травня 2016: мат. конф.— Миколаїв, 2016.—С.77-79.

23. Шуриберко М.М. Оцінка корозійної агресивності води та стабільності щодо накипоутворення/ М.М. Шуриберко, М.Д. Гомеля, Т.А. Корда (**Т.А. Оверченко**)// «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: XI міжнар. наук. техн. конф., 10–22 травня 2016: мат. конф.— Миколаїв, 2016.—С.95-97.

24. Kuznetsov Yu Organic inhibitors of corrosion of metals/ Yu Kuznetsov// Plenum Press. New York and London.—1996.— P.225-246.

25. Guo Yong Применение ингибитора коррозии в циркуляционной системе водяного охлаждения/ Yong Guo, Hong Zhang, Hongbing Li, Luhua Geng// Gongyeshui chuli-Ind. Water Treat.— 2006.—26. № 4.— С.84-87.

26. Пат. 6083403, США, МПК⁷ С 02 F 5/14, А. № 09/ 186592. Stabilized substituted aminomethaul-1,1-diphosphonic acid N-oxides and use thereof in preventing scale and corrosion/ Nalco Chemichal Co, Tang Jiansheng, Kamrath Michael. – заявл. 05.11.1998; опубл. 04.07.2000; НПК 210/700 Англ.

27. Пат. 6099755 США, МПК⁷ С 09 К 3/32, № 09/ 23772. Method and composition for inhiging scale and controlling corrosion in cooling water system/ Betzdearborn Inc., Kessler Stephen M., Freese Donald T. – заявл. 26.01.1999; опубл. 08.08.2000; НПК 252/389.2. Англ.

28. Заявка 1149833 ЕПФ, МПК⁷ С 07 D 277/ 04, № 01303707; Sulfidamidocarboxylic acids used as corrosion inhibitors/ Nippon Shokubai Co., Ltd Oda Yoshinisha. – заявл. 24.04.2001; опубл. 31.10.2001. Англ.

29. Пат. 2212474, Россия, МПК⁷ С 23 F 14/02, № 2001132538/ 02. Состав для ингибирования солеотложений, коррозии и отмывки оборудования в системах оборотного водоснабжения/ ОАО "Череповецкий "АЗОТ", Ильин В.А., Жаворонкова И.Е., Курятинкова В.М. и др. – заявл. 03.12.2001; опубл. 20.09.2003. Рос.

30. Patent number: 5578246, USA, Current International Class: С 23 F 510, Appl. No.: 08/317,133. Corrosion inhibiting compositions for aqueous systems/ Edward S. Beard wood. - Filing date: Oct 3, 1994; lissue date: Nov 26, 1996.

31. Пат. 2254399, Россия, МПК⁷ С 23 F 11/14, № 2004117938/02. Состав для защиты металлов от коррозии и обложений/ Гаврилов Н.Б. № 2004117938/02; – заявл. 16.06.2004; опубл. 20.06.2005 Рос.

32. Пат. 687272 Україна, МПК⁷ С 02 F 1/64, № 2003109227. Інгібітори корозії та солевідкладення (вар-ти)/ Товариство з обмеженою відповідальністю «Северодонецький завод реагентів і водоочистного устаткування», Івонін М.В.,Заволокін В.І., Шукайло Б.М. – заявл. 13.10.2003; опубл. 16.008.2004. Укр.

33. Заявка 2846670 Франция, МПК⁷ С 23 F 11/10, №0213880, Composition inhibitrice d'entartrage et de corrosion de circuits d'eouc/ Concorde Chimie SA, Moran Francis. - заявл. 06.11.2002, опубл. 07.05.2004. Фр.

34. Kuznetsov Yu.I. The combined of phosphonate inhibitors with oxidizers/ Yu.I. Kuznetsov, G.V. Zinchenko, V.A. Isaev // EUROCORR 2003: The European Corrosion Congress "Bridge between Academie and Indastry", Budapest, Sept. 28 - Oct. 2, 2003: Abstract. Budapest. EFC.–2003.–С.28.

35. Аришкевич А. М. Водопідготовка обратных промышленных вод бессточной системы водо забезпечення/ А. М. Аришкевич, И.В. Васильева, В.П. Тысячный, В.С. Баркалов, И.С. Щеголова, М.А. Ткач// Мир техн. и технол.– 2003.– №6.– С.68-69.

36. Zhang Lan-cui Гетерополисоли со структурой Кеггина как ингибиторы коррозии. Lan-cui Zhang, Li Xiao-hui, Yuan-perg Gu, Zhang, Xu Peng-fei Bing (Dept. of Chem., Liaoning Normal Univ., Dalian 116029, China). Liaoning shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban = J. Liaoning Norm. Univ. Natur. Sci.–2003.–26. №4.– С.404-406.

37. Пат. 6646082, США, МПК⁷ С 08 F 122/40, А. № 10/234917. Corrosion inhibiting compositions/ Rohm and Haas Co, Ghosh Tirthankar, Hann William M.. –Заявл. 04.09.2002, опубл. 11.11.2003; НПК 526/262. Англ.

38. Куш А.В. Новый фосфорорганический ингибитор коррозии с бактерицидным действием для водооборотных систем охлаждения/ А.В. Куш, Н.Д. Гомеля, С.С. Ставская // Химия и технология воды. 2004.–26, №1.– С.89–94.

39. Заявка 1340840 ЕВП, МПК⁷ С 23 F 11/12, А. № 030036859, Organic corrosion inhibitors and corrosion control methods for water systems/ Organo Corp. Tokyo 136 - 8631, Someya Shintaro, Thuji Masato Takashi Hiroshi. – Заявл. 18.02.2003; Оpubл. 03.09.2003. Англ.

40. Катинбаева Р.А. Ингибирующее действие модифицированных силикополифосфатов на коррозию металлов в нейтральных водных средах/ Р.А. Катинбаева, С.М. Мареновая, В.И. Капранова, У. Ж. Джусибеков (Др.-т хим. Наук им. Ф.Б. Берктурова НАН Республики Казахстан)// 17 Менделеевський съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сентября, 2003: Тезисы докладов 3. Материалы и нанотехнології. Казань. Типогр. "Центр операт. печ.".–2003.–С.178.

41. Пат. 58231, Україна, МПК⁷ C 23 F 11/00, №2002108681, Інгібітор корозії маловуглецевої сталі для замкнутих систем водного охолодження/ Нац. техн. ун-т України "Київ. Політехн. Ін-т", Несторенко С.А., Донченко М.І., Срібна О.Г. - заявл. 31.10.2002; опубл. 15.07.2003. Укр.
42. Пат. 6585933, США, МПК⁷ C 23 F 1110, А. №09/303596, Method and composition for inhibiting corrosion in aqueous systems/ BetzDearborn, Inc., William C. Ehrhardt, Longchun Cheng, Dawn Stasney and etc. – заявл. 3.05.1999; опубл. 1.07.2003; НПК 422/16. Англ.
43. Zeinalov S.D. Synthesis salts of alkylaromatic sulphoacids on different hydrocarbon materials and study their inhibitors properties/ S.D. Zeinalov, Z.R. Agayeva// 16 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Moscow, 1998. Vol. 2. The present State-of-Art and the Development of Chemical Production. Materials for Future and Non-Traditional Chemical Sources of Energy. Г. вид-тво ИОХ РАН.–1998.–С.182.
44. Пат. 2219289, Росии, МПК¹ C 23 F 11/18, № 2002108280/02, Тиазолидины и их использование для ингибирования коррозии./ Волгогр. ГТУ, Бондаренко С.В., Лябик М.Л., Москеичев СМ., Тужиков О.И – заявл. 01.04.2002; опубл. 20.12.2003. Рус.
45. Пат. 6592781, США, МПК⁷ C 23 F 11/16, C 09 K 15/06, № 10/157458 Thiazolidines and use thereof for corrosion inhibition/ Baker Hughes Inc., Alink Bernardus Antonius Maria Oude, Outlaw Benjamin T. – заявл. 29.05.2002; опубл. 15.07.2003; НПК 252/394. Англ.
46. Аришкевич А.М. Использование фосфорвмісних комплексонів как ингибиторов коррозии и солевідкладення в нейтральных средах/ А.М. Аришкевич, И.В. Васильева, И.С. Щеглова // Тезисы докладов Всес. научно-технической конференции "Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии"//– ч. III - М.–1988.–С.51.
47. Chen Wang Ингибирование процессов коррозии в циркуляционных системах водяного охлаждения/Wang Chen, Li Shuping, Song Cunyi// Gongqieshui chuli-Ind. Water Treat. Библ. 9. Кит.; рез. Англ.–2006.–26 №4.– С.37-41.

48. Luft Ki Warmetauscher aus Aluminium/ Ki Luft// Kaltefechn.–2004.– 40 №2, С.71-72.
49. Ковальчук А.П. Результат применения ингибитора накипоутворення и коррозии ОЕДФ - цинк в системе теплоснабжения Ростовской ТЕЦ-2. Ковальчук А.П.// Пром. Энерг.–2004.–№11.– С.34-35.
50. Пат. 2238915, России, МПК⁷ С 02 F 5/08, № 2003124333/15. Состав для удаления накипи/ Верховин В.В., Наманюк О.В., Большедворский А.В., Хуторянский В.А., Лифанов Э.В. – заявл. 04.08.2003; опубл. 27.10.2004. Рос.
51. Zhang Fengxian Water Treat/ Fengxian Zhang, Lixia Zang, Zhen Yan// Gongyeshui-Ind.–2003.– 23 №10.–С.64-66.
52. Захаренко О.Н. Тепломасообмен в энергетических установках/ О.Н. Захаренко, В.П. Колпашиков// Теплообмен ММФ 4 - и Минский международный форум, 22-26 мая 2000. Т.10.– Минск 2000.– С.455-463.
53. Пат. 6085905, США, МПК⁷ В 65 D 71/00, № 09/ 400931, Water - soluble containers for water cooling tower and boilers/ Cortec Corp., Miksic Boris A., Kharashan Margarita. – заявл. 22.09.1999; опубл. 11.07.2000; НПК 206/ 524.4. Англ
54. Михайловская Т.М. Ингибирование процессов солеотложения в системе водного отопления/ Т.М. Михайловская, Ю.В. Михайловская// Экотехнологии и ресурсосбережение.–2004.–№2.–С. 20-24.
55. Пат. 2163700 Россия, МПК⁶ F17 D1/00, F16 L58/00, C23 F11/00, Способ замедления коррозии углеродистой стали в системах теплоснабжения/ Брусов К.Н., Бурдин В.Ф., Котов О.К., Общество с ограниченной ответственностью «КОЛТРОНИКС»- №2000120663/06; заявл. 08.08.2000; опубл. 27.02.2001.
56. Запольский А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод/ А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Кліменко, І.М. Астрелін [та ін.]// К.: Лібра. –2000.– 552 с.
57. Балабан-Ирменин Ю.В. Применение термодинамических критериев для оценки накипеобразовательных способностей воды в сетевых

подогревателях/ Ю.В. Балабан-Ирменин, С.Е. Бессолицин, А.М. Рубашов// Теплоэнергетика.–1996.–№8.– С.67-71.

68. Потапов С. Предотвращение накипеобразования и коррозии в системах теплоснабжения при работе на жесткой недеаэрированной воде, стабилизированной композицией ККФ/ С. Потапов// (Россия, ООО «Инженерно-технологический центр ОРГХИМ», г. Казань). Водочистка. – 2005.–№6–С.39-42.

59. Максимов В.Н. Обработка воды в системах отопления и горячего водоснабжения антинакипинном СК-110/ В.Н. Максимов// Сталь. – 2001.– №5.–С.75-76.

60. Предотвращение отложений карбоната кальция в системах водяного охлаждения/ В.Б. Шуб, Т.В. Жирова, И.А. Хухрянская, В.Н. Хвалько, М.К. Кузнецова//Кокс и химия.–1990.–№7.– С.25-26.

61. Ctermann Roolerich Entwicklung and praktische untersuchungen rein organischer kuhl wasser behanollungen/ Roolerich Ctermann, Marshall Alian// Chem. lind. Techn.–1990.– 62, №3.– С.242-243.

62. Kurita Water Ind., Kowata Kenji, Limura Akira, Sato Shigeru, Usui Urara, Sakaguchi Aya. № 09/083007, заявл. 21.05.98; опубл. 19.12.2000; приор. 23.05.1997, №9-150367(Япония); НПК 422/16.Англ.

63. Method for controlling scale using synergistic phosphate blends: Пат. 6063289 США, МПК⁷ с 02 f 5/14. Albright and Wilson American Inc., Failon Brian K./ Ctabriel Robert Ct. № 09/164811; заявл. 1.10.98; опубл. 16.05.00; НПК 210/699 Англ.

64. Пат. 2168514 Россия, МПК⁶ С 07 F9/38 Способ получения ингибитора отложений минеральных солей/ И.В. Колмогорова, Н.А. Белоконова, Л.В. Корюкова, А.Ф. Белоконова; Открытое акционерное общество «Свердловэнерго», - № 20001141153/04; заявл. 06.06.2000; опубл. 10.06.2001

65. Пат. 2017746 Россия, МПК⁶ C07 C07 F9/38, C02 F5/14 Способ получения ингибитора отложений минеральных солей/ Н.В. Бикчантаева, Г.А. Шегилевич, Г.В. Алешкина, Т.Н. Колтышева, Н.В. Монахова; Научно-

исследовательский институт по нефтепромышленной химии, - № 5022682/04; заявл. 21.01.1992; опубл. 15.08.1994.

66. Пат. 2108408 Россия, МПК⁶ С 23 F11/14, Способ получения ингибитора коррозии металлов/ В.П. Томин, А.Ф. Бабилов, Н.А. Корчевин, Е.М. Колыванова, В.Г. Комаров, № 96104284/024; заявл. 04.03.1996; опубл. 10.04.1998.

67. Пат. 2186877 Россия, МПК⁶ С23 F11/167, Ингибитор коррозии стали в нейтральных водных растворах/ Бондаренко С.Н, Лябин М.П., Москвичев С.М., Тужиков О.И, Волгоградский государственный технический университет– № 2000110953/02; заявл. 28.04.2000; опубл. 10.08.2002.

68. Bernstein Hans–Friedrich Water degassing in the networks of hot water supply/ Hans–Friedrich Bernstein// Entgasur und Wasserbehandlung in Fernwärmesystement. Euroheat and power. – 2008. – 37, №6. – P.50-55.

69. Фрог Б.Н. Водоподготовка / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко// М.: МГУ. – 1996. – С.680.

70. Михайлов И.Д. Дегазация воды в системах тепло и водоснабжения/ И.Д. Михайлов// Аква – Мад.– 2008.– №5.– С.18-19.

71. Абрамов Н.Н. Водоснабжение / Н. Н. Абрамов.// М.: Стройиздат. – 1982. – С.440.

72. Медведєв Р.Б. Водно – хімічний режим і математичне моделювання другого контуру АЕС із реактором типу ВВЕР – 1000/ Р.Б. Медведєв, С.М. Мердух// Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2013.– №3.– С.132-139.

73. Герасимов В.В. Водный режим атомных электростанций/ В.В. Герасимов, А.И. Касперович, О.И. Мартынова// М.: Атомиздат.–1976.– С.110.

74. Шкроб М.С. Водоподготовка и водный режим паротурбинных электростанций/ М.С.Шкроб, Ф.Г. Прохоров// М.: Гос.энергет. изд-во.– 1951.– С.416.

75. Andries V. Reduction of dissolved oxygen in water: hydrazine and its organic substitutes / V. Andries, D.Couturier// Materials performance. – 2000.– 39, №7.– P.58-61.

76. Заявка ЕПВ. МКИ⁵ C 02 F 1/66, 5/02. Method of controlling oxygen corrosion in water treatment applications/ Therissen Peter; Denac IV. V. – №90870657.8; заявл. 03.04.99; Опубл. 16.10.2001.

77. Кассиди Т.Д. Окислительно–восстановительные полимеры/ Т.Д. Кассиди, К.А. Кун// Л.: Химия. – 1967. – С.270.

78. Muraviev D. Ion exchange. Theory and practice/ D. Muraviev, V. Gorshkov, A.Warsawsky// New York–Basel: M. Dekker. – 2000.– P.950.

79. Лебедева В.І. Pd – пористі поліпропіленові мембрани для каталітичних процесів видалення розчиненого кисню з води/ В.І. Лебедева, В.М. Грязнов, І.В. Петрова [та ін.]// Кінетика і каталіз. – 2006. – 47, №6.– С.894-899.

80. Wenxin Shi Removal of dissolved oxygen from water using a Pd – resin based catalytic reactor/ Shi Wenxin, Yu Shuili, Qiu Xiaoxia and others// Water treatment. – 2003. – 23, №12.– P.16-18.

81. Романова И.А. Одноволоконный каталитический мембранный контактор/реактор для удаления растворенного кислорода из воды/ И.А. Романова, И.В. Петрова, В.И. Лебедева [и др.]// Мембраны. Серия Критические технологии. – 2007.– № 35 – С.3-10.

82. Романова И.А. Исследование процесса удаления растворенного кислорода из воды в каталитическом мембранном контакторе-реакторе/ И.А. Романова, И.В. Петрова, В.И. Лебедева [и др.]// сборник научных трудов. научная сессия МИФИ, Москва, 2007.– № 9. – С.33-34.

83. Пат. 89778, Україна. МПК (2014.01) C02F 1/46 (2006.01) B01D 59/00. Спосіб знекиснення води/ Филипчук В.Л.; заявник і власник патенту; заявл. 23.12.2013; опубл. 25.04.2014.

84. Васильев В.В. Исследование метода удаления кислорода из воды с применением ионита, содержащего палладий в качестве катализатора/ В.В. Васильев, В.В. Солядников, В.Я. Кыштымов [и др.]// Х.: Энергосбережение и водоподготовка. – 2008. –1–С. 23-25.

85. Пат. 2339424 Россия, МПК В 01 D 19/00 (2006.01). Способ дегазации жидкости / Бункин Н.Ф.; заявитель и патентобладатель Ин-т общ. Физ. РАН. – №2007129498/15; заявл. 01.08.2007; опубл. 27.11.2008.

86. Пат. 2315646 Россия, МПК В 01 D 19/00 (2006.01). Способ дегазации жидкости и устройство для его осуществления/ Девяткин С.П.; заявитель и патентобладатель – №2006112041/04; заявл.11.04.2006; опубл. 27.01.2008.

87. Кравченко Т.А. Обескислороживание воды редокситами/ Т.А. Кравченко, А.Я. Гаталов// Воронеж: ВГУ.–1984.–С.167-183

88. А. с. 552303 СССР, МКИ³ С 02 В 1/40. Способ обезкислороживания воды/ Н.И. Николаев, А.Я. Шаталов, Т.А. Кравченко (СССР).– № 2033707/26; завл. 13.06.74; опубл. 30.03.77.

89. Кравченко Т.А. Кинетика и динамика процессов в редокситах/ Т.А. Кравченко, Н.И. Николаев// М.: Химия, 1982.– С.65–69.

90. Ергожин Е.Е. Редокситы / Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова// Алма – Ата: Наука.–1983.–С.25-28.

91. Чикина Г.А. Ионообменные методы очистки веществ/ Г.А. Чикина, О.Н. Мьякого// под ред. Воронеж: ВГУ.–1984 –С.25-28.

92. Таваркиладзе И.Н. Динамика восстановления кислорода редокситами в электрическом поле/ И.Н. Таваркиладзе, Т.А. Кравченко// Журнал физической химии.–1987.–61, №7.–С.1890-1893.

93. Пешков М.Д. Закономерности электровосстановления медьсодержащего редоксита, окисленного в водно – этиленгликолевых растворах/ М.Д. Пешков, Н.В. Соцкая, Т.А. Кравченко [и др.]// Электрохимия.–1989.–15, №5.– С. 697-699.

94. Кравченко Т.А. Окислительно – восстановительная сорбция/ Т.А. Кравченко// Вестник Воронежского государственного университета. Естественные науки. Воронеж: Воронежский госуниверситет.–1996.–2.– С.148-153.

95. Кравченко Т.А. Химическая реакция при восстановлении кислорода на электрохимически активированных редокситах/ Т.А. Кравченко,

О.В. Слепцова О.В., Н.В. Соцкая // Воронеж: Воронежский госуниверситет. – 1997.–22.–С.42-71.

96. Кравченко Т.А. Кинетика электросорбции кислорода медьсодержащими редокситами с химической и электрохимической регенерацией редокс-центров/ Т.А. Кравченко, Н.В. Соцкая, О.В. Слепцова// Журн.физич.химии.–2000.–74, №6.–С.1077-1080.

97. А.с. 836224 СССР, МКИ³ С 25 В 9/00. Устройство для обескислороживания воды / Т.А. Кравченко, Н.В. Кузнецова, А.Я. Шаталов (СССР). – № 27033406/23–26; заявл. 26.12.78; опубл.07.06.81.

98. А.с. 1270119 СССР, МКИ³ С 02Р 1/46. Способ обескислороживания воды/ Т.А. Кравченко, Л.А. Шинкевич, И.Н. Таваркиладзе, А.Я. Шаталов (СССР).– №3829480/71–26; заявл. 26.11.1984; опубл. 15.11.86.

99. Шаталов А.Я. Против кислородной коррозии/ А.Я. Шаталов, Т.А. Кравченко.// М.: Химия и жизнь.–1986–8.–С.20-21.

100. Тамазашвілі А.Т. Порівняння ефективності фосфатних інгібіторів корозії сталі у водопровідній воді/ А.Т. Тамазашвілі, Ю.І. Мазна, Л.В. Сіренко// Східно–Європейський журнал передових технологій.–2012.– 2/13(56)–С.28-31.

101. Конев Д.В. Кинетика восстановления молекулярного кислорода из воды ультрадисперсной медью в ионообменной матрице/ Д.В. Конев, Т.А. Кравченко, А.А. Калиниче [и др.]// Журнал физической химии – 2006.– № 80.– С.1486-1492.

102. Садов С.В. Сорбция молекулярного кислорода из воды и водных растворов электролитов катодно – активированным углем СКС–3/ С.В. Садов, Н.В. Соцкая, Т.А. Кравченко [и др.]// Журн. физич. химии. – 1993.–67, №4.–С.748-751.

103. Кравченко Т.А. Электровосстановление кислорода на зернистом слое медьсодержащего электрон ионообменника/ Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский, В.А. Крысанов [и др.]// Электрохимия.– 2006.–42, №11.– С.1397 -1403.

104. Кравченко Т.А. Окисление и восстановление веществ редокситами/ Т.А. Кравченко// Саровский образовательный журнал. –1997. – №12. – С.53- 58.

105. Кравченко Т.А. Знекиснення водних розчинів катоднополяризуємими мідь місткими редокситами / Т.А. Кравченко Т.А., Н.В. Соцкая, О.В. Слепцова// Журн. прикл. хімії.–2001.–74, №1.– С.32-36.

106. Базалева Н.А. Методи і засоби захисту від корозії систем рідинного охолодження радіоелектронної апаратури/ Н.А. Базалева// *автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук.* – 2008 р.– С. 21.

107. А.с. 508483 СССР, МКИ³ C02B 1/44. Способ умягчения и обесскислороживания воды/ И.В. Вольв., А.С. Моисеев, Т.И. Вехотко (СССР).– №462688 23-26; заявл. 30.12.55; опубл. 30.03.76. Бюл. №12.

108. А.с. 119484 СССР, МКИ³ C02B 1/44. Способ очистки воды/ П.В. Корыстин, И.В. Вольф, А.В. Кожевников, А.С. Моисеев, П.П. Ярош (СССР). – № 119484; заявл. 08.08.1958; опубл. 1959. Бюл. №8.

109. Пат. 72404 Україна, МПК C02F 1/70, C02F 1/42. Спосіб хімічного знекиснення води/ Салашенко І.Г.; заявник і власник патенту; опубл.15.02.2005.

110. Поржезінський Ю.Г. Нові технологічні рішення в хімічній дегазації води / Ю.Г. Поржезінський, С.І. Рибалка// Наукові праці НУХТ – 2009.–№32.–С.5-6.

111. Pat. 2217382, MKI7 C 02 F 1/20, 1/42/ Shatalov V., Nikonov V., Kudrayvcev V. Publ. Jun. 17, 2002.

112. Tamazashvili A. Evalation of the reducing ability of anion exchange resin AV–17–8 in the sulphite form / A. Tamazashvili, I. Makarenko// Chemistry & chemical technology. – 2015.– №1.– P.91-94.

113. Пат. 26988 Україна, МПК: B01J 20/30, B01J 20/20. Спосіб отримання фільтруючого матеріалу/ Трояцький М.В.; заявник і власник патенту. – №u200706648; заявл.13.06.2007; опубл. 10.10.2007, Бюл.№ 16.

114. Пат. 89903 Україна, МПК: B01J 20/20, B01J 20/30, E03B 3/00, B01D 39/16. Спосіб отримання фільтруючого матеріалу для фільтрів, що

призначенні для знекиснювання води/ Трояцький М.В., Масалітін В.М., Гомеля М.Д.; заявники і власники патенту. – №a200811234; заявл.16.09.2008; опубл. 10.03.2010, Бюл. № 5.

115. Поржезінський Ю.Г. Нова технологія хімічного знекиснення води / Ю.Г. Поржезінський// К., НУХТ.–2015–С.543.

116. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод/ Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова// М.: Химия.–1974.–280 с.

117. Герасименко Ю.С., Кулезова Н.Ф., Борискин А.В. Коррозионно-индикаторная установка УК-2// Водоснабжение и сан. техника.–1988,№11.– С.23.

118. 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.

119. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю.Ю. – М.: Химия.–1989.– 448 с.

120. Брановицкая С.В. Вычислительная математика в химии и химической технологии/ С.В. Брановицкая, Р.Б. Медведев, Ю.Я. Находько// Экотехнологии и ресурсозбережение. –1999. – 216 с.

121. Терновцев В.Е. Очистка промышленных сточных вод/ В.Е. Терновцев, В.М. Пухачев// К. Будивельник.–1986.– 120 с.

122. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней/ Г.Г. Улиг, Р.У. Ревин// Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. /Под ред. М. А. Сухотина.–Л.: Химия, 1989.–456 с.

123. Кузнецов Ю. И. О влиянии окислителя на ингибирующее действие оксиэтилидендифосфоновой кислоты / Ю.И. Кузнецов, В.А. Исаев// Защита металлов.–1991.–Т. 27, №5.–С. 753-759

124. Гомеля Н.Д. Корозійні процеси в присутності солей деяких металів/ Н.Д. Гомеля Н.Д., Г.Л. Шутько// Екотехнологии и ресурсозбережение.–1997.–№1.– С. 38-41.

125. Гомеля Н.Д. Исследование процессов коррозии стали в воде/ Н.Д.Гомеля, В.М. Радовенчик, Г.Л.Шутько// Экотехнологии и ресурсосбережение. –1996.–№1.–С. 36-41
126. 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.
127. Беличенко Ю.П. Замкнутые системы водообеспечения химических производств/ Ю.П. Беличенко// Химия.–1990. –208 с.
128. Гомеля М.Д. Оцінка відновлювальної здатності аніоніту АВ–17–8 в сульфідній формі/ М.Д. Гомеля, А.Т. Тамазашвили// Восточно-европейский журнал передових технологий.–2012.–№3/6(57).–С.27-31.
129. Михайлов И.Д. Дегазация воды в системах тепло- и водоснабжения// Аква – Мад.–2008.–№5.–С.18-19.
130. Лебедева В.І. Pd-пористі поліпропіленові мембрани для каталітичних процесів видалення розчиненого кисню з води/ В.І. Лебедева// Кінетика і каталіз.–2006.–47, №6.– С.894-899.
131. Wenxin Shi. Removal of dissolved oxygen from water using a Pd-resin based catalytic reactor// Front/ Chem/ Eng/ China.– 2009.–3(1).–P.107-111.
132. Батлова С.Г. Исследование процесса удаления растворенного кислорода из воды в каталитическом мембранном контакторе-реакторе/ С.Г. Батлов// Научная сессия МИФИ–2007. Сборник научных трудов.–2007.– 9.–С.33-34.
133. Фрог Б.Н. Водоподготовка / Б.Н. Фрог// М: МГУ.–1996.–С.680.
134. Кравченко Т.А. Обескислороживание воды редокситами/ Т.А. Кравченко// Ионнообменные методы очистки веществ. – Воронеж: ВГУ. – 1984.–С.167-183.
135. Тамазашвили А.Т Оценка эффективности редокситов в зависимости от типа катионита и способа его модификации/ А.Т. Тамазашвили, В.С. Камаев, М.Д. Гомеля // Энерготехнология и ресурсосбережение.–2011.– № 6.–С.58-62.

Дадаток А

Похибки вимірювань експериментальних величин

Таблиця А.1 – Похибки вимірювань експериментальних величин

Номер табл.(рис.)	Досліджувана величина	Одиниці вимірювання	Помилка результатів вимірювання ΔX	Відносна похибка $E_x, \%$
1	2	3	4	5
Таблиця 3.1	жорсткість	мг-екв/дм ³	0,04	3,15
Таблиця 3.2	жорсткість	мг-екв/дм ³	0,06	0,8
Таблиця 3.3	жорсткість	мг-екв/дм ³	0,06	2,0
Таблиця 3.4	жорсткість	мг-екв/дм ³	0,07	0,9
Таблиця 3.5	жорсткість	мг-екв/дм ³	0,06	1,2
Таблиця 3.6	жорсткість	мг-екв/дм ³	0,07	1,2
Таблиця 3.7	жорсткість	мг-екв/дм ³	0,04	1,4
Таблиця 3.8	жорсткість	мг-екв/дм ³	0,02	0,88
Таблиця 3.10	опір	Ом	3,75	0,26
Таблиця 3.11	опір	Ом	21,75	0,9
Таблиця 3.12	опір	Ом	5	0,46
Рисунок 3.8	опір	Ом	6	1,06
Рисунок 3.9	опір	Ом	5	0,3
Таблиця 3.13	опір	Ом	4	0,5
Таблиця 4.2	концентрація O ₂	мг/дм ³	0,11	1,2
Таблиця 4.5	концентрація O ₂	мг/дм ³	0,17	1,8
Рисунок 4.1	концентрація Fe ³⁺	мг/дм ³	3	0,8
Рисунок 4.2	концентрація O ₂	мг/дм ³	0,6	5,5
	рН	одиниць	0,02	0,1
Рисунок 4.3	концентрація Fe ²⁺	мг/дм ³	0,2	0,3
Рисунок 4.4	концентрація Fe ²⁺	мг/дм ³	0,1	0,6
Рисунок 4.5	рН	одиниць	0,03	0,3
Рисунок 4.6	концентрація Fe ²⁺	г/дм ³	0,2	2
Рисунок 4.8	концентрація SO ₃ ²⁻	г-екв/дм ³	0,01	1,2
Рисунок 4.9	концентрація O ₂	мг/дм ³	0,2	2,2
	рН	одиниць	0,02	2,9
Рисунок 4.10	жорсткість	ммоль-екв/дм ³	0,01	0,1
	рН	одиниць	0,07	1,9
Рисунок 4.11	концентрація СГ	мг/дм ³	0,7	4,2
	концентрація SO ₃ ²⁻	мг-екв/дм ³	0,01	0,6
Рисунок 4.12	рН	одиниць	0,3	3,3

Продовження табл.А.1

1	2	3	4	5
Рисунок 4.13	концентрація SO_3^{2-}	мг-екв/дм ³	0,03	0,47
	лужність	ммоль-екв/дм ³	0,04	1,6
Рисунок 4.14	концентрація SO_3^{2-}	мг-екв/дм ³	0,03	1,1
Рисунок 4.15	концентрація SO_4^{2-}	мг-екв/дм ³	0,2	2,12
Рисунок 4.16	концентрація SO_3^{2-}	г-екв/дм ³	0,03	1,3

Додаток Б

**Формульні подання графічних залежностей та достовірність
апроксимації**

Таблиця – Б.2 Формульні подання графічних залежностей та достовірність апроксимації

Рис.	Крива	Вид емпіричної формули	Величина достовірності апроксимації
1	2	3	4
3.1	1	$y = 0,0026x^4 - 0,0735x^3 + 0,6983x^2 - 0,0641x + 52,385$	$R^2 = 0,99$
	2	$y = 0,031x^3 - 0,879x^2 + 7,913x + 26,931$	$R^2 = 0,96$
	3	$y = 0,0063x^4 - 0,1663x^3 + 1,018x^2 + 3,3594x + 45,23$	$R^2 = 0,99$
	4	$y = 0,0026x^4 - 0,0153x^3 - 1,1858x^2 + 16,878x + 24,829$	$R^2 = 0,99$
	5	$y = 0,172x^3 - 0,5132x^2 + 5,5295x + 45,563$	$R^2 = 0,99$
	6	$y = 0,0035x^3 - 0,1388x^2 + 1,8124x + 91,7$	$R^2 = 0,98$
	7	$y = 0,0035x^3 - 0,1388x^2 + 1,8144x + 91,901$	$R^2 = 0,98$
3.2	1	$y = 0,001x^3 - 0,0954x^2 + 3,5924x + 45,065$	$R^2 = 0,99$
	2	$y = 0,0053x^3 - 0,3788x^2 + 0,3803x - 3,2912$	$R^2 = 0,99$
	3	$y = 0,0002x^3 - 0,0893x^2 + 4,9641x + 27,4$	$R^2 = 0,99$
	4	$y = 0,003x^4 - 0,0182x^3 + 0,2992x^2 + 1,263x + 48,257$	$R^2 = 0,99$
3.3	1	$y = 0,0478x^2 + 1,4838x - 2,7811$	$R^2 = 0,94$
	2	$y = -0,0251x^2 + 3,3191x + 5,7499$	$R^2 = 0,97$
	3	$y = 0,0005x^4 - 0,0297x^3 + 0,4804x^2 + 1,9746x + 8,112$	$R^2 = 0,99$
3.4	1	$y = 0,0148x^4 + 0,0622x^3 - 1,478x^2 + 9,0098x + 1,4269$	$R^2 = 0,99$
	2	$y = 0,025x^4 - 0,111x^3 - 0,9417x^2 + 9,6278x + 26,533$	$R^2 = 0,99$
	3	$y = 0,0562x^4 - 0,4931x^3 + 0,8979x^2 + 2,574x + 49,977$	$R^2 = 0,99$
	4	$y = 0,0125x^4 - 0,0139x^3 - 0,5208x^2 + 3,765x + 52,171$	$R^2 = 0,99$
	5	$y = 0,0521x^4 - 0,4792x^3 + 0,9604x^2 + 2,413x + 82,389$	$R^2 = 0,99$
3.5	1	$y = 0,275x^4 - 2,9093x^3 + 9,2694x^2 - 4,059x + 2,12$	$R^2 = 0,99$
	2	$y = 0,0604x^4 - 0,527x^3 - 0,813x^2 + 41,179x + 26$	$R^2 = 0,99$

Продовження табл. Б.2

1	2	3	4
	3	$y = 0,0271x^4 + 0,069x^3 - 3,0507x^2 + 16,24$	$R^2 = 0,98$
	4	$y = 0,0167x^4 - 0,2463x^3 + 0,756x^2 + 3,7693x + 82,617$	$R^2 = 0,99$
	5	$y = 0,00014x^2 - 0,013x + 99,9$	$R^2 = 0,99$
3.6	1	$y = 0,525x^4 - 5,3648x^3 + 15,586x^2 - 3,7844 + 19,173$	$R^2 = 0,98$
	2	$y = 0,0314x^4 + 1,0125x^3 - 13,469x^2 + 51,989x + 19,789$	$R^2 = 0,99$
	3	$y = 0,0521x^4 - 0,4403x^3 + 0,3938x^2 + 5,8873x + 83,251$	$R^2 = 0,99$
	4	$y = 0,00012x^2 - 0,012x + 99,9$	$R^2 = 0,99$
	5	$y = 0,2875x^4 - 2,6824x^3 + 5,8681x^2 + 8,5221x + 22,05$	$R^2 = 0,99$
	6	$y = 0,6479x^4 - 6,5838x^3 + 18,837x^2 - 2,67x + 49,6$	$R^2 = 0,98$
	7	$y = 0,3458x^4 - 3,4056x^3 + 8,9264x^2 + 0,6562x + 83,146$	$R^2 = 0,97$
	8	$y = 0,00012x^2 - 0,012x + 99,9$	$R^2 = 0,99$
3.7	1	$y = 3,9576x^4 - 23,279x^3 + 37,095x^2 - 1,5556x + 79,29$	$R^2 = 0,98$
	2	$y = -0,0012x^2 - 0,00012x + 99,9$	$R^2 = 0,99$
	3	$y = 2,0788x^4 - 13,562x^3 + 24,89x^2 - 2,2425x + 79,78$	$R^2 = 0,98$
	4	$y = -0,0012x^2 - 0,00012x + 99,9$	$R^2 = 0,99$
	5	$y = 5,1939x^4 - 23,186x^3 + 32,314x^2 - 13,573x + 0,29$	$R^2 = 0,99$
3.8	1	$y = -14 \cdot 10^{-4}x^6 + 0,011x^5 - 0,8x^4 + 0,6x^3 + 0,0001x^2 + 0,0028x + 0,3193$	$R^2 = 0,93$
	2	$y = -0,1x^4 + 0,8x^3 + 0,5x^2 + 0,0021x + 0,3188$	$R^2 = 0,99$
	3	$y = -8 \cdot 10^{-5}x^3 + 0,005x^2 + 0,0031x + 0,354$	$R^2 = 0,98$
	4	$y = -0,1x^4 - 0,7x^3 + 0,5x^2 + 0,0039x + 0,2962$	$R^2 = 0,97$
	5	$y = 0,0006x^2 + 0,0014x + 0,31$	$R^2 = 0,93$
	6	$y = -8 \cdot 10^{-9}x^3 + 0,0005x^2 + 0,0045x + 0,3509$	$R^2 = 0,93$
	7	$y = -0,11x^5 + 9 \cdot 10^{-8}x^4 - 0,006x^3 - 0,0002x^2 + 0,0095x + 0,3925$	$R^2 = 0,90$
3.9	1	$y = 0,0012x^5 + 0,5x^4 - 0,006x^3 - 0,001x^2 + 0,012x + 0,23$	$R^2 = 0,83$
	2	$y = 0,13x^6 - 11 \cdot 10^{-9}x^5 + 0,8x^4 - 0,006x^3 - 0,0002x^2 + 0,006x + 0,194$	$R^2 = 0,80$
	3	$y = 0,011x^5 + 0,8x^4 - 0,006x^3 - 0,0006x^2 + 0,0289x + 0,3663$	$R^2 = 0,82$

Продовження табл. Б.2

1	2	3	4
	4	$y = 0,9x^4 - 0,6x^3 - 0,0002x^2 + 0,0125x + 0,3994$	$R^2 = 0,83$
	5	$y = 0,13 \cdot 10^{-5}x^6 + 0,00011x^5 + 0,7x^4 - 0,5x^3 - 0,0015x^2 + 0,44x + 0,7108$	$R^2 = 0,80$
	6	$y = -0,07x^3 + 0,5x^2 + 0,0101x + 0,4358$	$R^2 = 0,93$
	7	$y = 0,9x^4 - 0,6x^3 - 0,0002x^2 + 0,0137x + 1,2275$	$R^2 = 0,93$
4.1	1	$y = 0,05x^2 + 0,0673x + 2,98$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = -0,0005x^2 + 0,6839x + 22,946$	$R^2 = 0,93$
	3	$y = -0,0003x^2 + 0,677x - 0,7714$	$R^2 = 0,97$
4.2	1	$y = 0,0006x^2 + 0,1782x - 0,6884$	$R^2 = 0,97$
	2	$y = 0,0001x^3 - 0,0072x^2 + 0,3058x + 0,1688$	$R^2 = 0,99$
	3	$y = 0,0025x^3 - 0,0657x^2 + 0,7586x - 0,1112$	$R^2 = 0,96$
	4	$y = 0,07x^6 + 0,005x^5 - 0,0016x^4 + 0,0409x^3 - 0,5208x^2 + 2,8614x + 6,0073$	$R^2 = 0,89$
4.3	1	$y = 0,0005x^6 + 0,0027x^5 - 0,0954x^4 + 1,6093x^3 - 12,98x^2 + 40,797x + 2,53$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 0,008x^6 - 0,0006x^5 - 0,0002x^4 + 0,0058x^3 - 0,0693x^2 + 0,1086$	$R^2 = 0,83$
	3	$y = 0,00025x^5 + 0,0101x^4 + 0,206x^3 - 1,799x^2 + 5,6855x + 0,1913$	$R^2 = 0,83$
4.4	1	$y = 17 \cdot 10^{-5}x^5 + 13 \cdot 10^{-7}x^4 - 0,009x^3 - 0,6x^2 + 0,0067x + 0,0866$	$R^2 = 0,80$
	2	$y = 0,13x^4 - 0,009x^3 + 0,5x^2 + 0,0228x + 1,9$	$R^2 = 0,84$
	3	$y = -16x^5 + 12x^4 - 0,9 \cdot 10^{-6}x^3 + 0,5x^2 + 0,115x + 0,1352$	$R^2 = 0,91$
	4	$y = -0,11x^3 + 0,07x^2 + 0,0004x + 0,0399$	$R^2 = 0,91$
	5	$y = 0,14x^4 - 0,001x^3 + 0,6x^2 + 0,0021x + 0,1266$	$R^2 = 0,88$
4.5	1	$y = 0,0013x^4 + 0,009x^3 - 0,6x^2 + 0,0123x + 0,5245$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 0,2x^6 + 0,0016x^5 - 0,012x^4 + 0,8x^3 - 0,5x^2 + 0,0215x + 0,103$	$R^2 = 0,98$
	3	$y = 0,013x^4 + 0,009x^3 - 0,5x^2 + 0,0204x + 0,873$	$R^2 = 0,98$
4.6	1	$y = -0,5x^2 + 0,0254x + 0,0643$	$R^2 = 0,97$
	2	$y = -0,5x^2 + 0,026x - 0,1571$	$R^2 = 0,95$
	3	$y = -0,5x^2 + 0,025x - 0,7786$	$R^2 = 0,93$
4.8	1	$y = -0,5x^2 + 0,0211x + 0,0412$	$R^2 = 0,96$
	2	$y = 0,006x^2 + 0,0067x - 0,0903$	$R^2 = 0,91$
	3	$y = 0,0053x^2 - 0,0013x + 0,0443$	$R^2 = 0,97$
4.9	1	$y = 0,0015x^2 - 0,092x + 0,8816$	$R^2 = 0,92$
	2	$y = 0,016x^2 - 0,0781x + 0,5733$	$R^2 = 0,97$
	3	$y = 0,0026x^3 - 0,0835x^2 + 1,167x + 0,9165$	$R^2 = 0,81$
4.10	1	$y = 0,1164x^3 - 1,52x^2 + 6,034x + 0,7068$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 0,0488x^3 - 0,6311x^2 + 2,5529x + 0,3327$	$R^2 = 0,90$

Продовження табл. Б.2

1	2	3	4
4.11	1	$y = 0,8x^3 + 0,5x^2 + 0,1149x + 6,7301$	$R^2 = 0,94$
	2	$y = 0,1x^4 + 0,0007x^3 - 0,007x^2 + 0,4345x + 7,8895$	$R^2 = 0,93$
	3	$y = 5 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,1525x + 23,976$	$R^2 = 0,90$
	4	$y = -0,07x^3 - 0,0005x^2 + 0,6241x + 52,806$	$R^2 = 0,91$
	5	$y = 0,8x^3 + 0,5x^2 + 0,1149x + 6,73$	$R^2 = 0,94$
	6	$y = 0,14x^5 + 10x^4 + 0,7x^3 - 0,0002x^2 + 0,0665x + 0,4056$	$R^2 = 0,91$
4.12	1	$y = 0,15x^5 - 0,11x^4 - 0,08x^3 + 0,005x^2 + 0,0073x + 7,0408$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 0,12x^4 - 0,9x^3 + 0,5x^2 + 0,0076x + 7,1161$	$R^2 = 0,90$
	3	$y = 0,012x^4 - 0,8x^3 - 5x^2 + 0,0112x + 7,2133$	$R^2 = 0,80$
	4	$y = 0,12x^4 - 0,8x^3 + 5x^2 + 0,011x + 7,18$	$R^2 = 0,90$
	5	$y = 0,15x^5 + 0,11x^4 - 0,8x^3 + 0,5x^2 + 0,0073x + 7,91$	$R^2 = 0,90$
4.13	1	$y = 0,001x^3 + 0,6x^2 + 0,0011x + 0,0573$	$R^2 = 0,90$
	2	$y = 7 \cdot 10^{-4}x^2 + 0,0013x + 0,3085$	$R^2 = 0,88$
	3	$y = 0,9x^3 + 0,6 \cdot 10^{-4}x^2 + 0,0052x + 0,3503$	$R^2 = 0,88$
	4	$y = 0,14x^5 - 0,011x^4 + 0,7x^3 - 0,001x^2 + 0,0429x + 0,4021$	$R^2 = 0,80$
4.14	1	$y = 0,7 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,007x + 0,0996$	$R^2 = 0,87$
	2	$y = 0,0015x^5 + 0,11x^4 - 0,008x^3 + 0,005x^2 + 0,0119x + 0,0546$	$R^2 = 0,93$
	3	$y = 0,012x^4 - 0,8x^3 + 0,05x^2 + 0,0434x + 0,2813$	$R^2 = 0,81$
4.15	1	$y = 0,06x^2 + 0,0009x + 0,1813$	$R^2 = 0,96$
	2	$y = 0,07x^2 + 0,008x + 0,2787$	$R^2 = 0,96$
	3	$y = 0,007x^2 + 0,002x + 0,2183$	$R^2 = 0,96$
	4	$y = 0,06x^2 + 0,0003x - 0,1287$	$R^2 = 0,96$
	5	$y = 0,0007x^2 + 0,0013x + 0,9216$	$R^2 = 0,84$
4.16	1	$y = 0,5x^2 + 0,0082x - 0,0151$	$R^2 = 0,99$
	2	$y = 0,5x^2 + 0,0182x + 0,0103$	$R^2 = 0,99$
	3	$y = 0,7x^3 - 0,0003x^2 + 0,0466x + 0,0157$	$R^2 = 0,99$
	4	$y = 0,5x^2 + 0,0135x + 0,0754$	$R^2 = 0,95$
	5	$y = 0,5x^2 + 0,0049x - 15$	$R^2 = 0,99$
	6	$y = 9x^4 - 0,06x^3 - 0,004x^2 + 0,0528x - 0,0029$	$R^2 = 0,99$

Додаток В

**Акт дослідно-промислових випробувань;
Акт випуску та випробувань дослідної партії
інгібітору солевідкладень**