

УДК 628.3

Джарбинадзе Павел Викторович,
магистрант, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: Pavilik42195@yandex.ru

Раскулова Татьяна Валентиновна,
д.х.н., зав. кафедрой «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: raskulova@list.ru

ПОДБОР СИСТЕМЫ РЕАГЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Dzharbinadze P.V., Raskulova T.V.

SELECTION OF A REAGENT TREATMENT SYSTEM FOR RECYCLED WATER INDUSTRIAL PRODUCTIONS

Аннотация. Проанализированы способы решения проблемы снижения эффективности работы теплообменного оборудования промышленных площадок за счет увеличения содержания в ее составе механических примесей. Проведен подбор химических реагентов для снижения содержания механических примесей в оборотной воде предприятий, дана оценка их эффективности.

Ключевые слова: оборотная вода, биоцидные препараты, полигексаметиленгуанидин гидрохлорид.

Abstract. Methods for solving the problem of reducing the efficiency of heat exchange equipment at industrial sites by increasing the content of mechanical impurities in its composition are analyzed. A selection of chemical reagents was carried out to reduce the content of mechanical impurities in the circulating water of enterprises, and their effectiveness was assessed.

Keywords: recycled water, biocidal preparations, polyhexamethylene guanidine hydrochloride.

Работа любой промышленной площадки независимо от профиля производства не может быть организована без соответствующей системы водоснабжения и водоотведения. С ростом объемов промышленного производства повышается и потребление водных ресурсов, необходимых для стабильной и безопасной работы установок.

Основной источник водоснабжения промышленных площадок – оборотная и добавочная вода [1]. Важным показателем качества оборотной и добавочной воды является концентрация взвешенных веществ. Они способны формировать в теплообменниках слой отложений, снижая, таким образом, коэффициент теплопередачи, ухудшая работу оборудования и увеличивая затраты на его очистку. Также возрастают энергетические затраты циркуляционных насосных станций на преодоление дополнительных гидравлических сопротивлений в охлаждающих контурах.

Источником загрязнения оборотной воды взвешенными веществами являются неосветлённые воды поверхности водоёмов, вторичные продукты деструкции коррозионных и карбонатных отложений, биологиче-

ских обрастаний, а также пыль минерального и органического происхождения, проникающая в охладители из атмосферного воздуха.

Взвешенные вещества, например, такие, как ил и песок, осаждаются в пазах холодильников, забивают трубную систему теплообменников, отлагаются на отдельных участках коммуникаций, а мелкодисперсные включения, входящие в состав карбонатных и сульфатных отложений, входящие в состав карбонатных и сульфатных отложений, вызывают повышение их прочностных характеристик [2]. Накопление взвешенных веществ в холодильниках, теплообменниках и коммуникациях наблюдается также при развитии биологических обрастаний, которые аккумулируют механические примеси, находящиеся в оборотной воде. В закрытых теплообменных аппаратах и коммуникациях в биоценозах обрастаний входят слизеобразующие и нитчатые формы, а также серо- и железобактерии [3].

Исходя из вышеперечисленного, вся подпиточная и оборотная вода, применяемая на промышленных площадках, должна отвечать показателям, качества, приведённым в таблице 1.

Многолетняя практика работы показывает, что при вскрытии теплообменного оборудования для чистки в период капитального ремонта наблюдается наличие большого количества примесей и отложений, что в свою очередь негативно влияет на работу теплообменного оборудования и, как следствие, снижает технологические показатели.

Таблица 1 – Основные требования к качеству подпиточной и оборотной воды

	Показатель	Ед-цы измерения	Норма	
			подпиточная вода	оборотная вода
	Нефтепродукты	мг/дм ³	1,5	5,0
	Взвешенные вещества,	мг/дм ³	15,0	25,0
	Сульфаты, не более	мг/дм ³	130,0	500,0
	Хлориды, не более	мг/дм ³	50,0	300,0
	Общее содержание солей	мг/дм ³	500,0	2000,0
	pH		7,0 – 8,5	7,0 – 8,5

Максимальное количество механических загрязнений содержится в оборотной воде в весенне-летний период (рис. 1).

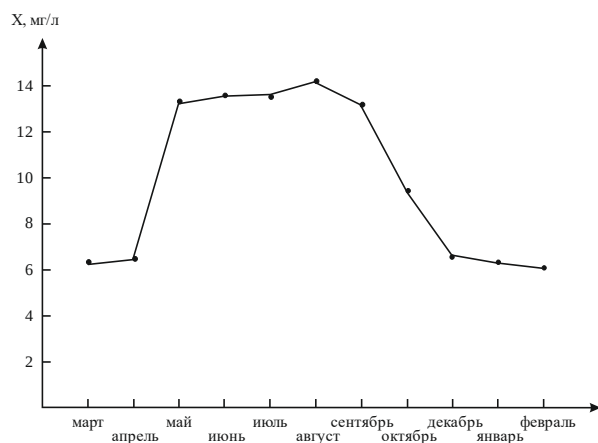


Рисунок 1 – Зависимость содержания механических примесей в оборотной воде АО «Ангарский завод полимеров» от времени года

Цель данной работы заключается в определении содержания механических примесей и разработке методов их снижения в

оборотной воде промышленной площадки АО «Ангарский завод полимеров» (АЗП).

Многочисленные исследования [4], а также тот факт, что максимальное количество взвешенных веществ наблюдается в весенне-летний период, может говорить о том, что содержащиеся в оборотной воде АО «АЗП» взвешенные вещества имеют биологическую природу. Большая часть природных водных объектов в настоящее время находится под повышенной биогенной нагрузкой, что связано с ухудшением качества воды в них. Снижение качества воды природных объектов связано с чрезмерным поступлением так называемых биогенных веществ (азота, фосфора, серы, углерода и др.) и плохим качеством их санитарной охраны [5]. По данным лабораторий мониторинга водных объектов, например, института экологии Волжского бассейна Российской академии наук (ИЭВБ РАН), Иркутского лимнологического института Сибирского отделения Российской академии наук (ЛИН СО РАН), количество водорослей в водных объектах напрямую зависит от количества нитратов и фосфатов в воде [6].

В природных водоемах могут развиваться следующие гидробионты: бактерии, водоросли, простейшие и грибы. Основную массу биологических обрастаний технологического оборудования формируют бактерии.

Основными бактериальными культурами, формирующими биологические обрастания оборудования, являются зооглейные бактерии, нитчатые бактерии, при повышенном содержании железа в воде – железобактерии. Формирование органических осадков в трубопроводах способствует развитию бактерий и других гидробионтов [7]. Это приводит к постепенному увеличению скорости накопления биообрастаний.

Наличие биологических обрастаний на внутренних поверхностях оборудования приводит не только к ухудшению процессов теплопередачи, но и к коррозии аппаратов и трубопроводов. Развитие коррозии в системах водяного охлаждения связано с присутствием бактерий трех основных видов:

- сульфатовосстанавливающие бактерии;
- кислотообразующие бактерии;
- слизиобразующие бактерии.

Сульфатовосстанавливающие или тионовые бактерии могут существовать при температуре до 80 °С и значениях pH среды

до 5-9 [8]. Эти бактерии восстанавливают сульфат-ионы до сульфид-ионов с образованием сероводорода и сульфидов металлов.

Кислотообразующие бактерии вызывают образование отложений на металлических поверхностях за счет окисления соединений двухвалентного железа (Fe^{2+}) до соединений трехвалентного железа (Fe^{3+}).

Слизеобразующие бактерии, преимущественно, относятся к аэробным микроорганизмам, то есть они могут развиваться в кислородсодержащих средах. Однако некоторые формы слизеобразующих бактерий способны существовать в среде с низким содержанием кислорода. В замкнутых водопроводных системах обычно поддерживается низкая концентрация кислорода, поэтому повышенное слизеобразование для таких систем не характерно.

Коррозия оборудования также может быть связана с деятельностью нитрифицирующих бактерий, которые обладают способностью окислять аммиак (NH_3) до образования нитратов (NO_3^-). Это приводит к образованию азотной кислоты и понижению pH вплоть до значений 3-5.

Кроме бактерий в составе биообрастаний теплообменных аппаратов и трубопроводов обнаружены простейшие, грибы, черви, коловратки [9].

Процесс обрастания сопровождается развитием большого количества водорослей, что связано с наличием в составе воды питательных элементов, в первую очередь, азота и фосфора. Они могут содержаться в воде природных водоемов, либо вноситься в систему искусственно в качестве реагентов для обработки воды (например, реагенты на основе ортофосфатов для борьбы с коррозией оборудования). Водоросли образуют плотные волокнистые пленки, которые забивают аппараты и трубопроводы и создают благоприятные условия для развития анаэробных бактерий [9].

Представителями грибковых микроорганизмов являются дрожжи и плесени. Наиболее часто грибковые микроорганизмы встречаются на деревянных конструкциях, например, градирен, либо они могут развиваться в составе бактериальной массы и водорослей.

В результате разрастания вышеперечисленных микроорганизмов на поверхностях промышленного оборудования формируются илистые осадки, механическое уда-

ление которых чрезвычайно затруднено. В качестве примера на рис. 2 показана фильтрующая сетка, установленная на трубопроводе подачи оборотной воды на производстве полистирола промышленной площадки АО «АЗП».

На сегодняшний день для борьбы с биологическими обрастаниями предложены физические и химические методы. Физические заключаются в использовании ультразвуковой, термической, УФ или радиационной обработке воды.

Химические методы представляют собой, в основном, окисление различными реагентами: хлором, бромом, озоном, перекисью водорода и т.д.



Рисунок 2 – Фильтрующая сетка на трубопроводе подачи оборотной воды на производстве полистирола промышленной площадки АО «Ангарский завод полимеров»

Физические методы, в целом, можно считать достаточно эффективными, но они требуют сложного оборудования и характеризуются высокой стоимостью в условиях промышленного производства. Химические методы обработки оборотной воды предприятий кажутся более перспективными.

Наиболее эффективным из всех известных в настоящее время окислителей является озон. Основными недостатками его применения являются высокая токсичность (содержание в воздухе промышленных помещений не должно превышать $0,1 \text{ г/м}^3$ [10]), пожаро- и взрывоопасность и высокая стоимость [11].

Известно, что для обеззараживания воды могут также применяться соли тяжелых металлов, например: медный купорос, соли серебра [12]. Однако ионы меди вместе с ионами железа (стальные трубопроводы) способны образовывать гальваническую пару, что приводит к возникновению гальвани-

ческой коррозии трубопроводов, которую практически невозможно остановить. Использование ионов серебра неприемлемо для обработки промышленной оборотной воды в силу высокой стоимости требуемых для этого реагентов.

Одним из современных и высокоэффективных методов борьбы с биообрастаниями является использование биоцидных препаратов. Микробиологическое действие большинства биоцидов проявляется за счет разрушения клеточных оболочек микроорганизмов с нарушением их проницаемости [12]. Биоциды обладают широким спектром действия и активным в отношении бактерий, грибов, водорослей, простейших, которые могут находиться в оборотной воде предприятий.

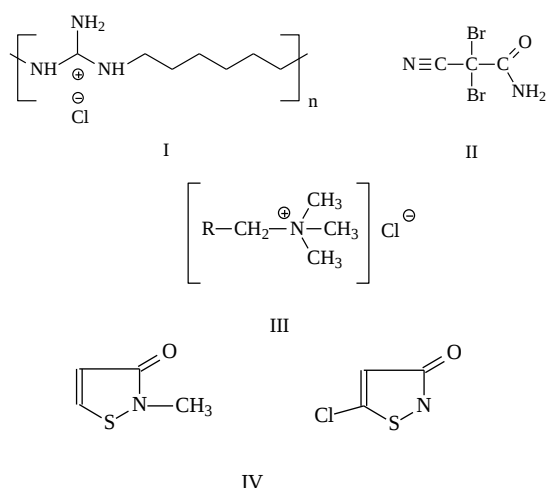


Рисунок 3 – Строение биоцидов

Наиболее перспективным является применение эффективных биоразлагаемых биоцидных препаратов. Применение таких биоцидов позволяет регулировать численность микроорганизмов в оборотной воде и не оказывает воздействия на процессы дальнейшей переработки воды перед сбросом в природный источник. Как правило, на практике применяются несколько биоцидов на основе различных действующих веществ (рис. 3): полигексаметиленгуанидина гидро-

хлорид (ПГХ – I), дибромнитрилпропионамида (II), четвертичных аммониевых солей (III), изотиазолинов (IV).

Для обработки промышленной оборотной воды (ОВ) АО «АЗП» был выбран ПГХ (I). Также был испытан новый реагент (рис. 4), полученный сотрудниками лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН, г. Улан-Удэ). Он представляет собой линейный сополимер октаметилендиамина и гексаметилендиамина (с соотношением реагентов 1:1) с гуанидингидрохлоридом (СПГХ):

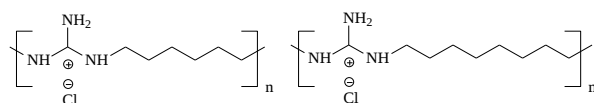


Рисунок 4 – Строение сополимера октаметилендиамина и гексаметилендиамина с гуанидингидрохлоридом

В ходе исследований были определены:

- общее микробное число (ОМЧ);
- количество дрожжевых и грибковых организмов;
- количество сульфатвосстанавливающих бактерий (СРВ);
- количество слизеобразующих бактерий.

Для определения микробиологических показателей применяли биологические тест-системы (биотесты или дипслайды). Работа с дипслайдами предполагает помещение их в анализируемую среду и дальнейшую оценку биологических разрастаний по прилагаемым стандартным шкалам. Время выдерживания изменялось от 96 часов до 168 часов (от 4 до 7 суток, согласно методике эксперимента). Дозировка биоцидов при обработке составляла 20 мг/л. Результаты определения микробиологических показателей оборотной воды промышленной площадки АО «АЗП» приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты определения микробиологических показателей

Значение показателя	Наименование образца		
	ОВ	ПГХ	СПГХ
ОМЧ (КОЕ/мл)	умеренное (10^4)	отсутствие	отсутствие
Приблизительная популяция грибов КОЕ/мл)	Умеренный (10^2)	Отсутствие	Отсутствие

Приблизительная популяция дрожжей (КОЕ/мл)	Высокий (10^5)	Отсутствие	Отсутствие
Приблизительная популяция слизиобразующих бактерий (КОЕ/мл)	Низкий (10^2)	Низкий (10^2)	Низкий (10^2)
Приблизительная популяция СРБ (КОЕ/мл)	Высокий (10^5)	Умеренный (10^4)	Низкий (10^2)

Активность биоцидов в отношении ОМЧ сопоставима, при этом ОМЧ исходной оборотной воды без добавления реагентов составило 10^4 КОЕ/мл.

Активность биоцидов в отношении грибов и дрожжей также сопоставима, при этом популяция грибов и дрожжей исходной оборотной воды без добавления реагентов составило 10^2 и 10^5 КОЕ/мл, соответственно.

Содержание слизиобразующих бактерий в оборотной воде АО «АЗП» является достаточно низким. Активность биоцидов в отношении слизиобразующих бактерий также примерно одинакова и по используемой шкале не отличается от значений, полученных для оборотной воды без добавления биоцидов. Однако минимальный объем осадка, характеризующего разрастание бактерий, характерен для нового биодиса СПГХ.

В исходной оборотной воде без добавления реагентов наблюдается высокий уровень агрессивности, составляющий 10^5 КОЕ/мл. При добавлении промышленного реагента преобладают аэробные и анаэробные СРБ, с приблизительной популяцией 10^4 КОЕ/мл. Лучшее всего показал себя новый биоцидный агент (СПГХ) с низким уровнем агрессивности, равным 10^2 КОЕ/мл.

Так как именно сульфатредуцирующие бактерии, в первую очередь, провоцируют биологическое обрастание оборудования, новый реагент СПГХ, является более предпочтительным для обработки оборотной воды АО «АЗП».

Дополнительным достоинством биоцидных препаратов является эффект пролонгированного действия, который заключается в длительном сохранении защитного эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические указания. Организация стабилизационной обработки оборотной воды в обществах группы бизнес-блока «Нефтегазохимия» ПАО «НК» РОСНЕФТЬ. – Москва, 2008. – 40 с.

2. Котова М.Н., Федотова И.В. Особенности водоснабжения промышленных предприятий // В Сборнике научных трудов Международной научно-практической конференции «Модернизация и инновации в инженерном образовании и на производстве» (Казань, 2017). – 2017. – 416 с.

3. Колесникова К.В., Якубович Е.А. Основы водоснабжения и водоотведения промышленных предприятий. Учебное пособие. – М.: Юрайт, 2016. – 546 с.

4. Алексеев Л.С. Контроль качества воды: Учебник. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ИНФРА-М, 2004. – 154 с.

5. Гусева А.А. Оптимизация работы системы оборотного водоснабжения на предприятиях энергетического комплекса (на примере Сызранской ТЭЦ): магистерская

диссертация / Тольяттинский государственный университет. – г. Тольятти, 2016. – 85 с.

6. Селезнева А.В., Селезнев В.А. Проблемы восстановления экологического состояния водных объектов Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление // Научный электронный журнал «Принципы экологии». – 2010. – № 2. – С. 28–44.

7. Тульчинская В.П. Химическая деятельность микроорганизмов. – М.: Наука, 1975. – 50 с.

8. Книга НАЛКО о воде: Практическое руководство по воде компании Nalco. 2-е изд. с англ. Ред.: Ф.Н. Кермер и др. (Nalco Chemical Company). – Нью-Йорк и др.: Изд-во «McGraw – Hill Book Company», 1989. – 1117 с.

9. Микробиология воды: учебное пособие / Н.Г. Наливайко. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2006. – 139 с.

10. Эксплуатация систем водоснабжения, канализации и газоснабжения: Справочник / Под ред. В.Д. Дмитриева, Б.Г. Мишу-